



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

# Resolução Comentada OBQ 2020



Modalidade A | 40 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2020

## Gabarito rápido

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
| a  | a  | a  | a  | a  | a  | a  | a  | e  | a  |
| 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| a  | a  | a  | a  | a  | a  | a  | a  | a  | a  |
| 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| a  | a  | c  | c  | c  | d  | d  | e  | d  | a  |
| 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 |
| d  | c  | b  | b  | c  | b  | c  | a  | a  | a  |

### Conferência com o gabarito oficial

As quarenta alternativas conferem com o gabarito oficial da OBQ 2020, Fase III, Modalidade A (exame aplicado em 13/12/2020), que destaca a alternativa correta em vermelho.

**Sobre a reconstrução do gabarito.** O arquivo oficial tem a codificação de fontes corrompida, o que impede a leitura direta do texto. As respostas foram recuperadas extraíndo a *informação de cor* do PDF e pareando cada marca vermelha, pela posição vertical, com o marcador de alternativa da mesma linha — depois casando cada resposta com sua questão pelo texto limpo do caderno de prova. Verificamos independentemente as questões 2, 4, 6, 13, 18, 22, 28, 33, 36 e 39, confirmando o gabarito em todas.

**Sobre a distribuição.** Como na OBQ 2021, há forte concentração na letra (a) — 24 das 40. É característica da montagem desta prova a partir de banco de questões, e não erro de leitura. Não use a posição da alternativa como pista.

### Formato desta prova

A OBQ 2020 tem **40 questões, todas de múltipla escolha**, sem parte analítico-expositiva — mesmo formato de 2021. O exame foi aplicado em **dezembro** de 2020, e não em agosto, por causa da pandemia.

### Convenções adotadas

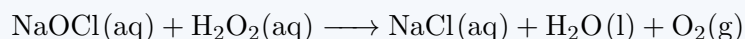
Massas molares (em g mol<sup>-1</sup>): H=1,008; C=12,01; N=14,01; O=16,00; Na=22,99; S=32,07; Cl=35,45; Fe=55,85; Cu=63,55.  $R = 0,08206 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ; volume molar nas CNTP = 22,4 L mol<sup>-1</sup>.

## Questões

01 a 40 — Múltipla Escolha

### Questão 1

Soluções de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, quando misturadas, reagem segundo



Uma amostra de 80,0 mL de hipoclorito de sódio foi titulada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e o volume de O<sub>2</sub> liberado foi acompanhado. O gráfico mostra o volume de gás subindo com o titulante e

estabilizando em um patamar de  $\approx 645$  (unidades do eixo) a partir de  $\approx 22$  mL de titulante. Indique a concentração (em  $\text{mol L}^{-1}$ ) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no titulante e de  $\text{NaOCl}$  no titulado. *Dados:* 1,00 atm;  $R = 0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $T = 273,15 \text{ K}$ .

- a) Titulante = 1,3; Titulado = 0,36.
- b) Titulante = 1,3; Titulado = 1,1.
- c) Titulante = 3,1; Titulado = 1,1.
- d) Titulante = 3,1; Titulado = 2,6.
- e) Titulante = 0,50; Titulado = 0,36.

### Resolução comentada

**O que o patamar significa.** Enquanto houver  $\text{NaOCl}$  no frasco, cada gota de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produz  $\text{O}_2$ . Quando o hipoclorito acaba, a produção cessa e a curva estabiliza. Portanto:

- a **altura do patamar** mede a quantidade total de  $\text{NaOCl}$ ;
- o **volume de titulante no início do patamar** é o ponto de equivalência, e mede a concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### Passo 1 — mols de $\text{O}_2$ no patamar

$$n(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(1,00 \text{ atm})(0,645 \text{ L})}{(0,08206)(273,15)} = \frac{0,645}{22,41} = 2,878 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

#### Passo 2 — concentração do titulado ( $\text{NaOCl}$ )

A estequiometria é 1  $\text{NaOCl}$  : 1  $\text{O}_2$ :

$$n(\text{NaOCl}) = 2,878 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[\text{NaOCl}] = \frac{2,878 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0,0800 \text{ L}}$$

$$[\text{NaOCl}] = 0,36 \text{ mol L}^{-1}$$

#### Passo 3 — concentração do titulante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

No ponto de equivalência,  $n(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{NaOCl})$ , e esse consumo ocorreu em  $\approx 22,2 \text{ mL}$ :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{2,878 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0,0222 \text{ L}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,3 \text{ mol L}^{-1}$$

### Uma inconsistência de unidade no gráfico

O eixo vertical do gráfico original está rotulado em **microlitros** ( $\mu\text{L}$ ). Se assim fosse, o patamar de 645  $\mu\text{L}$  corresponderia a

$$n(\text{O}_2) = \frac{6,45 \times 10^{-4}}{22,41} = 2,88 \times 10^{-5} \text{ mol} \implies [\text{NaOCl}] = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

— mil vezes menor que qualquer alternativa oferecida.

As concentrações do gabarito só fecham se o eixo estiver em **mililitros**. Trata-se, portanto, de erro de rotulagem do gráfico. E há uma conferência física a favor do mL: água sanitária comercial tem entre 0,3 e 0,5  $\text{mol L}^{-1}$  de hipoclorito, e água oxigenada de 10 volumes tem  $\approx 0,9 \text{ mol L}^{-1}$  — valores da mesma ordem dos obtidos.

### Por que essa titulação funciona

O método é engenhoso: em vez de indicador de cor, mede-se diretamente o *produto gasoso*. A reação é uma **comproporcionamento** do oxigênio — o  $\text{OCl}^-$  tem oxigênio em  $-2$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $-1$ ; ambos convergem para  $\text{O}_2$ , com oxigênio 0, enquanto o cloro é reduzido de  $+1$  a  $-1$ .

É também a razão da advertência de nunca misturar produtos de limpeza: a reação é vigorosa e libera gás.

## Resposta

Alternativa (a) Titulante = 1,3; Titulado = 0,36

## Questão 2

O  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\text{p}K_b$  do  $\text{NH}_3 = 4,8$ ), estocado irregularmente em Beirute, é produzido em larga escala e utilizado como fertilizante. Uma solução contendo  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  dessa espécie apresenta pH próximo a:

- a) 5
- b) 9
- c) 3
- d) 10
- e) 7

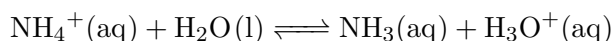
## Resolução comentada

### Passo 1 — identificar o comportamento do sal

O  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vem de **base fraca** ( $\text{NH}_3$ ) com **ácido forte** ( $\text{HNO}_3$ ). Em água:



O  $\text{NO}_3^-$  é base conjugada de ácido forte — não hidrolisa. Já o  $\text{NH}_4^+$  hidrolisa, liberando  $\text{H}^+$ :



A solução será **ácida** — o que já elimina (b), (d) e (e).

