



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2019



Modalidade A | 16 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2019

Gabarito rápido — Parte I

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

Como este gabarito foi conferido

O material oficial disponível para a OBQ 2019 é o *gabarito comentado da Modalidade B*. As duas modalidades compartilham a maior parte do caderno — as mesmas questões aparecem nas duas provas, com as **alternativas em ordem diferente**. Onde a questão é comum, a resposta oficial foi transposta para a letra correspondente na Modalidade A:

Questão	Resposta	Origem	Observação
1	a	oficial (B)	alternativas idênticas
2	c	oficial (B)	alternativas idênticas
3	a	<i>resolvida aqui</i>	questão exclusiva da Modalidade A
4	e	oficial (B)	mesma letra nas duas provas
5	d	oficial (B)	em B a mesma resposta é a letra (b)
6	c	<i>resolvida aqui</i>	questão exclusiva da Modalidade A
7	c	<i>resolvida aqui</i>	questão exclusiva da Modalidade A
8	d	oficial (B)	alternativas idênticas
9	—	ANULADA	análise completa na questão
10	b	oficial (B)	alternativas idênticas

Na Parte II, as Questões 11, 12, 14 e 16 são comuns às duas modalidades e foram confrontadas com a resolução oficial; as Questões 13 e 15 são exclusivas da Modalidade A e estão resolvidas integralmente aqui.

Duas questões anuladas

A prova da Modalidade A traz duas questões marcadas como anuladas no próprio caderno: a **Questão 9** (Parte I) e a **Questão 11** (Parte II). Ambas estão resolvidas neste documento — a anulação não retira o valor didático do conteúdo, e em cada caso a razão provável da anulação está discutida.

Convenções adotadas

Massas molares (em g mol^{-1}): H=1,0; C=12,0; N=14,0; O=16,0; Na=23,0; Mg=24,3; Cl=35,5; Cu=63,5; Pb=207,2; Bi=209,0. $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$; $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$.

Parte I

Questões de Múltipla Escolha

Texto-base — Questões 1 e 2

Em janeiro de 2019 rompeu-se a barragem de Brumadinho-MG. Vazaram cerca de 12 milhões de metros cúbicos de rejeitos da extração de ferro. As impurezas do minério são majoritariamente silicatos (areia e argilas), mas contêm também compostos de Al, Cd, Cu, Hg, Mn e Pb. Na

lama que chegou ao Rio Paraopeba detectou-se concentração de chumbo total cerca de **vinte vezes maior** que a permitida para descarte de efluentes.

Informações complementares:

- Capacidade total da Barragem de Três Marias: 20 bilhões de m³ de água;
- Volume de água da Barragem de Três Marias: 60 % da capacidade total;
- A concentração de chumbo em Três Marias equivale ao limite característico de água doce.

Legislação	Padrão referente	Limite / mg L ⁻¹
Resolução n. 357/2005 — CONAMA	Águas doces	0,033
Resolução n. 430/2011 — CONAMA	Lançamento de efluentes	0,50
Portaria n. 05/2017 — MS	Potabilidade	0,01

Questão 1

Analise os itens a seguir:

- Compostos de metais pesados como alumínio e silício representam grandes riscos ao meio ambiente e ao próprio homem quando ingeridos ou em contato com a pele.
- Concentrações significativas de alguns minérios que contêm mercúrio e chumbo, além dos seus respectivos íons solúveis, em fontes aquáticas utilizadas para o consumo humano, estão entre os principais problemas ambientais do desastre de Brumadinho.
- O minério de ferro pode ser separado da areia por flotação devido a sua maior densidade.
- Uma água com concentração de chumbo de $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ é classificada como potável.

Estão CORRETOS apenas os itens:

- II e III
- II, III e IV
- I, II, III e IV
- III e IV
- II e IV

Resolução comentada

Item I — Falso

O erro está na classificação. **Metal pesado** designa, na acepção ambiental corrente, elementos metálicos de densidade elevada ($\gtrsim 5 \text{ g cm}^{-3}$) e toxicidade acumulativa: Hg, Pb, Cd, Cr, As.

Elemento	Densidade / g cm^{-3}	Classificação
Al	2,70	metal <i>leve</i>
Si	2,33	semimetal — nem sequer é metal
Pb	11,3	metal pesado
Hg	13,5	metal pesado
Cd	8,65	metal pesado

O silício é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre e forma justamente os silicatos que compõem a areia — inertes e não tóxicos por ingestão. Chamar Al e Si de “metais pesados” é incorreto.

Item II — Verdadeiro

O texto-base afirma explicitamente que a lama contém compostos de Hg e Pb, e que a concentração de chumbo estava vinte vezes acima do permitido para efluentes. O agravante químico: além dos minérios (pouco solúveis), há os **íons solúveis** correspondentes, que são a forma biodisponível — a que efetivamente atravessa membranas e se acumula em tecidos.

Item III — Aceito como verdadeiro (com ressalva)

A separação do minério de ferro da areia é de fato possível pela grande diferença de densidade:

$$d(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ hematita}) \approx 5,3 \text{ g cm}^{-3} \quad \text{contra} \quad d(\text{SiO}_2, \text{ quartzo}) \approx 2,65 \text{ g cm}^{-3}$$

Uma razão de praticamente 2:1, que sustenta os processos de concentração gravítica (jigues, espirais, meio denso).

A imprecisão do item III

Rigorosamente, **flotação** e **separação por densidade** são processos distintos. A flotação em espuma separa partículas pelo caráter *hidrofóbico* da superfície: um coletor adsorve seletivamente em um dos minerais, que adere às bolhas de ar e sobe, enquanto o outro afunda. É um critério de *química de superfície*, não de densidade — tanto que na flotação reversa do minério de ferro é a *silica* (menos densa) que sobe com a espuma, e não a mais densa.

Ainda assim o item III precisa ser lido como verdadeiro: se fosse falso, a resposta correta seria “apenas II”, que não figura entre as alternativas. O gabarito oficial confirma a leitura.

Item IV — Falso

Este item exige cálculo. Convertendo a concentração para a unidade da tabela:

$$1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \times 207,2 \text{ g mol}^{-1} = 3,32 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1} = \mathbf{0,0332 \text{ mg L}^{-1}}$$

Comparando com os três padrões:

Padrão	Limite / mg L^{-1}	Situação
Potabilidade (MS)	0,01	$0,0332 > 0,01$ — reprovado
Águas doces (CONAMA)	0,033	no limite
Efluentes (CONAMA)	0,50	aprovado

A água atende ao padrão de *água doce*, mas excede em mais de **três vezes** o limite de *potabilidade*. A armadilha do item é exatamente essa: o valor foi escolhido para coincidir com 0,033, e quem parar no primeiro padrão que conferir marca “potável” por engano.

Conclusão

Corretos: **II e III**.

Resposta

Alternativa (a) II e III

Questão 2

Qual seria a concentração de chumbo na Barragem de Três Marias caso vinte por cento da lama da Barragem de Brumadinho fosse despejada na mesma? Considere uma adição instantânea da lama, com completa homogeneização.

- a) $0,035 \text{ g L}^{-1}$
- b) $0,043 \text{ mg L}^{-1}$
- c) $0,035 \text{ mg L}^{-1}$
- d) $0,043 \text{ g L}^{-1}$
- e) $2,000 \text{ mg L}^{-1}$

Resolução comentada

A estratégia. Trata-se de uma diluição por mistura: some as *massas* de chumbo dos dois corpos d'água e divida pelo *volume* total. O trabalho está em extrair cada número do texto-base.

Passo 1 — o volume de água de Três Marias

$$V_{\text{TM}} = 0,60 \times 20 \times 10^9 \text{ m}^3 = 12 \times 10^9 \text{ m}^3 = 12 \times 10^{12} \text{ L}$$

(lembrando que $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$)

Passo 2 — a concentração de chumbo em Três Marias

O texto diz que ela “é equivalente à concentração limite característica de água doce”. Na tabela, água doce (CONAMA 357):

$$C_{\text{TM}} = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$$

Passo 3 — o volume de lama despejado

Vinte por cento dos 12 milhões de m^3 de rejeitos de Brumadinho:

$$V_{\text{lama}} = 0,20 \times 12 \times 10^6 \text{ m}^3 = 2,4 \times 10^6 \text{ m}^3 = 2,4 \times 10^9 \text{ L}$$

Passo 4 — a concentração de chumbo na lama

O texto informa: “cerca de **vinte vezes maior** que a concentração permitida para o **descarte de efluentes**”. Na tabela, efluentes (CONAMA 430) = $0,50 \text{ mg L}^{-1}$:

$$C_{\text{lama}} = 20 \times 0,50 \text{ mg L}^{-1} = 10 \text{ mg L}^{-1}$$

Passo 5 — massas de chumbo

$$m_{\text{TM}} = (12 \times 10^{12} \text{ L})(0,033 \text{ mg L}^{-1}) = 3,96 \times 10^{11} \text{ mg}$$

$$m_{\text{lama}} = (2,4 \times 10^9 \text{ L})(10 \text{ mg L}^{-1}) = 2,4 \times 10^{10} \text{ mg}$$

$$m_{\text{total}} = 3,96 \times 10^{11} + 0,24 \times 10^{11} = 4,20 \times 10^{11} \text{ mg}$$

Passo 6 — volume final e concentração

$$V_{\text{total}} = 12 \times 10^{12} + 2,4 \times 10^9 = 12,0024 \times 10^{12} \text{ L}$$

Note que a lama representa apenas 0,02 % do volume da barragem — o volume final é, para efeitos práticos, o mesmo.

$$C = \frac{m_{\text{total}}}{V_{\text{total}}} = \frac{4,20 \times 10^{11} \text{ mg}}{12,0024 \times 10^{12} \text{ L}}$$

$$C = 0,035 \text{ mg L}^{-1}$$

Duas leituras que a questão testa

O aumento é pequeno em termos absolutos ($0,033 \rightarrow 0,035 \text{ mg L}^{-1}$) porque o volume da barragem é cinco mil vezes maior que o da lama despejada. Ainda assim, a água resultante fica **acima** do limite de água doce (0,033) e três vezes e meia acima do de potabilidade (0,01).

As alternativas (a) e (d) repetem os mesmos Algarismos em g L^{-1} : são a armadilha de unidade, mil vezes maiores. Quem esquecer de converter m^3 para litros de forma consistente, ou trocar o padrão de efluentes pelo de potabilidade, cai nelas.

Resposta

Alternativa (c) $0,035 \text{ mg L}^{-1}$

Questão 3

Os níveis de irradiância ultravioleta efetiva (IUV) indicam o risco de exposição ao Sol para pessoas de pele do Tipo II. O tempo de exposição segura (TES) corresponde ao tempo de exposição aos raios solares sem que ocorram queimaduras de pele:

Risco de exposição	IUV	TES (em minutos)
Baixo	0 a 2	Máximo 60
Médio	3 a 5	30 a 60
Alto	6 a 8	20 a 30
Extremo	Acima de 8	Máximo 20

O Fator de Proteção Solar (FPS) é calculado pela razão entre o tempo de exposição mínima para produção de vermelhidão na pele *protegida* (TPP) e o tempo de exposição mínima para produção de vermelhidão na pele *desprotegida* (TPD). Assim, o FPS mínimo que uma pessoa

de pele Tipo II necessita para evitar queimaduras ao se expor ao Sol, considerando para o TPP o intervalo das 12:00 às 14:00 horas, num dia em que a irradiância efetiva é maior que 8, é:

- a) 6
- b) 4
- c) 8
- d) 10
- e) 20

Resolução comentada

A definição. O FPS diz por qual fator o creme multiplica o tempo que a pele suporta o Sol antes de avermelhar:

$$\text{FPS} = \frac{\text{TPP}}{\text{TPD}} = \frac{\text{tempo tolerado com proteção}}{\text{tempo tolerado sem proteção}}$$

Passo 1 — o TPD, lido na tabela

O enunciado fixa $\text{IUV} > 8$. Na tabela, isso é “Acima de 8” — faixa de risco **Extremo**, cujo tempo de exposição segura é de no máximo 20 minutos:

$$\text{TPD} = 20 \text{ min}$$

Esse é o tempo que a pele Tipo II tolera *sem* proteção.

Passo 2 — o TPP, lido no enunciado

A pessoa quer permanecer exposta das 12:00 às 14:00:

$$\text{TPP} = 2 \text{ h} = 120 \text{ min}$$

Passo 3 — a razão

$$\text{FPS} = \frac{120 \text{ min}}{20 \text{ min}}$$

$$\boxed{\text{FPS} = 6}$$

Por que “mínimo”?

Um FPS 6 é exatamente suficiente: estende os 20 minutos para 120, cobrindo o intervalo pedido sem folga. Qualquer valor menor deixaria a pessoa exposta além do limite; qualquer valor maior seria mais seguro, mas não é o *mínimo* pedido. Daí (a) e não (c), (d) ou (e).

A alternativa (e), 20, é o distrator mais tentador: repete o número do TES sem fazer a divisão.

Nota exclusiva da Modalidade A

Esta questão não aparece no caderno da Modalidade B — a resolução acima é integralmente nossa, e não há gabarito oficial com que confrontá-la. Ainda assim, o cálculo é direto e não deixa margem: apenas a alternativa (a) satisfaz a definição de FPS com os dados fornecidos.

Resposta

Alternativa (a) FPS = 6

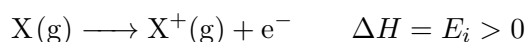
Questão 4

A ONU proclamou 2019 como o Ano Internacional da Tabela Periódica, pelos 150 anos da proposição desta tabela por Dmitri Mendeleev. Uma das propriedades periódicas é a energia de ionização. Quais são os quatro fatores que afetam os valores obtidos da energia de ionização para um determinado elemento?

- a) Número de Elétrons, Raio Covalente, Grupo, Eletronegatividade;
- b) Período, Número Atômico, Raio Covalente, Número de níveis;
- c) Carga Nuclear, Número Atômico, Grupo, Afinidade eletrônica;
- d) Carga Eletrônica, Período, Subnível, Estado Físico;
- e) Carga Nuclear, Efeito de Blindagem, Raio Atômico, Subnível.

Resolução comentada

O que é energia de ionização. É a energia mínima para arrancar o elétron mais fracamente ligado de um átomo gasoso e isolado:



Como se trata de vencer a atração eletrostática núcleo-elétron, os fatores relevantes são exatamente aqueles que determinam a intensidade dessa atração — e nenhum outro.

| Os quatro fatores

- Carga nuclear (Z).** Quanto mais prótons, mais forte a atração sobre cada elétron. Aumenta E_i .
- Efeito de blindagem.** Os elétrons das camadas internas repelem o elétron de valência e “escondem” parte da carga nuclear. O que o elétron de valência realmente sente é a **carga nuclear efetiva**:

$$Z_{\text{ef}} = Z - S$$

onde S é a constante de blindagem. Mais blindagem, menor E_i .

- Raio atômico.** A energia potencial eletrostática varia com $1/r$:

$$E \propto -\frac{Z_{\text{ef}} e^2}{r}$$

Quanto mais distante o elétron, mais fraca a ligação e menor E_i . É por isso que a energia de ionização *cai* descendo um grupo.

4. **Subnível (tipo de orbital).** Um elétron s tem densidade de probabilidade apreciável junto ao núcleo (penetração) e é mais difícil de remover que um p da mesma camada. Além disso, o preenchimento do subnível importa: subníveis semipreenchidos (p^3) e completos (p^6 , s^2) têm estabilidade extra.

As anomalias que o quarto fator explica

A energia de ionização não cresce monotonicamente ao longo de um período. Dois degraus para baixo são clássicos:

$$E_i(\text{Be}) > E_i(\text{B}) \qquad E_i(\text{N}) > E_i(\text{O})$$

No primeiro caso, o B perde um elétron $2p$ (menos penetrante) enquanto o Be perderia um $2s$ completo. No segundo, o O perde um elétron de um orbital $2p$ já emparelhado — a repulsão entre os dois facilita a remoção — ao passo que o N tem $2p^3$ semipreenchido, arranjo estável.

Por que as demais alternativas falham

- **Grupo, Período, Número Atômico** são *coordenadas* na tabela, não causas físicas. Descrevem onde o elemento está; não explicam por que a energia é aquela.
- **Raio covalente** é a metade da distância internuclear em uma *ligação* — grandeza de átomos combinados. A ionização é definida para o átomo *isolado*, logo o parâmetro pertinente é o raio atômico.
- **Eletronegatividade e afinidade eletrônica** são propriedades *correlatas*, que variam junto com E_i pelas mesmas causas. Não são fatores determinantes: seria circular.
- **Estado físico** é irrelevante por definição — a energia de ionização é medida na **fase gasosa**, com o átomo isolado.

Apenas a alternativa (e) lista quatro grandezas que são todas *causas físicas* da atração núcleo-elétron.

Resposta

Alternativa (e)

Questão 5

A Vitamina C é considerada fundamental para a saúde do indivíduo. Uma de suas funções mais importantes no corpo humano é evitar que o ferro seja oxidado do estado +2 para o estado +3. O ferro é importante, pois a sua deficiência causa, entre outros problemas, a anemia. Assim, a ingestão de Vitamina C com alimentos que contenham ferro é importante para a manutenção da saúde de um indivíduo. Isso ocorre por que?

- a) O Fe^{2+} é menos reativo do que o Fe^{3+} ;
- b) Como o Fe^{3+} é mais reativo do que o Fe^{2+} , a Vitamina C oxida o mesmo, impedindo

qualquer reação;

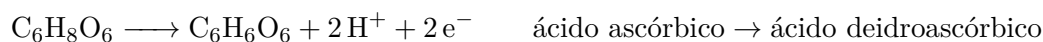
- c) O Fe^{3+} é um agente redutor, com um potencial de oxidação maior do que a Vitamina C;
- d) A Vitamina C é um agente redutor, com um potencial de oxidação maior do que o ferro;
- e) A Vitamina C forma um complexo octaédrico com o Fe^{3+} , impedindo-o de reagir com qualquer substância, no corpo humano.

Resolução comentada

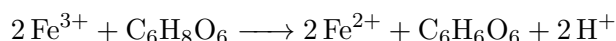
O problema fisiológico. O ferro só é absorvido no intestino delgado na forma Fe^{2+} (ferroso). O Fe^{3+} (férico) precipita como hidróxidos e oxi-hidróxidos insolúveis no pH próximo do neutro do duodeno e passa direto. Manter o ferro reduzido é, portanto, condição para absorvê-lo.

O papel químico do ascorbato

O ácido ascórbico é um **agente redutor**: ele se deixa oxidar a ácido deidroascórbico, cedendo dois elétrons e dois prótons.

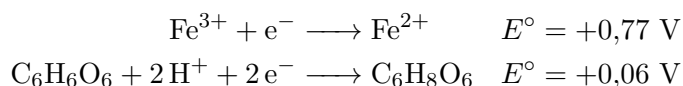


Ao ser oxidado *no lugar* do ferro, o ascorbato protege o Fe^{2+} — e ainda reduz de volta o Fe^{3+} que porventura tenha se formado:



O critério termodinâmico

Para que a Vitamina C consiga reduzir o ferro, ela precisa ter maior tendência a se oxidar. Comparando os potenciais padrão de redução:



O potencial de *oxidação* é o simétrico do de redução:

$$E^\circ_{\text{ox}}(\text{Vit. C}) = -0,06 \text{ V} > E^\circ_{\text{ox}}(\text{Fe}^{2+}) = -0,77 \text{ V}$$

A Vitamina C tem potencial de oxidação **maior** que o do ferro — ou seja, oxida-se preferencialmente. A pilha resultante:

$$\Delta E^\circ = 0,77 - 0,06 = +0,71 \text{ V} > 0 \implies \Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ < 0 \quad (\text{espontâneo})$$

Por que as demais falham

- (a) Reatividade comparada não explica nada aqui, e o enunciado pergunta *por que* a Vitamina C ajuda — a alternativa sequer a menciona.
- (b) Inverte os papéis: a Vitamina C é redutora, não oxidante. Ela é oxidada, não oxida.
- (c) Atribui ao Fe^{3+} o papel de redutor. O Fe^{3+} é justamente a forma *oxidada* — é oxidante, não redutor.
- (e) O ascorbato de fato *quela* o ferro, e a quelação contribui para manter o metal solúvel. Mas “impedindo-o de reagir com qualquer substância” é um absoluto falso: o mecanismo essencial é redox, não sequestro inerte.

Resposta

Alternativa (d)

Questão 6

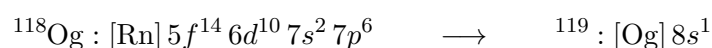
De acordo com uma recente reportagem, cientistas japoneses estão tentando sintetizar o elemento químico de número atômico 119. Suponha que alguns comportamentos químicos deste elemento sejam a reação com a água e a solubilidade de seu respectivo fosfato. Assinale a opção CORRETA:

- a) A reação com água ocorreria e seria formada uma solução básica; o fosfato desse elemento seria insolúvel em água.
- b) A reação com a água ocorreria e seria formada uma solução ácida; o fosfato desse elemento seria pouco solúvel em água.
- c) A reação com a água ocorreria e seria formada uma solução básica; o fosfato desse elemento seria solúvel em água.
- d) A reação com água não ocorreria; o fosfato desse elemento seria solúvel somente em compostos orgânicos apolares.
- e) A reação com a água não ocorreria; o fosfato desse elemento seria insolúvel em água.

Resolução comentada

Passo 1 — localizar o elemento 119 na Tabela Periódica.

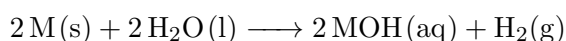
O último elemento confirmado é o oganessônio, $Z = 118$, que fecha o período 7 como gás nobre. O elemento seguinte inaugura o **período 8**, e o próximo elétron entra no subnível $8s$:



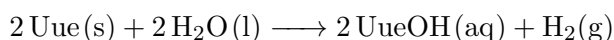
Configuração ns^1 na camada de valência: o elemento 119 (provisoriamente *ununênio*, Uue) seria um **metal alcalino**, Grupo 1, abaixo do frâncio.

Passo 2 — reação com a água

Todos os metais alcalinos reagem com água, e a violência da reação *umenta* descendo o grupo, porque a energia de ionização cai:



Para o elemento 119:



O hidróxido de metal alcalino é uma **base forte**, totalmente dissociada:



Logo, a reação **ocorre** e a solução resultante é **básica**. Isso já elimina (b), (d) e (e).

Passo 3 — solubilidade do fosfato

Restam (a) e (c), que diferem apenas na solubilidade do fosfato. Aqui vale a regra de solubilidade mais robusta da química inorgânica:

Regra	Alcance
Todos os sais de metais alcalinos (Grupo 1)	sem exceções práticas
Todos os sais de amônio (NH_4^+)	sem exceções práticas
Fosfatos são <i>geralmente</i> insolúveis	exceto Grupo 1 e NH_4^+

O fosfato do elemento 119 teria fórmula Uue_3PO_4 — um sal de metal alcalino, portanto **solúvel**, como Na_3PO_4 e K_3PO_4 .



Por quê, fisicamente. O cátion do Grupo 1 é grande e monovalente, logo tem baixa densidade de carga. A energia reticular do sal é modesta, e a energia de hidratação do ânion fosfato — que é trivalente e fortemente hidratado — supera com folga o custo de romper o retículo. Já os fosfatos de cátions di- e trivalentes ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 , AlPO_4) têm energia reticular muito alta e são insolúveis.