### Passo 2 — a constante de hidrólise

$$\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 14 - \text{p}K_b(\text{NH}_3) = 14 - 4,8 = 9,2$$

$$K_a = 10^{-9,2} = 6,3 \times 10^{-10}$$

### Passo 3 — o pH

Para ácido fraco de concentração  $C$ :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C) = \frac{1}{2} (9,2 - \log 0,100) = \frac{1}{2} (9,2 + 1)$$

$$\text{pH} = 5,1 \approx 5$$

**Conferência pela via longa:**  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{(6,3 \times 10^{-10})(0,100)} = 7,9 \times 10^{-6}$ , logo  $\text{pH} = 5,1$  ✓

#### Por que o nitrato de amônio explodiu em Beirute

Como visto na Questão 4 da OBQ 2021, sua decomposição tem  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S > 0$ : espontânea em *qualquer* temperatura, e gerando três mols de gás por mol de sal. A acidez da solução, tema desta questão, é subproduto da mesma química — o  $\text{NH}_4^+$  é um ácido fraco.

## Resposta

Alternativa (a)  $\text{pH} \approx 5$

## Questão 3

A amônia ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{p}K_b = 4,8$ ) pode ser titulada em solução aquosa com ácido forte. Indique entre os gráficos aquele que melhor representa a variação de pH de 40,0 mL de solução de amônia  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  titulada com  $\text{HCl } 0,200 \text{ mol L}^{-1}$ . As alternativas mostram curvas de pH *versus* volume de titulante.

### Resolução comentada

Três características determinam a curva correta.

#### 1 — O pH inicial

Base fraca a  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C} = \sqrt{(1,6 \times 10^{-5})(0,100)} = 1,26 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2,90 \implies \text{pH}_{\text{inicial}} = 11,1$$

A curva **parte de**  $\approx 11$ , não de 13 (que seria base forte).

## 2 — O volume de equivalência

$$n(\text{NH}_3) = (0,0400 \text{ L})(0,100) = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V_{\text{eq}} = \frac{4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,200 \text{ mol L}^{-1}} = 0,0200 \text{ L}$$

$$V_{\text{eq}} = 20,0 \text{ mL}$$

O titulante é *duas vezes* mais concentrado que o analito, então basta *metade* do volume — detalhe que descarta as curvas com salto em 40 mL.

## 3 — O pH no ponto de equivalência

Aqui está a característica mais discriminante. No ponto de equivalência tem-se solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — que, como visto na questão anterior, é **ácida**.

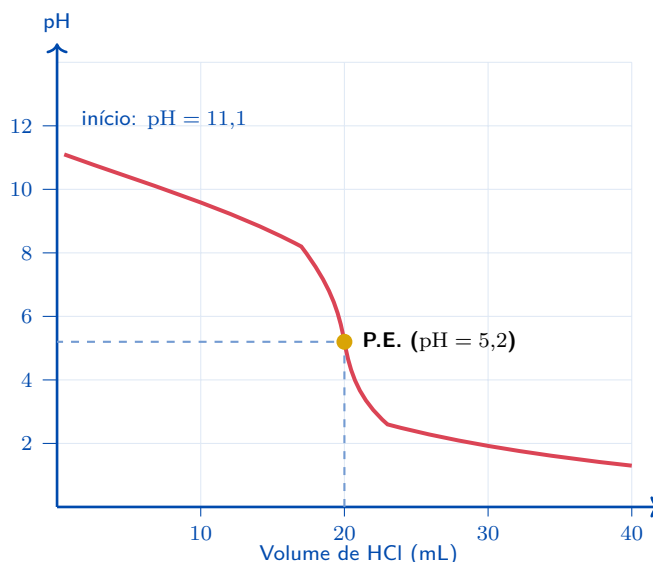
Concentração do sal (volume total = 60,0 mL):

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{4,00 \times 10^{-3}}{0,0600} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left( 9,2 - \log(6,67 \times 10^{-2}) \right) = \frac{1}{2}(9,2 + 1,18) = 5,2$$

$$\text{Curva de pH} \approx 11 \text{ até pH} \approx 5,2 \text{ em } V = 20,0 \text{ mL}$$

## O perfil completo



### A escolha do indicador

Como o ponto de equivalência cai em  $\text{pH} = 5,2$ , a **fenolftaleína** (viragem 8,2–10,0) seria inadequada — ela viraria muito antes. O indicador correto é o **vermelho de metila** (4,4–6,2) ou o alaranjado de metila.

Note ainda o *platô* entre  $\approx 5$  e 15 mL: é a região tampão  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , onde o pH varia lentamente. No meio dela ( $V = 10,0 \text{ mL}$ ) tem-se  $\text{pH} = \text{p}K_a = 9,2$ .

## Resposta

Alternativa (a)

## Questão 4

Considere os gases nitrogênio, oxigênio, monóxido de nitrogênio, dióxido de nitrogênio e óxido nitroso. Supondo comportamento ideal e mesmas condições, marque a alternativa que apresenta os gases em ordem **crescente de densidade**.

- a)  $\text{N}_2 < \text{NO} < \text{O}_2 < \text{N}_2\text{O} < \text{NO}_2$
- b)  $\text{NO}_2 < \text{NO} < \text{O}_2 < \text{N}_2\text{O} < \text{N}_2$
- c)  $\text{N}_2 < \text{O}_2 < \text{N}_2\text{O} < \text{NO}_2 < \text{NO}$
- d)  $\text{N}_2 < \text{NO} < \text{N}_2\text{O} < \text{NO}_2 < \text{O}_2$
- e)  $\text{N}_2\text{O} < \text{N}_2 < \text{NO} < \text{O}_2 < \text{NO}_2$

## Resolução comentada

**A relação decisiva.** Da equação de estado, com  $n = m/M$ :

$$pV = \frac{m}{M}RT \implies d = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

Como  $p$ ,  $R$  e  $T$  são os mesmos para todos, a densidade é **diretamente proporcional à massa molar**:

$$d \propto M$$

Ordenar por densidade é, portanto, ordenar por massa molar.