A ressalva relativística

Vale registrar que previsões teóricas recentes sugerem que o elemento 119 poderia ser *menos* reativo que o cézio ou o frâncio: a estabilização relativística do orbital $8s$ aumentaria sua energia de ionização, contrariando a extrapolação ingênua do grupo. Do mesmo modo que na questão sobre o fleróvio, porém, a questão pede o comportamento previsto pela *posição na Tabela Periódica*, e essa extrapolação leva sem ambiguidade à alternativa (c).

Nota exclusiva da Modalidade A

Esta questão não figura no caderno da Modalidade B; a resolução é nossa e não há gabarito oficial para confronto. O raciocínio, entretanto, isola uma única alternativa: as demais ou negam a reação com água (contrariando toda a família) ou classificam mal a acidez ou a solubilidade.

Resposta

Alternativa (c)

Questão 7

Uma das formas de obtenção de cobre metálico é passar gás amônia sobre óxido de cobre(II) aquecido. Nessa reação são obtidos cobre metálico, nitrogênio e vapor d'água. Considerando que 100 g do óxido de cobre(II) tem 95 % de pureza e que a reação tem um rendimento de 75 %, assinale a opção CORRETA. *Dados de massa molar* (g mol^{-1}): Cu = 63,5; N = 14,0; H = 1,0; O = 16,0.

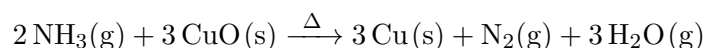
- a) $1,73 \times 10^{23}$ moléculas de água foram obtidas;

- b) 10,72 L de gás nitrogênio, nas CNTP, foram obtidos;
- c) 0,89 mol de cobre metálico foi obtido;
- d) $2,43 \times 10^{23}$ átomos de cobre metálico foram obtidos;
- e) 128,75 g de produtos foram obtidos.

Resolução comentada

Passo 1 — escrever e balancear a equação

A amônia reduz o CuO a cobre metálico; o nitrogênio da amônia é oxidado a N_2 :



Conferência: N 2=2; H 6=6; Cu 3=3; O 3=3 ✓

Balanco redox: cada N vai de -3 a 0 (perde $3e^-$; dois nitrogênios perdem $6e^-$); cada Cu vai de $+2$ a 0 (ganha $2e^-$; três cobres ganham $6e^-$) ✓

Passo 2 — quanto CuO de fato reage

Duas correções em sequência: primeiro a **pureza**, depois o **rendimento**.

$$m(\text{CuO})_{\text{puro}} = 100 \text{ g} \times 0,95 = 95,0 \text{ g}$$

$$M(\text{CuO}) = 63,5 + 16,0 = 79,5 \text{ g mol}^{-1} \quad n(\text{CuO}) = \frac{95,0}{79,5} = 1,195 \text{ mol}$$

Aplicando o rendimento de 75 %:

$$n(\text{CuO})_{\text{convertido}} = 1,195 \times 0,75 = 0,896 \text{ mol}$$

Passo 3 — os produtos

Pela estequiometria $3 \text{CuO} : 3 \text{Cu} : 1 \text{N}_2 : 3 \text{H}_2\text{O}$:

Produto	Quantidade / mol	Relação
Cu	0,896	$= n(\text{CuO})$
H_2O	0,896	$= n(\text{CuO})$
N_2	0,299	$= n(\text{CuO})/3$

Passo 4 — testar cada alternativa

(a) Moléculas de água:

$$N = (0,896 \text{ mol})(6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 5,40 \times 10^{23} \neq 1,73 \times 10^{23} \quad \text{falso}$$

(b) Volume de N_2 nas CNTP:

$$V = (0,299 \text{ mol})(22,4 \text{ L mol}^{-1}) = 6,69 \text{ L} \neq 10,72 \text{ L} \quad \text{falso}$$

(c) Mols de cobre:

$$n(\text{Cu}) = 0,896 \approx 0,89 \text{ mol} \quad \checkmark$$

(d) Átomos de cobre:

$$N = (0,896)(6,022 \times 10^{23}) = 5,40 \times 10^{23} \neq 2,43 \times 10^{23} \quad \text{falso}$$

(e) Massa total de produtos:

$$m(\text{Cu}) = (0,896)(63,5) = 56,9 \text{ g}$$

$$m(\text{N}_2) = (0,299)(28,0) = 8,4 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = (0,896)(18,0) = 16,1 \text{ g}$$

$$m_{\text{total}} = 56,9 + 8,4 + 16,1 = 81,4 \text{ g} \neq 128,75 \text{ g} \quad \text{falso}$$

Estrutura dos distratores

As alternativas (a) e (d) apresentam o mesmo tipo de erro em espelho: números da ordem de 10^{23} que parecem plausíveis mas correspondem a cerca de um terço do valor correto — é o que se obtém aplicando a estequiometria do N_2 ao Cu ou à H_2O . A (b) inflaciona o volume; a (e) ignora que a massa de produtos tem de ser *menor* que a de reagentes efetivamente convertidos. Só a (c) sobrevive.

Nota exclusiva da Modalidade A

Questão sem correspondente na Modalidade B, portanto sem gabarito oficial. A verificação foi feita testando *todas* as cinco alternativas: quatro falham por margem larga, e apenas a (c) reproduz o valor calculado.

Resposta

Alternativa (c) 0,89 mol de Cu

Questão 8

Uma técnica clássica de quantificação é a titulação do excesso de ácido ou base em uma reação de neutralização. No laboratório, um estudante reagiu 1,295 g de amostra de um carbonato metálico (MCO_3) com 500 mL de solução de HCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. O HCl excedente foi neutralizado por 32,80 mL de NaOH $0,588 \text{ mol L}^{-1}$. Com base nos dados, identifique o metal M. *Dados* (g mol^{-1}): C = 12 e O = 16.

- a) Ba (137,3 u);
- b) Zn (65,4 u);
- c) Cu (63,5 u);
- d) Mg (24,3 u);
- e) Ca (40,1 u).

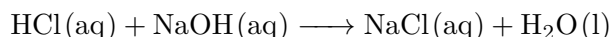
Resolução comentada

A técnica: titulação de retorno (*back titration*). Quando o analito é um sólido de dissolução lenta — como um carbonato — não se titula diretamente. Adiciona-se um **excesso conhecido** de ácido, espera-se a reação completar, e titula-se o que sobrou. Por diferença,

sabe-se quanto ácido o analito consumiu.

$$\underbrace{n(\text{HCl})_{\text{consumido pelo carbonato}}}_{\text{o que queremos}} = \underbrace{n(\text{HCl})_{\text{inicial}}}_{\text{conhecido}} - \underbrace{n(\text{HCl})_{\text{excesso}}}_{\text{medido pela titulação}}$$

Passo 1 — as duas reações envolvidas



Note as estequiometrias: 2:1 na primeira (o carbonato é base diprótica), 1:1 na segunda.

Passo 2 — mols de HCl adicionados

$$n(\text{HCl})_{\text{inicial}} = (0,500 \text{ L})(0,100 \text{ mol L}^{-1}) = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 3 — mols de HCl em excesso

Pela titulação com NaOH, na proporção 1:1:

$$n(\text{HCl})_{\text{excesso}} = n(\text{NaOH}) = (0,03280 \text{ L})(0,588 \text{ mol L}^{-1}) = 1,929 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 4 — mols consumidos pelo carbonato

$$n(\text{HCl})_{\text{consumido}} = 5,00 \times 10^{-2} - 1,929 \times 10^{-2} = 3,071 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 5 — mols de carbonato

Aqui entra o fator 2 da estequiometria — o erro mais comum da questão:

$$n(\text{MCO}_3) = \frac{n(\text{HCl})_{\text{consumido}}}{2} = \frac{3,071 \times 10^{-2}}{2} = 1,536 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 6 — massa molar do carbonato

$$M(\text{MCO}_3) = \frac{m}{n} = \frac{1,295 \text{ g}}{1,536 \times 10^{-2} \text{ mol}} = 84,3 \text{ g mol}^{-1}$$

Passo 7 — descontar o carbonato e identificar M

O grupo CO_3 contribui com $12 + 3(16) = 60 \text{ g mol}^{-1}$:

$$M(\text{M}) = 84,3 - 60 = 24,3 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{M}) = 24,3 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow \text{magnésio}$$

Conferência. MgCO_3 tem $M = 84,3 \text{ g mol}^{-1}$; $1,295/84,3 = 1,536 \times 10^{-2} \text{ mol}$, que consomem $3,07 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de HCl ✓

Uma checagem química que fecha a resposta

Vale notar que o CuCO_3 da alternativa (c) sequer existe como composto estável isolado — o carbonato de cobre(II) simples se decompõe, e o mineral correspondente é a malaquita, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Já BaCO_3 , ZnCO_3 , MgCO_3 e CaCO_3 são todos reais. O cálculo, de todo modo, isola o magnésio sem ambiguidade: o candidato mais próximo, Ca (40,1), daria $M(\text{CaCO}_3) = 100,1$ e exigiria apenas $1,29 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Resposta

Alternativa (d) Mg

Questão 9 — ANULADA

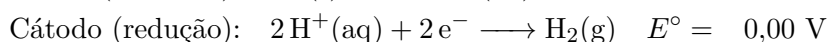
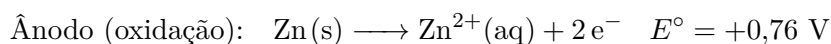
Na figura visualiza-se a célula galvânica para mensurar o potencial padrão de redução do zinco ($E^\circ = 0,76 \text{ V}$), a 25°C . Em outra condição para a célula galvânica, o seu potencial (E) foi medido a 25°C , sendo obtido o valor de $0,54 \text{ V}$. Considere que $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e que $p(\text{H}_2) = 1,0 \text{ atm}$. Calcule a concentração aproximada, em quantidade de matéria, de H_3O^+ . Dados: $R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$.

- a) $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
- b) $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
- c) $2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
- d) $4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
- e) $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

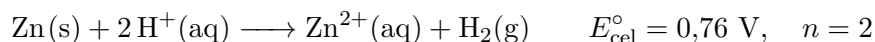
Resolução comentada

Passo 1 — montar a pilha

A célula é o arranjo clássico de medida de potencial padrão: um eletrodo de zinco contra o **eletrodo padrão de hidrogênio** (EPH), cujo potencial é zero por convenção.



Somando as semirreações:



Passo 2 — a equação de Nernst

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q \quad (T = 298 \text{ K})$$

com o quociente de reação

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}] p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2} = \frac{(1,0)(1,0)}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

Passo 3 — a simplificação elegante

$$\log Q = \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = -2 \log[\text{H}^+] = 2 \text{ pH}$$

Substituindo com $n = 2$:

$$E = 0,76 - \frac{0,0592}{2} (2 \text{ pH})$$

$$E = 0,76 - 0,0592 \text{ pH}$$

A célula é, literalmente, um **pHmetro**: o potencial varia linearmente com o pH, 59,2 mV por unidade.

Passo 4 — resolver

$$0,54 = 0,76 - 0,0592 \text{ pH} \implies \text{pH} = \frac{0,76 - 0,54}{0,0592} = \frac{0,22}{0,0592} = 3,72$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,72} = 1,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Por que a questão foi anulada

A resposta que o cálculo entrega — $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, alternativa (e) nesta prova — coincide com a assinalada no gabarito oficial da Modalidade B, onde a mesma questão **não** foi anulada (lá a resposta é a letra (a), pois as alternativas estão em outra ordem).

A diferença está na redação. No caderno da Modalidade A o enunciado saiu com a notação corrompida: lê-se “*Considere que $\text{Zn} = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$* ” — sem o Zn^{2+} com sua carga, o que sugeriria absurdamente a concentração do metal sólido — e “ *$p(\text{H}) = 1,0 \text{ atm}$* ” no lugar de $p(\text{H}_2)$. Some-se a isso o símbolo do potencial padrão, que aparece truncado. Com os dados assim degradados, a questão ficou tecnicamente indeterminada, e a anulação foi a decisão correta.

Nada disso invalida o conteúdo: com o enunciado íntegro, a resolução acima é completa e o resultado bate com o oficial.

Resposta

ANULADA — resposta analítica: (e) $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Questão 10

A química nuclear é o estudo das reações que envolvem alterações dos núcleos atômicos. Começou com a descoberta da radioatividade natural por Antoine Becquerel, seguido das investigações de Pierre e Marie Curie. Quanto às reações nucleares pode-se afirmar que:

- I. Os elementos (ou isótopos do mesmo elemento) são convertidos um no outro.
- II. Podem estar envolvidos os prótons, os nêutrons, os elétrons e outras partículas elementares.
- III. As reações são acompanhadas da absorção ou liberação de *pequenas* quantidades de energia.
- IV. As velocidades das reações normalmente são afetadas pela temperatura, pela pressão ou pelos catalisadores.

As afirmações acima são, respectivamente:

- a) V, F, F e V;
- b) V, V, F e F;
- c) V, F, V e F;
- d) F, V, V e F;
- e) F, F, V e V.

Resolução comentada

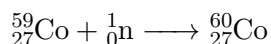
A questão contrasta reações **nucleares** com reações **químicas** — e cada item toca uma das diferenças fundamentais.

I — Verdadeiro

A definição mesma de reação nuclear: o número atômico e/ou o número de massa mudam, transmutando um elemento em outro.



No decaimento α o elemento muda; na captura de nêutron muda apenas o isótopo:



Numa reação *química*, ao contrário, os núcleos são espectadores — só a eletrosfera se rearranja, e nenhum elemento vira outro.

II — Verdadeiro

O elenco de partículas é bem mais amplo que na química:

Partícula	Notação	Onde aparece
Próton	${}_1^1\text{p}$	reações (p, n) , emissão de próton
Nêutron	${}_0^1\text{n}$	fissão, captura neutrônica
Elétron	${}_{-1}^0\text{e}$	decaimento β^- , captura eletrônica
Pósitron	${}_{+1}^0\text{e}$	decaimento β^+
Alfa	${}_2^4\text{He}$	decaimento α
Gama	γ	desexcitação nuclear
Neutrino	ν	acompanha todo decaimento β

III — Falso

O erro está na palavra “**pequenas**”. As energias nucleares excedem as químicas em cerca de **seis ordens de grandeza**:

Processo	Energia típica	Por mol
Ligação química (C–H)	$\sim 4 \text{ eV}$	$\sim 4 \times 10^2 \text{ kJ}$
Decaimento α	$\sim 5 \text{ MeV}$	$\sim 5 \times 10^8 \text{ kJ}$
Fissão do ${}^{235}\text{U}$	$\sim 200 \text{ MeV}$	$\sim 2 \times 10^{10} \text{ kJ}$

A origem dessa desproporção é a equivalência massa–energia. Nas reações nucleares há **defeito de massa** mensurável:

$$E = \Delta m c^2$$

e o fator $c^2 = 9 \times 10^{16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ converte massas minúsculas em energias enormes. Numa reação química a variação de massa também existe, mas é da ordem de 10^{-12} da massa total — indetectável.

IV — Falso

Esta é a característica mais notável dos processos nucleares: sua velocidade é **insensível** a temperatura, pressão, estado físico, forma química ou catalisadores. A lei de decaimento

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

tem uma constante λ que é propriedade exclusiva do núcleo.

Por quê. As energias de que a química dispõe são milhões de vezes menores que a barreira nuclear, e os elétrons de valência estão a $\sim 10^{-10} \text{ m}$ do núcleo, cujo raio é $\sim 10^{-15} \text{ m}$ — cem mil vezes menor. Aquecer, comprimir ou combinar quimicamente um átomo simplesmente não alcança o núcleo.

É justamente essa invariância que torna possível a datação radiométrica: o ^{14}C de um osso decai com a mesma meia-vida de 5730 anos esteja ele enterrado no gelo ou no deserto.

Conclusão

$$\text{I} = \text{V}, \quad \text{II} = \text{V}, \quad \text{III} = \text{F}, \quad \text{IV} = \text{F}$$

Resposta

Alternativa (b) V, V, F e F

Parte II

Questões Analítico-Expositivas

Questão 11 — ANULADA

Teste falha ao indicar que herbicida é cocaína, e homem fica 21 dias preso no Paraná. Um empresário no oeste do Paraná foi detido depois que um teste preliminar indicou cocaína em pacotes supostamente contendo herbicida. A justiça concedeu a liberdade após laudo do Instituto de Criminalística apontar que a substância não era droga ilícita. Em nota, a PRF informou que esta é a primeira vez no Paraná que se registra um “falso positivo” no narcoteste. (*adaptado de g1.globo.com, acesso em 12/02/2019.*)

Com base na notícia, responda:

- O que é narcoteste?
- Considerando o método de Scott, qual o nome científico do reagente químico utilizado para a realização do narcoteste?

- c) Considerando que a droga fosse cocaína ($C_{17}H_{21}NO_4$), equacione a reação química do ensaio do narcoteste.
- d) Considerando que o herbicida fosse o Imazapir ($C_{13}H_{15}N_3O_3$), equacione a reação química que ocorreu no ensaio.
- e) Com base nos conhecimentos químicos, quais os fatores que induziram os policiais ao “falso positivo”?

Questão anulada — resolvida assim mesmo

No caderno da Modalidade A esta questão consta como ANULADA. Ela permanece íntegra na Modalidade B, com resolução oficial completa, que é a base do que segue.

Resolução comentada

(a) O que é narcoteste

É um **ensaio presuntivo de campo**: um teste rápido, aplicado pelos agentes no próprio local da apreensão, que detecta a presença de droga *in natura* por **reação colorimétrica** — o reagente muda de cor na presença do analito.

Três características o definem:

- **Rápido e portátil** — resultado em segundos, em ampolas seladas.
- **Preliminar** — tem valor de *indício*, não de prova.
- **Sensível, mas pouco seletivo** — detecta uma *classe* de estrutura química, não uma substância específica. É exatamente essa característica que produz o falso positivo da notícia.

A identificação definitiva exige perícia laboratorial com técnicas confirmatórias — cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), infravermelho, ressonância magnética nuclear.

(b) O reagente do método de Scott

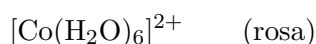
O reagente é o **tiocianato de cobalto(II)** em meio ácido:



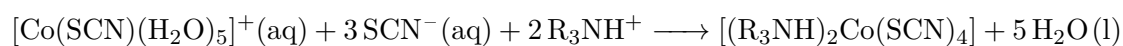
Na prática usa-se uma solução aquosa acidificada preparada a partir de um sal de cobalto(II) e de KSCN ou NH_4SCN , o que em solução equivale ao Co(SCN)_2 . O ensaio completo de Scott emprega três ampolas sucessivas (tiocianato de cobalto, HCl concentrado e clorofórmio), mas o reagente cromogênico é o primeiro.

(c) A reação com a cocaína

O ponto de partida. Em solução aquosa o cobalto(II) existe como aquacomplexo octaédrico, de cor **rosa**:



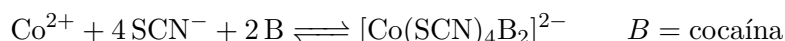
Na presença de excesso de tiocianato e de uma base orgânica que estabilize o complexo, ocorre a troca de ligantes para um **tetratiocianatocobaltato(II)**, de cor **azul intensa**:



← cor rosa

cor azul →

onde R_3N representa a cocaína, atuando pelo nitrogênio da amina terciária do anel tropânico. Na forma condensada usualmente escrita:



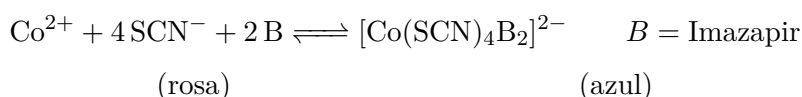
Por que a cor muda. É pura teoria do campo cristalino. O tiocianato é um ligante de campo *mais fraco* que a água na série espectroquímica, e a geometria passa de octaédrica a **tetraédrica**. Ambos os efeitos reduzem o desdobramento Δ do campo cristalino:

$$\Delta_{\text{tetraédrico}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{octaédrico}}$$

Um Δ menor corresponde a absorção em comprimento de onda *maior* (região do laranja-vermelho), e a cor transmitida — complementar — é o azul.

! (d) A reação com o Imazapir

Estruturalmente é a *mesma* reação. O Imazapir também possui nitrogênios básicos disponíveis (no anel imidazolinico e no anel piridínico), capazes de coordenar ou de formar o par iônico que estabiliza o complexo:



O produto tem a **mesma cor azul**. Do ponto de vista do reagente, o Imazapir e a cocaína são indistinguíveis.

! (e) A origem química do falso positivo

A raiz do problema é a **seletividade** do método.

O que o teste realmente detecta. O método de Scott não reconhece a cocaína: reconhece um **nitrogênio básico** capaz de estabilizar o tetratiocianatocobaltato. A cocaína tem dois domínios estruturais relevantes:

- um **sítio hidrofílico** — a amina terciária do anel tropânico, que é o grupo efetivamente responsável pela reação;
- um **sítio hidrofóbico** — o éster do ácido benzoico, com seu anel aromático, que favorece a extração do complexo para a fase orgânica.

Onde está a falha. O grupo amina não é exclusivo da cocaína. Ele aparece em incontáveis substâncias legais — herbicidas, fertilizantes, medicamentos, aditivos. Qualquer composto que ofereça um nitrogênio básico suficientemente disponível reproduzirá a coloração azul. O Imazapir, com três nitrogênios, é um candidato natural.

A conclusão prática. O ensaio de Scott tem alta *sensibilidade* (raramente deixa de acusar cocaína presente) e baixa *seletividade* (acusa também o que não é cocaína). Ele serve para **excluir** amostras, não para **condenar**. Um resultado positivo é indício que exige confirmação laboratorial — e foi precisamente a ausência dessa confirmação, e não uma falha do reagente, que manteve um inocente preso por 21 dias.

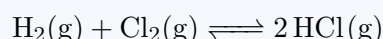
Resposta

- (a) Ensaio colorimétrico presuntivo de campo, de caráter preliminar.
 (b) Tiocianato de cobalto(II), $\text{Co}(\text{SCN})_2$, em meio ácido.
 (c) $\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^- + 2\text{B} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{SCN})_4\text{B}_2]^{2-}$, com $\text{B} = \text{cocaína}$ — rosa $\rightarrow$ azul.

- (d) Mesma equação, com $B = \text{Imazapir}$ — mesma cor azul.
 (e) O método detecta o *grupo amina*, não a cocaína. Herbicidas e fertilizantes com nitrogênio básico dão a mesma cor: alta sensibilidade, baixa seletividade.

Questão 12

Em um recipiente de 1,0 L foram colocados 4,0 mol de H_2 e 4,0 mol de Cl_2 , ambos gasosos. Em seguida, o recipiente foi aquecido a uma temperatura T , e logo se estabeleceu o equilíbrio químico



com uma constante de equilíbrio de 0,25. A partir destas informações, responda:

- Determine as concentrações de todas as espécies químicas no equilíbrio;
- Calcule o valor de K_c da equação inversa;
- Calcule o valor de K_p da equação direta;
- Mantendo a temperatura constante, descreva o que se observa no valor de K_c com o aumento da concentração de $\text{Cl}_2(\text{g})$;
- Após o equilíbrio ser alcançado, foram inseridos 0,75 mol de gás hidrogênio no sistema. De acordo com o Princípio de Le Chatelier, o que deve ocorrer com o sistema?

Resolução comentada

(a) Concentrações no equilíbrio

Observação inicial. O recipiente tem exatamente 1,0 L, de modo que os valores numéricos de mols e de concentração molar coincidem. Isso simplifica a álgebra sem perda de rigor.