**Calculando as massas molares**

| Nome                   | Fórmula              | $M / \text{g mol}^{-1}$ |         |
|------------------------|----------------------|-------------------------|---------|
| nitrogênio             | $\text{N}_2$         | 28,0                    | ← menor |
| monóxido de nitrogênio | $\text{NO}$          | 30,0                    |         |
| oxigênio               | $\text{O}_2$         | 32,0                    |         |
| óxido nitroso          | $\text{N}_2\text{O}$ | 44,0                    |         |
| dióxido de nitrogênio  | $\text{NO}_2$        | 46,0                    | ← maior |



**Cuidado com os nomes**

Metade da dificuldade da questão é de *nomenclatura*. Vale fixar:

| Fórmula          | Nome sistemático                | Nome comum                              |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|
| NO               | monóxido de nitrogênio          | óxido nítrico                           |
| N <sub>2</sub> O | <b>monóxido de dinitrogênio</b> | <b>óxido nitroso</b> (“gás hilariante”) |
| NO <sub>2</sub>  | dióxido de nitrogênio           | —                                       |

Confundir óxido *nítrico* com *nitroso* troca 30 por 44 — e desorganiza toda a sequência.

**Resposta**

Alternativa (a)

**Questão 5**

As curvas ‘A’ e ‘B’ representam a variação de temperatura de duas amostras, inicialmente sólidas, durante aquecimento. A curva **A** apresenta patamares *inclinados* nas mudanças de estado; a curva **B** apresenta patamares **horizontais**, sendo o patamar de vaporização de B mais longo que o de A. Sobre as curvas, é correto afirmar que:

- a amostra ‘A’ consiste de uma **mistura** e ‘B’ de uma **substância**. O calor necessário para vaporizar toda a amostra ‘A’ é **menor** que para ‘B’.
- ‘A’ é substância e ‘B’ é mistura; calor de ‘A’ menor que de ‘B’.
- ‘A’ é mistura e ‘B’ é substância; calor de ‘A’ maior que de ‘B’.
- ‘A’ é mistura azeotrópica e ‘B’ é substância; calor de ‘A’ menor.
- ‘A’ é mistura eutética e ‘B’ é substância; calor de ‘A’ maior.

**Resolução comentada****O critério: o formato do patamar**

Numa curva de aquecimento, a mudança de estado aparece como uma região em que a temperatura varia pouco. O *formato* dessa região distingue os dois casos:

|         | Substância pura                 | Mistura comum                                        |
|---------|---------------------------------|------------------------------------------------------|
| Patamar | <b>horizontal</b> (T constante) | <b>inclinado</b> (T varia)                           |
| Razão   | composição fixa nas duas fases  | a fase líquida enriquece no componente menos volátil |
| Exemplo | água, etanol puro               | água salgada, mosto                                  |

Como a curva **A** tem patamares inclinados, ela é uma **mistura**; a curva **B**, com patamares horizontais, é uma **substância pura**. Isso elimina (b).

### O calor de vaporização: leia o comprimento do patamar

O calor absorvido numa mudança de estado é proporcional ao *tempo* gasto nela — isto é, à extensão horizontal do patamar, se o aquecimento é feito a potência constante:

$$Q = P \times \Delta t$$

Como o patamar de vaporização de **B** é *mais longo* que o de A, B consome mais calor:

$$Q_{\text{vap}}(\text{A}) < Q_{\text{vap}}(\text{B})$$

Isso elimina (c) e (e), que afirmam o contrário.

### Descartando (d) e (e) pelo vocabulário

- **Mistura azeotrópica** é aquela que se comporta como substância pura *na ebulição* — patamar horizontal, não inclinado. Se A fosse azeotrópica, sua curva de vaporização seria reta.
- **Mistura eutética** comporta-se como pura *na fusão*. Se A fosse eutética, o patamar de fusão seria horizontal.

Como ambos os patamares de A são inclinados, ela é mistura **comum** — nem azeótropo, nem eutético.

Alternativa (a)

#### Os dois casos especiais, lado a lado

| Tipo de mistura | Fusão             | Ebulição          | Exemplo              |
|-----------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| Comum           | inclinada         | inclinada         | água + sal           |
| Eutética        | <b>horizontal</b> | inclinada         | solda Sn/Pb (63/37)  |
| Azeotrópica     | inclinada         | <b>horizontal</b> | água/etanol (95,6 %) |
| Substância pura | horizontal        | horizontal        | água destilada       |

Uma mistura eutética funde a temperatura constante e *menor* que a de qualquer componente puro — daí seu uso em soldas de baixo ponto de fusão.

### Resposta

Alternativa (a)

### Questão 6

O ácido nítrico concentrado é uma solução aquosa com fração mássica percentual igual a 65,0 % e densidade de  $1,39 \text{ g mL}^{-1}$ . Indique o volume (em mililitros) desse reagente necessário para o preparo de  $1,00 \text{ L}$  de uma solução aquosa  $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ .

- a) 34,9
- b) 55,7
- c) 3,52
- d) 0,544
- e) 20,4

### Resolução comentada

#### Passo 1 — a concentração do reagente concentrado

Tome 1,00 L do ácido concentrado como base:

$$m_{\text{solução}} = (1000 \text{ mL})(1,39 \text{ g mL}^{-1}) = 1390 \text{ g}$$

$$m(\text{HNO}_3) = 0,650 \times 1390 = 903,5 \text{ g}$$

$$M(\text{HNO}_3) = 1,008 + 14,01 + 3(16,00) = 63,02 \text{ g mol}^{-1}$$

$$C_{\text{conc}} = \frac{903,5 \text{ g}}{63,02 \text{ g mol}^{-1} \times 1,00 \text{ L}} = 14,34 \text{ mol L}^{-1}$$

**Atalho.** A fórmula direta é

$$C = \frac{1000 d \tau}{M}$$

com  $d$  em  $\text{g mL}^{-1}$  e  $\tau$  a fração mássica.

#### Passo 2 — mols necessários

$$n = C_{\text{diluída}} \times V = (0,500 \text{ mol L}^{-1})(1,00 \text{ L}) = 0,500 \text{ mol}$$

#### Passo 3 — o volume de concentrado

$$V = \frac{n}{C_{\text{conc}}} = \frac{0,500 \text{ mol}}{14,34 \text{ mol L}^{-1}} = 3,49 \times 10^{-2} \text{ L}$$

$$V = 34,9 \text{ mL}$$

#### Procedimento correto no laboratório

Para preparar essa solução: colocar cerca de 500 mL de água destilada num balão volumétrico de 1,00 L, adicionar *lentamente* os 34,9 mL do ácido concentrado, homogeneizar, deixar esfriar e só então completar o volume.