Tabela de equilíbrio. Seja α a quantidade, em mol, de H_2 (e de Cl_2) que reage:

	H_2	Cl_2	2HCl
Início	4,0	4,0	0
Reage/forma	$-\alpha$	$-\alpha$	$+2\alpha$
Equilíbrio	$(4,0 - \alpha)$	$(4,0 - \alpha)$	2α

Aplicando a constante de equilíbrio (com $V = 1,0 \text{ L}$):

$$K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]} = \frac{(2\alpha)^2}{(4,0 - \alpha)^2} = 0,25$$

O atalho. Numerador e denominador são quadrados perfeitos, então basta extrair a raiz quadrada dos dois lados — evitando a equação do segundo grau:

$$\frac{2\alpha}{4,0 - \alpha} = \sqrt{0,25} = 0,50$$

$$2\alpha = 0,50(4,0 - \alpha) \implies 2\alpha = 2,0 - 0,50\alpha \implies 2,5\alpha = 2,0$$

$$\alpha = 0,80 \text{ mol}$$

O grau de conversão é $\alpha/4,0 = 0,20$, isto é, 20 % dos reagentes.

Concentrações finais:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2] &= [\text{Cl}_2] = 4,0 - 0,80 = 3,20 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{HCl}] &= 2(0,80) = 1,60 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Conferência:

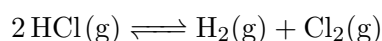
$$\frac{(1,60)^2}{(3,20)(3,20)} = \frac{2,56}{10,24} = 0,25 \quad \checkmark$$

Uma leitura do resultado

$K_c = 0,25 < 1$ indica equilíbrio deslocado para os *reagentes* — coerente com apenas 20 % de conversão. Na prática, a síntese de HCl a partir dos elementos é fortemente exotérmica e tem K enorme à temperatura ambiente; o valor 0,25 do enunciado corresponde a uma temperatura T muito alta, na qual o equilíbrio já retrocedeu bastante.

(b) K_c da equação inversa

Inverter a equação química **inverte** a constante:



$$K'_c = \frac{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{0,25}$$

$$K'_c = 4,0$$

Conferência direta: $\frac{(3,20)(3,20)}{(1,60)^2} = \frac{10,24}{2,56} = 4,0 \quad \checkmark$

(c) K_p da equação direta

Caminho curto — pela relação geral.

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

$$\Delta n_{\text{gás}} = n_{\text{produtos}} - n_{\text{reagentes}} = 2 - (1 + 1) = 0$$

Como $(RT)^0 = 1$:

$$K_p = K_c = 0,25$$

Caminho longo — pelas pressões parciais, para verificar. A quantidade total de matéria no equilíbrio:

$$n_{\text{total}} = (4,0 - \alpha) + (4,0 - \alpha) + 2\alpha = 8,0 \text{ mol}$$

(constante, como esperado de $\Delta n = 0$). As frações molares:

$$X(\text{H}_2) = X(\text{Cl}_2) = \frac{3,20}{8,0} = 0,40 \quad X(\text{HCl}) = \frac{1,60}{8,0} = 0,20$$

Com $p_j = X_j p_T$:

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}} = \frac{(0,20 p_T)^2}{(0,40 p_T)(0,40 p_T)} = \frac{0,04}{0,16} = 0,25 \quad \checkmark$$

Note que p_T se cancela — consequência direta de $\Delta n = 0$. Este equilíbrio é *insensível à pressão*.

(d) Efeito do aumento de $[\text{Cl}_2]$ sobre K_c

K_c não se altera: permanece 0,25

A distinção que a questão cobra. É preciso separar duas coisas que os estudantes costumam confundir:

Grandeza	Depende de quê
K_c (constante de equilíbrio)	Somente da temperatura. É fixada pela termodinâmica da reação: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$.
Concentrações individuais	Da composição inicial, do volume, das perturbações — mudam livremente, desde que sua razão continue valendo K_c .

Adicionar Cl_2 a temperatura constante **desloca o equilíbrio** (para a direita, consumindo parte do Cl_2 adicionado e produzindo mais HCl), mas as novas concentrações se reajustam de modo a reproduzir exatamente o mesmo quociente:

$$\frac{[\text{HCl}]_{\text{novo}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{novo}}[\text{Cl}_2]_{\text{novo}}} = 0,25$$

Só uma mudança de **temperatura** alteraria K_c , pela equação de van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

(e) Adição de 0,75 mol de H_2

Diagnóstico pelo quociente de reação. Imediatamente após a adição, e antes que qualquer reação ocorra:

$$[\text{H}_2] = 3,20 + 0,75 = 3,95 \quad [\text{Cl}_2] = 3,20 \quad [\text{HCl}] = 1,60$$

$$Q = \frac{(1,60)^2}{(3,95)(3,20)} = \frac{2,56}{12,64} = 0,203$$

Como $Q = 0,203 < K_c = 0,25$, o sistema está “deficiente em produtos” e a reação prossegue no sentido **direto**, até que Q volte a valer K_c .

A mesma conclusão por Le Chatelier. Adicionou-se um reagente; o sistema reage de modo a *atenuar* a perturbação, consumindo parte do H_2 adicionado. O equilíbrio desloca-se para a **direita**, aumentando a concentração de HCl .

Quantificando. Seja x o novo avanço:

$$\frac{(1,60 + 2x)^2}{(3,95 - x)(3,20 - x)} = 0,25$$

Resolvendo, $x \approx 0,070$ mol, o que leva a

$$[\text{H}_2] = 3,88 \quad [\text{Cl}_2] = 3,13 \quad [\text{HCl}] = 1,74 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Verificação: } \frac{(1,74)^2}{(3,88)(3,13)} = \frac{3,03}{12,14} = 0,249 \approx K_c \checkmark$$

Ou seja: parte do hidrogênio adicionado é consumida, a concentração de HCl sobe cerca de 9 %, e K_c permanece 0,25.

Resposta

- (a) $[\text{H}_2] = [\text{Cl}_2] = 3,20 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HCl}] = 1,60 \text{ mol L}^{-1}$ ($\alpha = 0,80 \text{ mol}$)
(b) $K'_c = 4,0$
(c) $K_p = 0,25$ (pois $\Delta n_{\text{gás}} = 0$)
(d) K_c **não muda** — só depende da temperatura. O que muda são as concentrações individuais.
(e) O equilíbrio desloca-se para a **direita**, consumindo parte do H_2 adicionado e aumentando $[\text{HCl}]$.

Questão 13

O elemento bismuto (Bi, número atômico 83) é o mais pesado do grupo 15. O subsalicilato de bismuto é o ingrediente ativo do Pepto-Bismol®.

- a) Os raios atômicos de ligação de tálio (Tl) e chumbo (Pb) são $1,48 \text{ \AA}$ e $1,47 \text{ \AA}$, respectivamente. Usando esses valores e aqueles da figura, preveja o raio atômico de ligação do bismuto. Justifique sua resposta.
- b) O que explica o aumento geral do raio atômico dos elementos no grupo 15?
- c) O bismuto é usado em ligas metálicas de baixo ponto de fusão, como as de sistemas de *sprinklers* contra incêndios. O elemento em si é um sólido cristalino branco quebradiço. Como essas características se encaixam no fato de que o bismuto está no mesmo grupo periódico com elementos não metálicos como nitrogênio e fósforo?
- d) Bi_2O_3 é um óxido básico. Escreva uma equação química balanceada para sua reação com ácido nítrico diluído. Se $6,77 \text{ g}$ de Bi_2O_3 são dissolvidos em solução ácida diluída para fazer $0,500 \text{ L}$ de solução, qual é a concentração molar da solução de íon Bi^{3+} ?
- e) ^{209}Bi é o isótopo estável mais pesado de qualquer elemento. Quantos prótons e nêutrons estão presentes neste núcleo? Qual a sua distribuição eletrônica esperada?
- f) A densidade de Bi a 25°C é $9,808 \text{ g cm}^{-3}$. Quantos átomos de Bi estão presentes em um cubo do elemento que é de $5,00 \text{ cm}$ em cada borda? Quantos mols do elemento estão presentes? Dado: $M(\text{Bi}) = 209,0 \text{ g mol}^{-1}$.

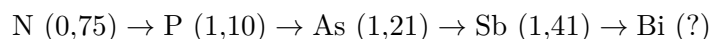
Resolução comentada**| (a) Prevendo o raio atômico do bismuto**

Duas tendências convergem sobre o Bi. O bismuto ocupa o cruzamento entre o período 6 e o grupo 15, e cada eixo fornece uma estimativa independente.

Pelo período (horizontal). Percorrendo o período 6 da esquerda para a direita, o raio *diminui* lentamente: a carga nuclear cresce de uma unidade por elemento enquanto os elétrons entram na *mesma* camada, sendo mal-blindados entre si. Logo, Z_{ef} aumenta e a nuvem é contraída.

Elemento	Tl	Pb	Bi
Z	81	82	83
Raio / Å	1,48	1,47	$\approx 1,46$

A queda observada é de 0,01 Å por elemento. Extrapolando um passo: $1,47 - 0,01 = 1,46$ Å. **Pelo grupo (vertical).** Os raios de ligação do grupo 15 crescem de cima para baixo:



Os incrementos vão diminuindo (0,35; 0,11; 0,20), e o passo $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ deve ser pequeno — da ordem de 0,05 Å — porque entre eles se interpõe a **contração lantanídica**. Isso projeta $\approx 1,46$ Å.

$$r(\text{Bi}) \approx 1,46 \text{ Å}$$

Confronto com o experimental. O valor tabelado é 1,46 Å — as duas extrapolações acertam.

Por que o Bi não é muito maior que o Sb

Entre o antimônio (período 5) e o bismuto (período 6) inserem-se os catorze lantanídeos, que preenchem o subnível 4f. Orbitais f são difusos e blindam mal a carga nuclear, de modo que os 14 prótons acrescentados atraem a eletrosfera com eficiência desproporcional. Essa **contração lantanídica** cancela boa parte do aumento de raio que a nova camada traria. É o mesmo efeito que torna Zr e Hf quase indistinguíveis em tamanho.

(b) Por que o raio cresce descendo o grupo 15

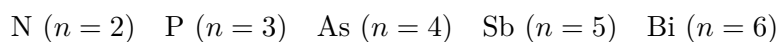
Dois efeitos operam em sentidos opostos, e o primeiro vence com folga:

1. **Nova camada eletrônica (domina).** Cada período adiciona um nível de energia, com número quântico principal n maior. O raio médio de um orbital cresce aproximadamente com n^2 :

$$\langle r \rangle \propto \frac{n^2 a_0}{Z_{\text{ef}}}$$

Os elétrons de valência passam a ocupar regiões substancialmente mais distantes do núcleo.

2. **Blindagem crescente.** Cada camada interna adicional blinda a carga nuclear. Embora Z aumente muito ($7 \rightarrow 83$ do N ao Bi), a *carga nuclear efetiva* sentida pela valência cresce pouco — os elétrons internos absorvem quase todo o acréscimo.



(c) Um metal quebradiço num grupo de não metais

O padrão do grupo 15. O caráter metálico aumenta de cima para baixo, como em todo grupo representativo:

Elemento	Z	Caráter	Aspecto
N	7	não metal	gás diatômico incolor
P	15	não metal	sólido molecular (branco, vermelho)
As	33	semimetal	sólido cinza com brilho
Sb	51	semimetal	sólido prateado quebradiço
Bi	83	metal	sólido branco-rosado quebradiço

A causa. Descendo o grupo, o raio cresce e a energia de ionização cai. Elétrons de valência mais afastados e menos ligados deslocalizam-se com facilidade — condição para a ligação metálica. No topo do grupo, ao contrário, os elétrons ficam presos em ligações covalentes direcionais.

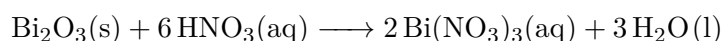
Por que o Bi é um metal “ruim”. O bismuto tem propriedades metálicas atípicas: é quebradiço em vez de dúctil, funde a apenas 271 °C, e conduz eletricidade mal para um metal. Três razões:

- **Efeito do par inerte.** O par $6s^2$ é estabilizado por efeitos relativísticos e participa pouco da ligação. Efetivamente, só os três elétrons $6p^3$ ligam — poucos elétrons deslocalizados, mar de elétrons rarefeito, coesão fraca.
- **Estrutura em camadas.** O bismuto cristaliza numa rede romboédrica de camadas onduladas, com ligações fortes *dentro* da camada e fracas *entre* camadas. Essa direcionalidade residual é herança do caráter covalente do grupo — e é o que torna o metal quebradiço em vez de maleável.
- **Baixo ponto de fusão.** Coesão fraca significa retículo fácil de desmontar. Daí sua utilidade em *sprinklers*: ligas de Bi com Pb, Sn e Cd fundem abaixo de 100 °C (a liga de Wood funde a 70 °C) e servem de gatilho térmico. O calor do incêndio funde o tampão e libera a água.

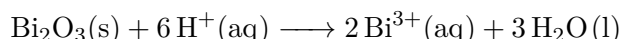
Em suma, o bismuto não contradiz o grupo: ele é o *ponto final* de uma transição gradual de não metal a metal, e conserva marcas estruturais da origem covalente.

(d) Reação do Bi_2O_3 com ácido nítrico

Óxido básico + ácido $\rightarrow$ sal + água. O bismuto mantém Nox +3 dos dois lados — não é redox, é neutralização.



Conferência: Bi 2=2; N 6=6; O 3 + 18 = 21 à esquerda, 18 + 3 = 21 à direita; H 6=6 ✓
Na forma iônica, evidenciando a basicidade do óxido:



Cálculo da concentração.

$$M(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 2(209,0) + 3(16,0) = 418,0 + 48,0 = 466,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{Bi}_2\text{O}_3) = \frac{6,77 \text{ g}}{466,0 \text{ g mol}^{-1}} = 1,453 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Cada fórmula de Bi_2O_3 libera **dois** íons Bi^{3+} :

$$n(\text{Bi}^{3+}) = 2 \times 1,453 \times 10^{-2} = 2,906 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{2,906 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0,500 \text{ L}}$$

$$[\text{Bi}^{3+}] = 5,81 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

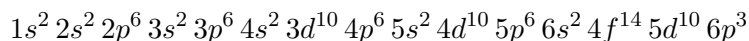
(e) O núcleo e a eletrosfera do ^{209}Bi

Composição nuclear. Da notação ^A_ZX :

$$Z = 83 \implies 83 \text{ prótons}$$

$$N = A - Z = 209 - 83 \Rightarrow \boxed{126 \text{ nêutrons}}$$

Distribuição eletrônica. Seguindo a ordem de preenchimento até $Z = 83$:



Na forma abreviada pelo gás nobre anterior (Xe, $Z = 54$):



A camada de valência é $6s^2 6p^3$ — cinco elétrons, coerente com o grupo 15.

Por que 126 nêutrons não é coincidência

$N = 126$ é um **número mágico** do modelo de camadas nuclear (2, 8, 20, 28, 50, 82, 126): corresponde a uma camada de nêutrons completa, arranjo de estabilidade excepcional. É essa camada fechada que dá ao ^{209}Bi sua longevidade extraordinária.

Rigorosamente, o ^{209}Bi *não* é estável — mediu-se, em 2003, que ele decai por emissão α com meia-vida de $\approx 2 \times 10^{19}$ anos, mais de um bilhão de vezes a idade do Universo. Para qualquer propósito prático é indistinguível de um isótopo estável, e o enunciado o trata como tal.

(f) Contagem de átomos num cubo de bismuto

Passo 1 — volume.

$$V = \ell^3 = (5,00 \text{ cm})^3 = 125 \text{ cm}^3$$

Passo 2 — massa, pela densidade.

$$m = dV = (9,808 \text{ g cm}^{-3})(125 \text{ cm}^3) = 1226 \text{ g}$$

Passo 3 — quantidade de matéria.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1226 \text{ g}}{209,0 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\boxed{n = 5,87 \text{ mol}}$$

Passo 4 — número de átomos.

$$N = nN_A = (5,87 \text{ mol})(6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

$$\boxed{N = 3,53 \times 10^{24} \text{ átomos}}$$

Resposta

(a) $r(\text{Bi}) \approx 1,46 \text{ Å}$ — extrapolação da queda de $0,01 \text{ Å}$ /elemento ao longo do período 6.

(b) Cada período adiciona uma camada (n maior) e mais blindagem; o aumento de Z é largamente compensado.

(c) O caráter metálico cresce descendo o grupo; o Bi é o extremo metálico, mas conserva direcionalidade covalente (estrutura em camadas, efeito do par inerte) — daí ser quebradiço e fundir baixo.

(d) $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6 \text{HNO}_3 \longrightarrow 2 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Bi}^{3+}] = 5,81 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

(e) 83 prótons, 126 nêutrons; $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$

(f) $n = 5,87 \text{ mol}$; $N = 3,53 \times 10^{24} \text{ átomos}$.

Questão exclusiva da Modalidade A

A Modalidade B traz outra questão nesta posição (identificação de estruturas orgânicas), de modo que não há resolução oficial para confronto. Todos os itens acima foram resolvidos e verificados aqui; os valores numéricos de (a), (d) e (f) conferem com dados tabelados independentes.

Questão 14

A trinitroglicerina, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$, tem sido amplamente utilizada como explosivo e Alfred Nobel a utilizou para fazer dinamite em 1866. Surpreendentemente, também é usada como medicamento para aliviar a angina, dilatando os vasos sanguíneos. A 1 atm de pressão, a entalpia de decomposição da trinitroglicerina para formar gás nitrogênio, gás dióxido de carbono, água líquida e oxigênio gasoso é $-1541,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- Escreva uma equação química balanceada para a decomposição da trinitroglicerina.
- Calcule o calor padrão de formação da trinitroglicerina.
- Uma dose padrão de trinitroglicerina para alívio da angina é de 0,60 mg. Se a amostra for eventualmente oxidada no corpo (não explosivamente!) a gás nitrogênio, gás dióxido de carbono e água líquida, que número de **calorias** é liberado?
- Uma forma comum de trinitroglicerina funde-se aproximadamente a 3°C . A partir dessas informações e da fórmula da substância, você esperaria que ela fosse um composto molecular ou iônico? Justifique.
- Descreva as várias conversões de formas de energia quando a trinitroglicerina é usada como explosivo para quebrar rochedos na construção de rodovias.

Dados

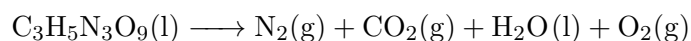
Substância	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-258,8
$\text{N}_2(\text{g})$	0
$\text{O}_2(\text{g})$	0

Massas molares (g mol^{-1}): C= 12; H= 1; N= 14; O= 16. $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$.

Resolução comentada

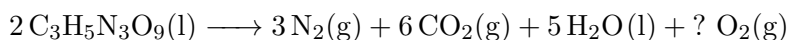
(a) Equação balanceada da decomposição

O esqueleto:

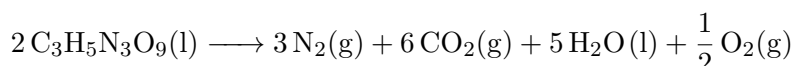


Estratégia. A molécula é notavelmente “autossuficiente”: seus nove oxigênios quase bastam para oxidar todo o carbono e o hidrogênio. É por isso que a nitroglicerina detona sem precisar de ar.

Passo 1. O nitrogênio é ímpar (3 por molécula) e sai como N_2 . Multiplicando a fórmula por 2 obtemos 6 N, ou seja, 3 N_2 :



Passo 2 — fechar o oxigênio. À esquerda, $2 \times 9 = 18$ átomos de O. À direita, sem contar o O_2 : $6(2) + 5(1) = 17$. Sobra 1 átomo, isto é, $\frac{1}{2} O_2$:



Passo 3 — inteirizar. Multiplicando tudo por 2:



Conferência:

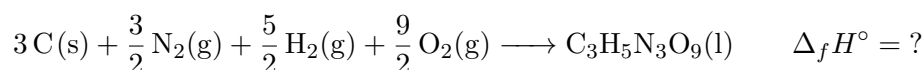
	Esquerda	Direita	
C	$4 \times 3 = 12$	12	✓
H	$4 \times 5 = 20$	$10 \times 2 = 20$	✓
N	$4 \times 3 = 12$	$6 \times 2 = 12$	✓
O	$4 \times 9 = 36$	$24 + 10 + 2 = 36$	✓

Por que a explosão é tão violenta

Quatro mols de **líquido** produzem 29 mols de gás ($6 + 12 + 10 + 1$, contando a água que, na temperatura da detonação, é vapor). A expansão volumétrica é de ordem 10^3 , e ocorre em microssegundos. É essa combinação — muito gás, muito rápido, muito calor — que caracteriza um explosivo.

(b) Calor padrão de formação

A **equação de formação** é aquela que produz 1 mol da substância a partir dos elementos em seus estados padrão:



Passo 1 — a entalpia da equação balanceada. O valor $-1541,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ é *por mol* de trinitroglicerina; a equação de (a) tem 4 mols:

$$\Delta_r H^\circ = 4 \times (-1541,4) = -6165,6 \text{ kJ}$$

Passo 2 — Lei de Hess na forma de somatório.

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu \Delta_f H^\circ(\text{produtos}) - \sum \nu \Delta_f H^\circ(\text{reagentes})$$

$$-6165,6 = [6(0) + 12(-393,5) + 10(-258,8) + 1(0)] - 4 \Delta_f H^\circ(C_3H_5N_3O_9)$$

Passo 3 — resolver.

$$12(-393,5) = -4722,0$$

$$10(-258,8) = -2588,0$$

$$\text{soma} = -7310,0 \text{ kJ}$$

$$-6165,6 = -7310,0 - 4 \Delta_f H^\circ \implies 4 \Delta_f H^\circ = -7310,0 + 6165,6 = -1144,4$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9, l) = -286,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Uma errata do gabarito oficial

A resolução oficial escreve, em dois pontos, “-6561,6” onde o produto $4 \times 1541,4$ é 6165,6 — inversão de algarismos. O cálculo seguinte, no entanto, usa o valor correto, e o resultado final $-286,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ está certo.

(c) Calorias liberadas por uma dose de 0,60 mg

Passo 1 — massa molar.

$$M(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9) = 3(12) + 5(1) + 3(14) + 9(16) = 36 + 5 + 42 + 144 = 227 \text{ g mol}^{-1}$$

Passo 2 — quantidade de matéria na dose.

$$n = \frac{0,60 \times 10^{-3} \text{ g}}{227 \text{ g mol}^{-1}} = 2,64 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Passo 3 — energia liberada, em joules.

$$|\Delta H| = (2,64 \times 10^{-6} \text{ mol})(1541,4 \text{ kJ mol}^{-1}) = 4,07 \times 10^{-3} \text{ kJ} = 4,07 \text{ J}$$

Passo 4 — converter para calorias, que é o que a questão pede:

$$E = \frac{4,07 \text{ J}}{4,184 \text{ J cal}^{-1}}$$

$$E \approx 0,97 \text{ cal}$$

Dois observações sobre esta resposta

Primeira: a resolução oficial para no passo 3 e registra “ $\Delta H = 4,1 \times 10^{-3} \text{ kJ} = 4,1 \text{ kJ}$ ” — a igualdade está errada por um fator 10^3 (o correto é 4,1 J) e a conversão para calorias, que era o comando da questão, não chega a ser feita. Os passos 3 e 4 acima completam o raciocínio.

Segunda: uma dose terapêutica libera menos de 1 caloria — cerca de um milésimo da energia de uma bala de goma. Fica evidente que o efeito farmacológico da nitroglicerina *nada tem a ver* com a energia liberada. O mecanismo é bioquímico: a molécula é metabolizada a **óxido nítrico** (NO), um vasodilatador que relaxa a musculatura lisa dos vasos. A mesma substância que derruba um rochedo alivia uma angina por vias completamente distintas.