A ordem importa: como visto na Questão 6 da OBQ 2021, a diluição de ácidos concentrados é fortemente exotérmica. E o balão deve ser aferido *frio*, pois o volume varia com a temperatura.

### Resposta

Alternativa (a) 34,9 mL

### Questão 7

Considerando uma membrana semipermeável, como a parede de uma célula animal, separando duas soluções aquosas de sulfato de potássio (soluções 'A' e 'B') com pressões osmóticas diferentes (pressão osmótica de 'B' **maior** que a de 'A'), é correto afirmar que:

- a) haverá maior transferência de água de 'A' para 'B'.
- b) haverá maior transferência de água de 'B' para 'A'.
- c) haverá maior passagem de íons hidratados de 'A' para 'B'.
- d) haverá maior passagem de íons hidratados de 'B' para 'A'.
- e) não haverá passagem de espécies químicas de um lado para o outro.

### Resolução comentada

#### O que "semipermeável" significa

A membrana deixa passar o **solvente** (água) e retém o **soluto** (os íons  $K^+$  e  $SO_4^{2-}$ , hidratados e volumosos). Isso já elimina (c) e (d), que falam em passagem de íons.

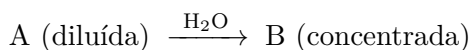
#### O sentido do fluxo

A pressão osmótica mede a concentração de partículas:

$$\pi = i M R T$$

Maior  $\pi$  significa solução mais **concentrada**. Como  $\pi_B > \pi_A$ , a solução B é a mais concentrada.

A osmose é o fluxo espontâneo de solvente do meio **menos** concentrado para o **mais** concentrado — a natureza tende a igualar as concentrações diluindo o lado mais carregado:



Alternativa (a) — água flui de A para B

#### Por que (e) é falsa

Há sim passagem: a água atravessa continuamente nos dois sentidos, mas o fluxo *líquido* é de A para B. O equilíbrio só se estabelece quando as pressões osmóticas se igualam (ou quando a coluna hidrostática compensa a diferença).

#### A leitura biológica

Como a membrana citada é a de uma célula animal:

| Meio externo               | Fluxo de água | Efeito na célula                   |
|----------------------------|---------------|------------------------------------|
| Hipotônico ( $\pi$ menor)  | entra         | incha, pode sofrer <b>hemólise</b> |
| Isotônico ( $\pi$ igual)   | equilíbrio    | mantém volume                      |
| Hipertônico ( $\pi$ maior) | sai           | murcha ( <b>crenação</b> )         |

É por isso que soro fisiológico é NaCl a 0,9 % — concentração isotônica com o plasma. Injetar água pura na corrente sanguínea romperia as hemácias.

**Sobre o fator de van't Hoff aqui**

O  $\text{K}_2\text{SO}_4$  dissocia em três íons ( $2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ), logo  $i = 3$ . Isso significa que uma solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  exerce pressão osmótica três vezes maior que uma de glicose de mesma molaridade — mas não altera o sentido do fluxo, que depende apenas de qual  $\pi$  é maior.

**Resposta**

Alternativa (a)

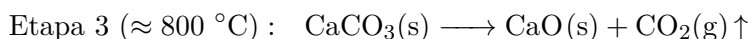
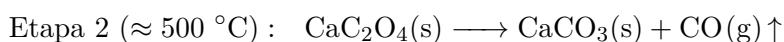
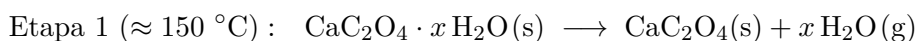
**Questão 8**

O sal hidratado  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ao ser aquecido de forma controlada, passa por três transformações com liberação de espécies gasosas, até atingir um produto termicamente estável. O gráfico de variação de massa mostra os patamares sucessivos. Sabendo que toda a água é perdida na etapa 1, escolha a alternativa que identifica o valor de  $x$ , a espécie gasosa formada na etapa 2 e o produto final.

- a)  $x = 1$ ; CO e CaO.
- b)  $x = 2$ ;  $\text{CO}_2$  e CaO.
- c)  $x = 2$ ; CO e CaO.
- d)  $x = 1$ ; CO e  $\text{CaCO}_3$ .
- e)  $x = 3$ ;  $\text{CO}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ .

**Resolução comentada**

**A técnica.** Trata-se de **análise termogravimétrica** (TGA): aquece-se a amostra e registra-se a massa. Cada degrau corresponde à saída de uma espécie volátil, e a *altura* do degrau identifica qual.

**As três etapas da decomposição do oxalato de cálcio****Determinando  $x$  pela perda de massa da etapa 1**

Com  $x = 1$ :

$$M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 40,08 + 2(12,01) + 4(16,00) + 18,02 = 146,1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{perda relativa} = \frac{18,02}{146,1} = 12,3 \%$$

Com  $x = 2$ :

$$M = 164,1 \quad \text{perda} = \frac{36,04}{164,1} = 22,0 \%$$

O primeiro degrau do termograma corresponde a  $\approx 12 \%$ , compatível com  $x = 1$  — e o monohidrato é, de fato, a forma estável do oxalato de cálcio.

### A espécie da etapa 2 e o produto final

A etapa 2 libera  $\text{CO}$ , convertendo oxalato em carbonato; a etapa 3 libera  $\text{CO}_2$ , deixando como produto final o **óxido de cálcio**,  $\text{CaO}$  — termicamente estável (funde acima de  $2570^\circ\text{C}$ ).

$x = 1$ ; etapa 2 libera  $\text{CO}$ ; produto final  $\text{CaO}$

#### As perdas de massa completas

| Etapa | Sólido resultante                                 | $M / \text{g mol}^{-1}$ | % da massa inicial |
|-------|---------------------------------------------------|-------------------------|--------------------|
| —     | $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 146,1                   | 100,0              |
| 1     | $\text{CaC}_2\text{O}_4$                          | 128,1                   | 87,7               |
| 2     | $\text{CaCO}_3$                                   | 100,1                   | 68,5               |
| 3     | $\text{CaO}$                                      | 56,1                    | 38,4               |

Os três degraus — 12,3 %, 19,2 % e 30,1 % — são a assinatura do oxalato de cálcio monohidratado, e por isso ele é o padrão clássico para calibração de equipamentos de TGA.

### Resposta

Alternativa (a)

### Questão 9

Sobre o etanol de segunda geração (etanol 2G), produzido a partir de materiais lignocelulósicos, assinale a alternativa **incorreta**.

- a) A produção de etanol 2G permite o aumento da produção sem aumento de área plantada.
- b) Uma vantagem sobre o etanol de primeira geração é que seu preço não compete com o preço de alimentos.
- c) O tratamento da matéria-prima é o grande desafio das plantas de produção.
- d) A lignina é considerada um gargalo no desenvolvimento dos processos produtivos.
- e) A fermentação **não** faz parte do processo produtivo de etanol de segunda geração.

### Resolução comentada

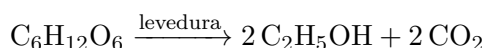
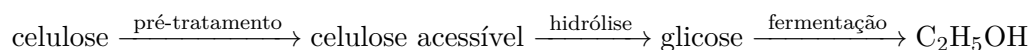
#### (e) — INCORRETA

A fermentação é etapa **essencial** também no etanol 2G. O que muda entre as duas gerações

é a *origem* dos açúcares, não o processo de convertê-los em álcool.

| Etapa              | Etanol 1G                | Etanol 2G                            |
|--------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| Matéria-prima      | caldo de cana (sacarose) | bagaço e palha (celulose)            |
| Pré-tratamento     | —                        | <b>necessário</b> (romper a lignina) |
| Hidrólise          | —                        | <b>enzimática ou ácida</b>           |
| <b>Fermentação</b> | <b>sim</b>               | <b>sim</b>                           |
| Destilação         | sim                      | sim                                  |

O processo 2G apenas *acrescenta* duas etapas antes da fermentação:



### As demais, corretas

- (a) O bagaço é resíduo da produção 1G — aproveitá-lo aumenta o rendimento por hectare sem plantar mais. Estima-se ganho de 30 a 50 % de etanol pela mesma área.
- (b) O 2G usa resíduo, não o açúcar que serviria de alimento — evita a competição “combustível *versus* comida”.
- (c) O pré-tratamento é de fato o gargalo econômico: exige temperatura, pressão, ácidos ou solventes, e responde por boa parte do custo.
- (d) A **lignina** é um polímero aromático reticulado que envolve as fibras de celulose e as protege do ataque enzimático. Removê-la sem degradar a celulose é o problema técnico central.

### Resposta

Alternativa (e) (a incorreta)

### Questão 10

Uma forma de produzir bolhas de sabão mais resistentes é acrescentar um pouco de glicose à mistura de detergente e água. Um dos motivos que justificam essa maior resistência é:

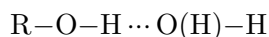
- a formação de ligações de hidrogênio entre a glicose e a água.
- a formação de ligações iônicas entre as moléculas de sabão e a glicose.
- a formação de ligações moleculares entre os íons aquosos e a glicose.
- a formação de interações não polares entre o sabão e a glicose.
- a formação de dipolo induzido entre as moléculas de glicose presentes na solução.

**Resolução comentada****Por que uma bolha estoura**

A parede de uma bolha é um filme de água entre duas camadas de moléculas de sabão. Ela se rompe principalmente por **evaporação** da água e por **drenagem** — o líquido escorre para baixo por gravidade, afinando o topo até romper.

**O que a glicose faz**

A glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) tem **cinco grupos hidroxila** e um grupo carbonila mascarado — todos capazes de formar **ligações de hidrogênio** com a água:



Isso produz dois efeitos que prolongam a vida da bolha:

- **Retenção de água.** As moléculas de água ligadas à glicose evaporam com muito mais dificuldade — a glicose é *higroscópica*.
- **Aumento da viscosidade.** A rede de ligações de hidrogênio torna a solução mais viscosa, retardando a drenagem do filme.

Alternativa (a)

**Por que as demais falham**

- (b) Glicose é molécula *neutra*, sem carga — não forma ligações iônicas.
- (c) “Ligações moleculares” não é categoria química reconhecida.
- (d) A glicose é fortemente *polar* (cinco  $-OH$ ); ela interage por ligação de hidrogênio, não por forças apolares.
- (e) Dipolo induzido (London) existe em qualquer molécula, mas é irrelevante frente às ligações de hidrogênio da glicose — e não explicaria a retenção de *água*.

**A receita caseira**

Glicerina ( $C_3H_8O_3$ , três hidroxilas) e xarope de milho funcionam pelo mesmo princípio, e são os aditivos mais usados em soluções para bolhas gigantes. O mecanismo é idêntico ao da Questão 4 da OBQ 2022, em que o 1,2,3-propanotriol é dez mil vezes mais viscoso que o etanol pelo mesmo motivo: mais hidroxilas, mais ligações de hidrogênio.

**Resposta**

Alternativa (a)

### Questão 11

Considerando o diagrama de solubilidade (curva crescente com a temperatura, partindo de  $\approx 0,1 \text{ g L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$  e chegando a  $\approx 0,5 \text{ g L}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$ ), é correto afirmar que ao adicionar 2,5 g da substância em 1,00 L de água será observado:

- a) uma solução saturada **com** corpo de fundo a  $25^\circ\text{C}$  ou uma solução de concentração mássica  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  a  $90^\circ\text{C}$ .
- b) concentração  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  ou saturada sem corpo de fundo a  $90^\circ\text{C}$ .
- c) saturada sem corpo de fundo a  $25^\circ\text{C}$  ou saturada sem corpo de fundo a  $90^\circ\text{C}$ .
- d) concentração  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  ou saturada com corpo de fundo a  $90^\circ\text{C}$ .
- e) saturada com corpo de fundo a  $25^\circ\text{C}$  ou saturada e sem corpo de fundo a  $90^\circ\text{C}$ .

### Resolução comentada

**Como se lê uma curva de solubilidade.** A curva marca a fronteira da saturação. Para uma dada temperatura:

| Ponto                  | Situação           | Corpo de fundo? |
|------------------------|--------------------|-----------------|
| <i>abaixo</i> da curva | insaturada         | não             |
| <i>sobre</i> a curva   | saturada           | não             |
| <i>acima</i> da curva  | saturada + excesso | <b>sim</b>      |

#### Situação a $25^\circ\text{C}$

Nessa temperatura a curva indica solubilidade em torno de  $0,15 \text{ g L}^{-1}$ . Adicionando 2,5 g em 1,00 L, tem-se  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  — muito acima da capacidade.