(d) Composto molecular ou iônico?

Composto molecular

Dois argumentos independentes convergem.

1. O ponto de fusão. A trinitroglicerina funde a 3°C — abaixo da temperatura ambiente. Compostos iônicos são mantidos por atração eletrostática entre íons em um retículo tridimensional extenso, e essa energia reticular exige temperaturas altíssimas para ser vencida:

Composto	Tipo	P.F. / °C
NaCl	iônico	801
MgO	iônico	2852
H ₂ O	molecular	0
C ₃ H ₅ N ₃ O ₉	molecular	3

Já em sólidos moleculares as unidades são moléculas discretas, unidas apenas por forças intermoleculares (dipolo-dipolo, dispersão) — muito mais fracas, e rompidas a temperaturas modestas.

2. A composição elementar. C₃H₅N₃O₉ contém exclusivamente **não metais**: carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. A ligação iônica requer transferência efetiva de elétrons, o que pressupõe grande diferença de eletronegatividade — tipicamente entre metal e não metal. Entre não metais, a diferença é pequena e a ligação é **covalente**.

(e) A cadeia de conversões de energia

Ao detonar uma carga para quebrar rocha, a energia percorre uma sequência identificável:

- Energia potencial química (armazenada).** A trinitroglicerina guarda energia nas ligações N–O e C–O de um arranjo instável, com nitrogênio e oxigênio forçados a coexistir na mesma molécula.
- **Energia térmica (calor da reação).** A decomposição forma N₂, CO₂ e H₂O — espécies de energia potencial muito *menor*, com ligações extremamente estáveis (a tripla N≡N é uma das mais fortes conhecidas). A diferença é liberada como calor: os gases atingem milhares de graus.
- **Trabalho de expansão (energia mecânica).** Os gases superaquecidos expandem-se violentamente contra a rocha, realizando trabalho:

$$W = -p \Delta V$$

É esta etapa que efetivamente fratura o maciço.

- **Energia cinética dos fragmentos.** Os pedaços de rocha são arremessados. Parte da energia mecânica também se dissipa como **energia sonora** (o estrondo) e como onda de choque.
- **Energia potencial gravitacional.** Um fragmento lançado para cima converte energia cinética em potencial gravitacional ($E_p = mgh$) até o ponto mais alto da trajetória.
- **Energia cinética novamente.** Na queda, o processo se inverte.
- **Energia térmica (destino final).** No impacto contra o solo, a energia cinética é convertida quase integralmente em calor e deformação. Alguma fração realiza trabalho sobre a vizinhança, deslocando outros materiais.

O fio condutor. Em cada etapa a energia total se conserva (Primeira Lei), mas sua *qualidade* degrada-se: parte-se de energia química concentrada e altamente organizada e termina-se em calor difuso — a forma de menor capacidade de realizar trabalho. É a Segunda Lei em ação, e a razão pela qual o processo é irreversível.

Resposta

- (a) $4 \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(\text{l}) \longrightarrow 6 \text{N}_2(\text{g}) + 12 \text{CO}_2(\text{g}) + 10 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
 (b) $\Delta_f H^\circ = -286,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
 (c) $4,07 \text{ J} \approx 0,97 \text{ cal}$
 (d) **Molecular** — funde a 3°C e é formado só por não metais.
 (e) Química $\rightarrow$ térmica $\rightarrow$ mecânica (expansão) $\rightarrow$ cinética $\rightarrow$ potencial gravitacional $\rightarrow$ cinética $\rightarrow$ térmica.

Questão 15

Uma das formas de se obter o ácido nítrico é a partir da amônia pelo Processo Ostwald. Numa primeira etapa, a amônia é colocada para reagir com gás oxigênio, a 1000°C , com catalisador; dessa forma se obtém o monóxido de nitrogênio e a água. Numa segunda etapa, o monóxido de nitrogênio reage com gás oxigênio, formando o dióxido de nitrogênio. Esse, por sua vez, é colocado para reagir com água, formando ácido nítrico e monóxido de nitrogênio.

- Escreva uma equação química balanceada, com os menores coeficientes inteiros, que represente cada uma das etapas descritas.
- Para a segunda e a terceira reações, calcule os respectivos valores de $\Delta_r H$, considerando a utilização de 250 g de monóxido de nitrogênio e 350 g de dióxido de nitrogênio, respectivamente.
- Quais condições (temperatura, volume, concentração, pressão) podem favorecer a produção de ácido nítrico, de acordo com a terceira reação?
- Qual a energia (gasta ou absorvida) utilizada para se obter 1 L de uma solução 70 % em massa de ácido nítrico (ácido nítrico fumegante, densidade $1,42 \text{ g cm}^{-3}$)?
- Determine o pH de uma solução aquosa de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com $\text{p}K_a = -1,4$ e $\alpha = 93 \%$.

Dados

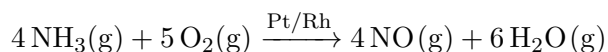
Substância	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-258,8
$\text{HNO}_3(\text{aq})$	-173,2
$\text{NO}_2(\text{g})$	+33,9
$\text{NO}(\text{g})$	+90,4

Massas molares (g mol^{-1}): N= 14 e O= 16.

Resolução comentada

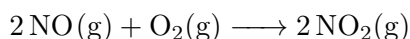
(a) As três etapas do Processo Ostwald

Etapa 1 — oxidação catalítica da amônia. A 1000 °C sobre malha de platina-ródio:



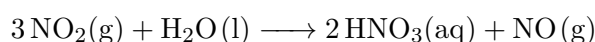
Nox do N: $-3 \rightarrow +2$ (oxidação de $5 e^-$ por átomo).

Etapa 2 — oxidação do monóxido. Após resfriamento:



Nox do N: $+2 \rightarrow +4$.

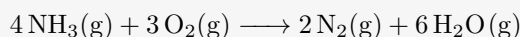
Etapa 3 — absorção em água.



Nox do N: $+4 \rightarrow +5$ (dois átomos oxidam) e $+4 \rightarrow +2$ (um átomo reduz). É um **desproporcionamento** — e o NO formado retorna à etapa 2, fechando um ciclo que reaproveita o nitrogênio.

A importância industrial do catalisador

A etapa 1 é a que exige catálise. Sem ela, a amônia queima preferencialmente a N_2 :



que é *termodinamicamente* mais favorável. A malha de Pt/Rh, aliada a tempo de contato curtíssimo ($\sim 10^{-3}$ s) e temperatura alta, garante controle **cinético**: o NO se forma mais rápido e é retirado antes de se decompor. É um dos exemplos mais nítidos de seletividade cinética vencendo a termodinâmica em escala industrial.

(b) Entalpias das etapas 2 e 3

Segunda reação: $2 \text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) - [2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}) + \Delta_f H^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta_r H^\circ = 2(+33,9) - [2(+90,4) + 0] = 67,8 - 180,8 = -113,0 \text{ kJ}$$

Este valor corresponde a 2 mols de NO, ou seja $-56,5 \text{ kJ}$ por mol de NO.

Para 250 g de NO, com $M(\text{NO}) = 30 \text{ g mol}^{-1}$:

$$n(\text{NO}) = \frac{250 \text{ g}}{30 \text{ g mol}^{-1}} = 8,33 \text{ mol}$$

$$\Delta H = (8,33 \text{ mol})(-56,5 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta H_2 = -471 \text{ kJ} \quad (\text{exotérmica})$$

Terceira reação: $3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HNO}_3 + \text{NO}$

$$\Delta_r H^\circ = [2 \Delta_f H^\circ(\text{HNO}_3) + \Delta_f H^\circ(\text{NO})] - [3 \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})]$$

$$\text{produtos: } 2(-173,2) + (+90,4) = -346,4 + 90,4 = -256,0$$

$$\text{reagentes: } 3(+33,9) + (-258,8) = 101,7 - 258,8 = -157,1$$

$$\Delta_r H^\circ = -256,0 - (-157,1) = -98,9 \text{ kJ}$$

Este valor corresponde a 3 mols de NO_2 , ou $-32,97 \text{ kJ}$ por mol de NO_2 .
Para 350 g de NO_2 , com $M(\text{NO}_2) = 46 \text{ g mol}^{-1}$:

$$n(\text{NO}_2) = \frac{350 \text{ g}}{46 \text{ g mol}^{-1}} = 7,61 \text{ mol}$$

$$\Delta H = (7,61 \text{ mol})(-32,97 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta H_3 = -251 \text{ kJ} \quad (\text{exotérmica})$$

(c) Condições que favorecem a produção de ácido nítrico

Analisando a terceira reação, $3\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$, com $\Delta_r H^\circ = -98,9 \text{ kJ}$:

Variável	Ação	Justificativa
Temperatura	Diminuir	A reação é exotérmica; o calor é “produto”. Resfriar desloca o equilíbrio para a direita. Industrialmente as torres de absorção operam refrigeradas.
Pressão	Aumentar	Contando apenas os gases: 3 mols à esquerda contra 1 à direita, logo $\Delta n_{\text{gás}} = -2$. Comprimir favorece o lado de menor volume gasoso — os produtos. As torres modernas trabalham a 8–12 atm.
Volume	Diminuir	É a outra face do item anterior: reduzir o volume aumenta a pressão.
Concentração	Excesso de NO_2 e de H_2O Remover NO	Aumentar reagentes desloca para os produtos. Retirar continuamente o NO — que, aliás, é reciclado para a etapa 2 — mantém o quociente Q abaixo de K e a reação em curso.

A tensão prática. Baixa temperatura favorece o equilíbrio mas *desacelera* a cinética. A planta industrial opera num compromisso: fria o bastante para o rendimento, quente o bastante para a velocidade — e recupera o que falta com pressão elevada e reciclo do NO .

(d) Energia envolvida na obtenção de 1 L de ácido fumegante

Passo 1 — massa de solução.

$$m_{\text{solução}} = dV = (1,42 \text{ g cm}^{-3})(1000 \text{ cm}^3) = 1420 \text{ g}$$

Passo 2 — massa de HNO_3 puro (70 % em massa):

$$m(\text{HNO}_3) = 0,70 \times 1420 \text{ g} = 994 \text{ g}$$

Passo 3 — quantidade de matéria.

$$M(\text{HNO}_3) = 1 + 14 + 3(16) = 63 \text{ g mol}^{-1} \quad n = \frac{994}{63} = 15,8 \text{ mol}$$

Passo 4 — energia, pela terceira reação. Ela produz 2 mols de HNO_3 liberando 98,9 kJ, isto é 49,45 kJ por mol de ácido:

$$E = (15,8 \text{ mol})(49,45 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$E \approx 7,8 \times 10^2 \text{ kJ liberados}$$

Sinal e sentido. Como as três etapas do Ostwald são exotérmicas, a energia é **liberada**, não gasta. Uma planta de ácido nítrico é, de fato, exportadora líquida de energia: o calor recuperado dos reatores gera vapor para a própria unidade.

Uma leitura alternativa do enunciado

O comando “qual a energia utilizada” é ambíguo. Se em vez da terceira reação se quisesse a energia associada à *formação* do ácido a partir dos elementos, usar-se-ia diretamente $\Delta_f H^\circ(\text{HNO}_3, aq) = -173,2 \text{ kJ mol}^{-1}$:

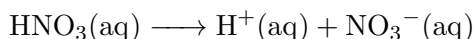
$$E = (15,8)(173,2) = 2,7 \times 10^3 \text{ kJ}$$

Como o item (c) fixa explicitamente a terceira reação como referência da questão, adotamos aqui a mesma base. Em ambas as leituras a energia é **liberada**.

(e) pH da solução de HNO_3 0,1 mol/L

Caminho direto — usando o grau de ionização fornecido.

O HNO_3 é um ácido forte; com $\alpha = 93 \%$, a concentração de íons hidrogênio é



$$[\text{H}^+] = \alpha C = 0,93 \times 0,1 = 9,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(9,3 \times 10^{-2}) = 2 - \log 9,3 = 2 - 0,968$$

$$\text{pH} = 1,03$$

Verificação pelo K_a . Com $\text{p}K_a = -1,4$:

$$K_a = 10^{-\text{p}K_a} = 10^{1,4} = 25,1$$

Montando o equilíbrio $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ com $x = [\text{H}^+]$:

$$\frac{x^2}{0,1 - x} = 25,1 \implies x^2 + 25,1x - 2,51 = 0$$

$$x = \frac{-25,1 + \sqrt{630,0 + 10,04}}{2} = \frac{-25,1 + 25,30}{2} = 0,0997$$

$$\text{pH} = -\log(0,0997) = 1,00$$

Os dois dados não são exatamente compatíveis

O $K_a = 25,1$ implica $\alpha = 99,7 \%$, e não os 93 % informados (um α de 93 % corresponderia a $K_a \approx 1,2$, isto é $\text{p}K_a \approx -0,09$). O enunciado, portanto, oferece dois parâmetros ligeiramente inconsistentes.

Felizmente o resultado é **robusto**: as duas rotas dão $\text{pH} \approx 1,0$, e a diferença (1,03 contra 1,00) é de 3 % em $[\text{H}^+]$. A razão é que, para um ácido forte em concentração 0,1 mol L^{-1} , praticamente todo o soluto se ioniza de qualquer maneira, e $\text{pH} \approx -\log C = 1$ é uma excelente aproximação.

Resposta

- (a) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$; $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
(b) $\Delta H_2 = -471 \text{ kJ}$ (para 250 g de NO); $\Delta H_3 = -251 \text{ kJ}$ (para 350 g de NO_2)
(c) Baixar temperatura, elevar pressão (reduzir volume), excesso de NO_2 e H_2O , remoção contínua do NO.
(d) $n(\text{HNO}_3) = 15,8 \text{ mol}$; $E \approx 7,8 \times 10^2 \text{ kJ liberados}$.
(e) $\text{pH} = 1,03$ (por α) ou 1,00 (por K_a).

Questão exclusiva da Modalidade A

A Modalidade B traz, nesta posição, uma questão sobre substituições nucleofílicas (S_N1/S_N2 e teste de Lucas). Não há, portanto, resolução oficial para confronto — os cálculos acima foram verificados internamente, e o item (e) foi resolvido por dois caminhos independentes.

Questão 16

Em 2006, um ex-agente da KGB foi assassinado em Londres. As investigações demonstraram que a causa da morte foi o envenenamento com o isótopo radioativo ^{210}Po , colocado em sua comida.

- a) O $^{210}_{84}\text{Po}$ é preparado pelo bombardeamento de $^{209}_{83}\text{Bi}$ com nêutrons. Escreva uma equação para a reação.
b) Quem descobriu o elemento polônio? E qual a contribuição desse elemento no experimento de Rutherford?
c) O tempo de meia-vida do $^{210}_{84}\text{Po}$ é de 138 d e ele decai com a emissão de uma partícula α . Escreva uma equação para o processo de decaimento. Considere que uma amostra de $^{210}_{84}\text{Po}$ de altíssima pureza foi preparada, guardada e isolada por 276 dias. Após esse período, quais elementos químicos estarão presentes na amostra e em que proporção, em número de átomos?
d) Calcule a energia de uma partícula α emitida. Pressuponha que o núcleo pai e o núcleo filho têm energia cinética igual a zero.
e) A ingestão de $1 \mu\text{g}$ de ^{210}Po pode ser fatal. Qual é a energia total liberada por esta quantidade?

Dados

Massas atômicas (u): $^{210}\text{Po} = 209,98285$; $^{206}\text{Pb} = 205,97444$; $\alpha = 4,00150$.
 $1 \text{ u} = 1,66 \times 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$; $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Resolução comentada

(a) Síntese do ^{210}Po

Equação global. Balanceando número de massa e número atômico:



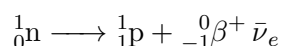
Conferência:

	Número de massa	Número atômico
Esquerda	$209 + 1 = 210$	$83 + 0 = 83$
Direita	$210 + 0 = 210$	$84 + (-1) = 83$

O mecanismo real, em duas etapas. O processo global acima esconde uma sequência de dois eventos distintos:

1. Captura neutrônica: $^{209}_{83}\text{Bi} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{210}_{83}\text{Bi} + \gamma$
2. Decaimento β^- : $^{210}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\beta \quad (t_{1/2} = 5,0 \text{ d})$

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

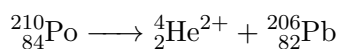


O número de massa não muda; o número atômico sobe uma unidade — e é assim que o bismuto ($Z = 83$) vira polônio ($Z = 84$).

(b) Descoberta e papel histórico do polônio

Quem descobriu. O polônio foi descoberto em **1898** por **Marie Curie** e **Pierre Curie**, trabalhando com resíduos de pechblenda (minério de urânio). Foi o *primeiro* elemento que o casal isolou, e Marie o batizou em homenagem à Polônia, sua terra natal, então ocupada. A descoberta do rádio veio poucos meses depois, no mesmo ano.

A contribuição para o experimento de Rutherford. O polônio é um **emissor α praticamente puro** — decai por emissão de partículas α com energia bem definida e quase sem radiação γ acompanhante. Isso fez dele a fonte ideal para o experimento da folha de ouro (Geiger–Marsden, 1909):



O feixe de partículas α foi dirigido contra uma lâmina finíssima de ouro. O resultado — a maioria atravessando sem desvio, mas uma fração ínfima retrocedendo em ângulos grandes — foi incompatível com o modelo de Thomson (“pudim de passas”), no qual a carga positiva estaria difusa.

A conclusão de Rutherford: a carga positiva e quase toda a massa concentram-se num **núcleo** minúsculo e denso, com os elétrons ocupando um volume comparativamente enorme. Nas palavras dele, foi como disparar um projétil contra papel de seda e vê-lo voltar. Nasceu o **modelo nuclear** do átomo, o “sistema planetário”.

(c) Decaimento e composição da amostra após 276 dias

A equação de decaimento. A emissão α subtrai 4 do número de massa e 2 do número atômico:



Consultando a tabela periódica, $Z = 82$ é o **chumbo**. O ^{206}Pb é estável — é o produto final da série radioativa do urânio.

Quantas meias-vidas se passaram.

$$n = \frac{t}{t_{1/2}} = \frac{276 \text{ d}}{138 \text{ d}} = 2$$

A fração remanescente. Cada meia-vida reduz a quantidade de núcleos pais à metade:

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^n = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$$

Tempo	Meias-vidas	$N(\text{Po})$	$N(\text{Pb})$	Razão Po:Pb
0	0	N_0	0	—
138 d	1	$N_0/2$	$N_0/2$	1 : 1
276 d	2	$N_0/4$	$3N_0/4$	1 : 3

Resposta. Estarão presentes **polônio** e **chumbo**, na proporção

$$N(\text{Po}) : N(\text{Pb}) = 1 : 3$$

isto é, 25 % dos átomos ainda são ^{210}Po e 75 % já são ^{206}Pb . (O hélio das partículas α , após captar dois elétrons, também está lá, mas como gás — normalmente escapa da amostra sólida.)

(d) Energia de uma partícula α

O princípio. A massa dos produtos é menor que a do núcleo original; a diferença — o **defeito de massa** — converte-se em energia segundo $E = \Delta m c^2$.

Passo 1 — defeito de massa.

$$\Delta m = m(^{210}\text{Po}) - [m(\alpha) + m(^{206}\text{Pb})]$$

$$\Delta m = 209,98285 - (4,00150 + 205,97444) \text{ u} = 209,98285 - 209,97594 \text{ u}$$

$$\Delta m = 6,91 \times 10^{-3} \text{ u}$$

Note a delicadeza do cálculo: a diferença aparece só na terceira casa decimal, e por isso as massas foram dadas com cinco.

Passo 2 — converter para quilogramas.

$$\Delta m = (6,91 \times 10^{-3} \text{ u}) \left(1,66 \times 10^{-27} \frac{\text{kg}}{\text{u}}\right) = 1,147 \times 10^{-29} \text{ kg}$$

Passo 3 — aplicar a equivalência de Einstein.

$$E = \Delta m c^2 = (1,147 \times 10^{-29} \text{ kg})(3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 = (1,147 \times 10^{-29})(9 \times 10^{16})$$

$$E = 1,03 \times 10^{-12} \text{ J por desintegração}$$

Em unidades da física nuclear

Convertendo para elétron-volts ($1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$):

$$E = \frac{1,03 \times 10^{-12}}{1,602 \times 10^{-19}} = 6,4 \times 10^6 \text{ eV} = 6,4 \text{ MeV}$$

Para comparação, uma ligação química típica vale $\sim 4 \text{ eV}$. Uma única desintegração α carrega, portanto, energia equivalente à de cerca de **um milhão e meio** de ligações covalentes. O valor experimental da partícula α do ^{210}Po é $5,3 \text{ MeV}$; a diferença vem da precisão limitada das massas e do fato de o cálculo ignorar a energia de recuo do núcleo filho, como o próprio enunciado autoriza.

(e) Energia total liberada por $1 \mu\text{g}$ de ^{210}Po

Passo 1 — quantos átomos há em $1 \mu\text{g}$.

$$n = \frac{1,00 \times 10^{-6} \text{ g}}{209,98 \text{ g mol}^{-1}} = 4,762 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

$$N = n N_A = (4,762 \times 10^{-9})(6,022 \times 10^{23}) = 2,868 \times 10^{15} \text{ átomos}$$

Passo 2 — energia total. Cada átomo que decai libera $1,03 \times 10^{-12} \text{ J}$:

$$E_{\text{total}} = N \times E_{\text{unitária}} = (2,868 \times 10^{15})(1,03 \times 10^{-12} \text{ J})$$

$$E_{\text{total}} \approx 2,9 \times 10^3 \text{ J} \approx 2,9 \text{ kJ}$$

Por que uma micrograma mata

Três quilojoules parecem pouco — é a energia de menos de um grama de açúcar. O que torna o ^{210}Po letal não é a *quantidade* de energia, e sim onde e como ela é depositada.

- **Alcance curtíssimo.** Partículas α percorrem apenas $\sim 40 \mu\text{m}$ em tecido — algumas células. Toda a energia é despejada num volume minúsculo, com densidade de ionização brutal.
- **Ionização massiva.** Cada partícula de 5 MeV produz da ordem de 10^5 pares de íons ao longo de sua trajetória, fragmentando DNA e proteínas.
- **Ingestão anula a blindagem.** Fora do corpo, o polônio é inofensivo: a camada morta da pele detém as partículas α . Ingerido, ele age diretamente sobre células vivas — e o organismo o distribui via corrente sanguínea para fígado, rins e medula óssea.
- **Tempo suficiente.** Com $t_{1/2} = 138 \text{ d}$, a dose é entregue ao longo de semanas, sem que o material decaia rápido demais.

Estima-se que a dose letal de ^{210}Po por ingestão seja da ordem de $1 \mu\text{g}$ — cerca de um bilionésimo do que seria necessário em massa de um veneno químico convencional como o cianeto.

Resposta

(a) $^{209}_{83}\text{Bi} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\beta$ (via $^{210}_{83}\text{Bi}$ intermediário)

(b) Marie e Pierre Curie (1898). Emissor α praticamente puro, usado como fonte no experimento da folha de ouro que estabeleceu o modelo nuclear.

(c) $^{210}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^4_2\alpha + {}^{206}_{82}\text{Pb}$; após 276 d (2 meias-vidas): polônio e chumbo na razão $1 : 3$.

$$(d) \Delta m = 6,91 \times 10^{-3} \text{ u} \Rightarrow E = 1,03 \times 10^{-12} \text{ J} (\approx 6,4 \text{ MeV})$$

$$(e) N = 2,87 \times 10^{15} \text{ átomos} \Rightarrow E_{\text{total}} \approx 2,9 \times 10^3 \text{ J}$$