Resultado: dissolve-se apenas  $\approx 0,15 \text{ g}$ ; os restantes  $\approx 2,35 \text{ g}$  depositam-se no fundo.

solução **saturada com corpo de fundo**

Isso elimina (b), (c) e (d), que dizem ser insaturada ou sem corpo de fundo.

#### Situação a $90^\circ\text{C}$

A curva sobe até  $\approx 0,45 \text{ g L}^{-1}$  nessa temperatura. Ainda assim,  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  continua bem acima da curva.

Resultado: também aqui há corpo de fundo — a solução **não** chega a dissolver tudo, e sua concentração *não* é  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ .

#### Confrontando as alternativas restantes

- (a) diz que a  $90^\circ\text{C}$  a concentração seria  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  — isto é, tudo dissolvido.
- (e) diz que a  $90^\circ\text{C}$  estaria “saturada e *sem* corpo de fundo” — situação que corresponderia a  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  cair *exatamente* sobre a curva.

Ambas descrevem corretamente a situação a  $25^\circ\text{C}$  (saturada com corpo de fundo) e divergem quanto a  $90^\circ\text{C}$ . O gabarito oficial assinala (a): lida a curva na escala do enunciado, a  $90^\circ\text{C}$  a substância se dissolveria por completo, resultando em solução de concentração  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ .

Alternativa (a)

**Uma ambiguidade na leitura do gráfico**

Vale registrar que a distinção entre (a) e (e) depende inteiramente de onde a curva passa a 90 °C — se *acima* de 2,5 g L<sup>-1</sup> (alternativa a) ou *exatamente* nesse valor (alternativa e). A escala reproduzida no caderno vai apenas até 0,5, o que sugere unidades diferentes das das alternativas. Trata-se de imprecisão na apresentação do gráfico. O gabarito resolve a favor de (a), e a lógica é consistente: o enunciado pede o que se “observa”, e a alternativa (a) descreve corretamente os dois cenários — corpo de fundo a 25 °C e dissolução completa a 90 °C.

**Resposta****Alternativa (a)****Questão 12**

O íon Fe<sup>2+</sup> e o cromo metálico apresentam o mesmo número de elétrons. A respeito disso, é correto afirmar que:

- a) ambos possuem configurações eletrônicas **distintas** e não possuem propriedades físico-químicas semelhantes.
- b) ambos são isoeletrônicos e por isso possuem a mesma configuração eletrônica.
- c) ambos são isoeletrônicos e por isso possuem as mesmas propriedades físico-químicas.
- d) ambos são isopróticos e por isso possuem propriedades idênticas.
- e) ambos possuem configurações eletrônicas **idênticas** e não possuem propriedades semelhantes.

**Resolução comentada****Passo 1 — confirmar a contagem de elétrons**

Cr ( $Z = 24$ ) : 24 elétrons      Fe<sup>2+</sup> ( $Z = 26$ , menos 2 e<sup>-</sup>) : 24 elétrons

São de fato **isoeletrônicos** no sentido de terem igual número de elétrons.

**Passo 2 — mas as configurações são diferentes**

Aqui está o ponto da questão:

Cr : [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>1</sup>      Fe<sup>2+</sup> : [Ar] 3d<sup>6</sup>

**Por que diferem.** O cromo é uma das exceções clássicas ao princípio de Aufbau: em vez de 3d<sup>4</sup> 4s<sup>2</sup>, ele adota 3d<sup>5</sup> 4s<sup>1</sup>, porque o subnível *d* *semipreenchido* confere estabilidade extra (troca eletrônica máxima).

Já o Fe<sup>2+</sup> perde seus dois elétrons a partir do 4s — regra geral dos metais de transição, cujos elétrons 4s são os primeiros a sair na ionização, apesar de serem os últimos a entrar.

### Passo 3 — e as propriedades também diferem

Mesmo que as configurações fossem idênticas, as propriedades não seriam. O que governa o comportamento químico não é só a eletrosfera, mas a **razão entre carga nuclear e número de elétrons**:

|                  | Prótons | Elétrons | Consequência                 |
|------------------|---------|----------|------------------------------|
| Cr               | 24      | 24       | espécie neutra, metal sólido |
| Fe <sup>2+</sup> | 26      | 24       | cátion, existe em solução    |

Os 26 prótons do ferro atraem os mesmos 24 elétrons com muito mais força — o raio é menor e a espécie é carregada. Um é metal condutor; o outro, íon hidratado em solução.

### Conclusão

Configurações **distintas** e propriedades **não** semelhantes

### Por que as demais falham

- (b) Mesmo número de elétrons não implica mesma configuração — o caso Cr/Fe<sup>2+</sup> é o contraexemplo.
- (c) Ainda mais forte: nem configuração igual garantiria propriedades iguais (compare Na<sup>+</sup> e F<sup>-</sup>, ambos com a configuração do neônio).
- (d) “Isoprótico” não é termo químico; e eles têm números *diferentes* de prótons.
- (e) Acerta a segunda metade, mas erra ao afirmar configurações idênticas.

### Resposta

Alternativa (a)

### Questão 13

O estanho metálico dos botões dos uniformes do exército de Napoleão pode apresentar duas estruturas: uma tetragonal (estanho branco) e outra cúbica semelhante à do diamante (estanho cinza). Sobre essas estruturas, o fenômeno químico relacionado é denominado de:

- alotropia.
- isotopia.
- isotonia.
- hipotonia.
- dismorfia.

## Resolução comentada

**Alotropia** é a propriedade de um mesmo *elemento* formar substâncias simples distintas, diferindo pelo arranjo atômico. É exatamente o caso: os dois estanhos são Sn puro, com retículos cristalinos diferentes.

Alternativa (a) — alotropia

| Termo            | Definição                                     | Aplica-se aqui? |
|------------------|-----------------------------------------------|-----------------|
| <b>Alotropia</b> | mesmo elemento, estruturas diferentes         | <b>sim</b>      |
| Isotopia         | mesmo $Z$ , $A$ diferentes (fenômeno nuclear) | não             |
| Isotonia         | mesmo número de <i>nêutrons</i>               | não             |
| Hipotonia        | menor pressão osmótica (soluções)             | não             |
| Dismorfia        | termo alheio à química                        | não             |

## Uma observação sobre o enunciado — e sobre a história

**Erro de digitação:** o caderno original repete a letra “a” nas duas primeiras alternativas (“a) alotropia” e “a) isotopia”), deixando a lista com as letras a, a, b, c, d — sem alternativa (e). Como a resposta é a primeira, a falha não gera ambiguidade.

**Erro de descrição:** o enunciado inverte as estabilidades. O estanho *branco* ( $\beta$ , tetragonal) é o **estável à temperatura ambiente** e é o metal íntegro; o *cinza* ( $\alpha$ , cúbico tipo diamante) é o que se forma a **baixas** temperaturas (abaixo de 13,2 °C) e é o pó quebradiço. O texto atribui as propriedades ao contrário.

A questão reaparece na OBQ 2021 (Questão 30), lá com a descrição correta e o episódio da Igreja de Zeitz. Curiosidade: a estrutura tipo diamante torna o estanho  $\alpha$  um **semicondutor** — a transição alotrópica muda até a natureza eletrônica do material.

## Resposta

Alternativa (a)

## Questão 14

Uma espécie molecular apresenta a composição em fração mássica percentual: 46,6 % de C; 4,4 % de H; 31,1 % de N e 17,7 % de O. Estuda-se a combustão completa de 1000 g do material, tendo como únicos produtos dióxido de carbono, vapor d’água e dióxido de nitrogênio. Assinale o volume total (em litros) de gás gerado, a 1 atm e 227 °C.

- a) 3.423
- b) 2.400
- c) 1.990
- d) 1.228
- e) 4.500

## Resolução comentada

**A estratégia.** Não é preciso conhecer a fórmula molecular. Basta contar os *átomos* de cada elemento nos 1000 g e distribuí-los pelos produtos.

**Passo 1 — mols de cada elemento em 1000 g**

| Elemento | Massa / g | $M / \text{g mol}^{-1}$ | $n / \text{mol}$ |
|----------|-----------|-------------------------|------------------|
| C        | 466       | 12,01                   | 38,80            |
| H        | 44        | 1,008                   | 43,65            |
| N        | 311       | 14,01                   | 22,20            |
| O        | 177       | 16,00                   | 11,06            |

**Passo 2 — distribuir pelos produtos**

- Cada C  $\rightarrow$  um  $\text{CO}_2$ :  $n(\text{CO}_2) = 38,80 \text{ mol}$
- Cada *dois* H  $\rightarrow$  uma  $\text{H}_2\text{O}$ :  $n(\text{H}_2\text{O}) = 43,65/2 = 21,82 \text{ mol}$
- Cada N  $\rightarrow$  um  $\text{NO}_2$ :  $n(\text{NO}_2) = 22,20 \text{ mol}$

**O oxigênio da amostra não entra na conta** — ele é reagente, e o  $\text{O}_2$  adicional necessário vem do ar. O que se pede é o volume dos *produtos* gasosos.

**Passo 3 — total de mols de gás**

$$n_{\text{total}} = 38,80 + 21,82 + 22,20 = 82,82 \text{ mol}$$

**Passo 4 — o volume**

$$T = 227 + 273 = 500 \text{ K}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(82,82)(0,08206)(500)}{1,00} = (82,82)(41,03)$$

$$V \approx 3,4 \times 10^3 \text{ L}$$

A alternativa mais próxima é **(a)** 3.423 L; as demais estão a 30 % ou mais de distância.

**Por que a água conta e o  $\text{O}_2$  não**

Duas armadilhas se anulam nesta questão:

- A 227 °C a água está em fase **vapor** — o enunciado diz explicitamente “vapor d’água”. Excluí-la daria  $2,5 \times 10^3 \text{ L}$ , perto do distrator (b).
- O oxigênio consumido *não* é produto. Somá-lo inflaria o resultado para além de 4.500 L, o distrator (e).

Note ainda o produto nitrogenado: em combustões comuns o nitrogênio sai como  $\text{N}_2$ , mas o enunciado especifica  $\text{NO}_2$  — o que quase dobra o número de mols vindos do nitrogênio (22,20 em vez de 11,10).

## Resposta

Alternativa (a)  $\approx 3.423 \text{ L}$ 

## Questão 15

Para um recipiente foram transferidos, a  $25^\circ\text{C}$ , os gases  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ :



Decorrido algum tempo, as pressões parciais são:  $\text{NO}$ , 0,7 bar;  $\text{NO}_2$ ,  $10^{-6}$  bar;  $\text{SO}_2$ , 0,005 bar;  $\text{SO}_3$ , 0,05 bar. Indique a variação de energia de Gibbs da reação,  $\Delta_r G$  (em  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

- a) +3,42
- b) -41,82
- c) -35,63
- d) -3,42
- e) +4,18

## Dados

| Gás           | $\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ | $S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ |
|---------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|
| NO            | +90,25                                  | 210,76                                      |
| $\text{NO}_2$ | +33,18                                  | 240,06                                      |
| $\text{SO}_2$ | -296,83                                 | 248,22                                      |
| $\text{SO}_3$ | -395,72                                 | 256,76                                      |

## Resolução comentada

**A distinção central.** O enunciado pede  $\Delta_r G$  — a variação nas *condições dadas* —, não  $\Delta_r G^\circ$ , que vale apenas no estado padrão. A ponte entre os dois é

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

## | Passo 1 — a entalpia padrão

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= [90,25 + (-395,72)] - [33,18 + (-296,83)] \\ &= (-305,47) - (-263,65) = -41,82 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Note que esse é o valor da alternativa (b) — o primeiro distrator, para quem para aqui.

## | Passo 2 — a entropia padrão

$$\Delta_r S^\circ = [210,76 + 256,76] - [240,06 + 248,22] = 467,52 - 488,28 = -20,76 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

### Passo 3 — a energia de Gibbs padrão

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -41,82 - (298,15)(-0,02076)$$

$$\Delta_r G^\circ = -41,82 + 6,19 = -35,63 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Esse é o valor da alternativa (c) — o segundo distrator, para quem esquece de corrigir para as condições reais.

### Passo 4 — o quociente de reação

$$Q = \frac{p_{\text{NO}} p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{NO}_2} p_{\text{SO}_2}} = \frac{(0,7)(0,05)}{(10^{-6})(0,005)} = \frac{0,035}{5 \times 10^{-9}} = 7,0 \times 10^6$$

$Q \gg 1$ : o sistema está muito *além* do equilíbrio, com excesso enorme de produtos — o  $\text{NO}_2$  praticamente se esgotou.

### Passo 5 — a correção

$$RT = (8,314)(298,15) = 2478,8 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\ln Q = \ln(7,0 \times 10^6) = 15,76$$

$$RT \ln Q = (2,4788)(15,76) = +39,06 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G = -35,63 + 39,06$$

$$\Delta_r G = +3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

#### O que o sinal positivo significa

$\Delta_r G > 0$  indica que, *naquelas* composições, a reação direta **não** é espontânea — o sistema tende a andar no sentido *inverso*, regenerando  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ .

Isso não contradiz  $\Delta_r G^\circ < 0$ : a reação é favorável partindo do estado padrão, mas já ultrapassou o equilíbrio. De fato,

$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = e^{35630/2478,8} = e^{14,37} = 1,7 \times 10^6$$

e como  $Q = 7,0 \times 10^6 > K$ , o sistema recua — exatamente o que o sinal positivo de  $\Delta_r G$  anuncia. A questão é uma boa lição sobre a diferença entre *tendência padrão* e *tendência atual*: só a segunda diz o que acontece no frasco.

### Resposta

$$\text{Alternativa (a)} \quad + 3,42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Questão 16

A molalidade (*b*) é a razão entre a quantidade de substância de soluto e a massa do solvente. Considerando uma solução com fração em quantidade de substância de iodo ( $\text{I}_2$ ) dissolvido

em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) igual a 0,115, indique a molalidade ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) de iodo nessa solução.

- a) 1,53
- b) 1,18
- c) 1,81
- d) 1,35
- e) 1,47

### Resolução comentada

**A base de cálculo.** Como se conhece a *fração molar*, o caminho mais curto é tomar 1,000 mol de solução total.

#### Passo 1 — repartir o mol

$$n(\text{I}_2) = x \times 1,000 = 0,115 \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1,000 - 0,115 = 0,885 \text{ mol}$$

#### Passo 2 — massa do solvente

Este é o ponto que a questão cobra: molalidade usa a massa do **solvente**, não da solução.

$$M(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 12,01 + 2(1,008) + 2(35,45) = 84,93 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{\text{solvente}} = (0,885 \text{ mol})(84,93 \text{ g mol}^{-1}) = 75,16 \text{ g} = 0,07516 \text{ kg}$$

#### Passo 3 — a molalidade

$$b = \frac{n_{\text{solute}}}{m_{\text{solvente}}} = \frac{0,115 \text{ mol}}{0,07516 \text{ kg}}$$

$$b = 1,53 \text{ mol kg}^{-1}$$

#### A fórmula geral

O resultado pode ser obtido diretamente:

$$b = \frac{x_{\text{solute}}}{(1 - x_{\text{solute}}) M_{\text{solvente}}} = \frac{0,115}{(0,885)(0,08493 \text{ kg mol}^{-1})} = 1,53$$

Repare que a massa molar do *solute* nunca aparece — nem seria necessária. Quem tentar usar  $M(\text{I}_2) = 253,8$  está no caminho errado.

**Por que molalidade e não molaridade nas coligativas.** A molalidade não depende da temperatura, pois envolve apenas *massas*; a molaridade varia, porque o volume da solução se dilata. Como as propriedades coligativas são medidas ao longo de variações de temperatura (crioscopia, ebuliometria), a molalidade é a grandeza natural.

## Resposta

Alternativa (a)  $1,53 \text{ mol kg}^{-1}$ 

## Questão 17

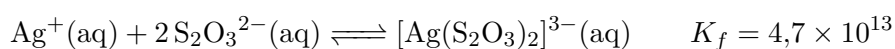
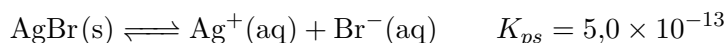
Halogenetos de prata não expostos são removidos do filme fotográfico quando reagem com tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) para formar o íon complexo  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  ( $K_f = 4,7 \times 10^{13}$ ). Indique a massa (em gramas) de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  necessária para preparar 1,00 L de uma solução que irá dissolver 1,00 g de  $\text{AgBr}$  ( $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-13}$ ).

- a) 1,7
- b) 1,0
- c) 2,5
- d) 2,0
- e) 0,7

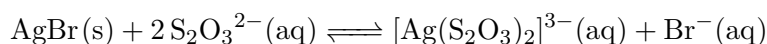
## Resolução comentada

## Passo 1 — a reação global

Dois equilíbrios acoplados:



Somando:



$$K = K_{ps} \times K_f = (5,0 \times 10^{-13})(4,7 \times 10^{13}) = 23,5$$

$K = 23,5 > 1$ : a dissolução é favorável — é justamente por isso que o tiosulfato funciona como *fixador* fotográfico.

Passo 2 — mols de  $\text{AgBr}$  a dissolver

$$M(\text{AgBr}) = 107,9 + 79,90 = 187,8 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{AgBr}) = \frac{1,00 \text{ g}}{187,8 \text{ g mol}^{-1}} = 5,33 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

## Passo 3 — tiosulfato consumido

A estequiometria exige **dois** tiosulfatos por prata:

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 \times 5,33 \times 10^{-3} = 1,065 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

**Passo 4 — a massa**

$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2(22,99) + 2(32,07) + 3(16,00) = 158,1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = (1,065 \times 10^{-2} \text{ mol})(158,1 \text{ g mol}^{-1})$$

$$m = 1,7 \text{ g}$$

**O refinamento que o gabarito dispensa**

O cálculo acima dá a quantidade *estequiométrica* — a mínima para consumir toda a prata. Rigorosamente, é preciso um pouco mais: no equilíbrio final deve restar tiossulfato livre suficiente para satisfazer  $K$ .

Com  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = [\text{Br}^-] = 5,33 \times 10^{-3}$ :

$$K = \frac{(5,33 \times 10^{-3})^2}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = 23,5 \implies [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{livre}} = 1,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Somando ao consumido:  $1,175 \times 10^{-2} \text{ mol}$ , ou 1,86 g.

O valor exato fica entre as alternativas (a) 1,7 e (d) 2,0. O gabarito adota a leitura estequiométrica, e a alternativa (a) é a mais próxima. Vale a observação de que, na prática fotográfica, usa-se largo excesso de fixador justamente por essa razão.

**Por que o tiossulfato “fixa” a fotografia**

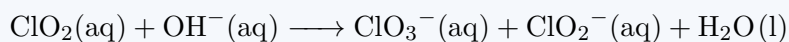
Depois da revelação, o filme ainda contém AgBr não exposto, que escureceria à luz e arruinaria a imagem. O banho de fixador dissolve esse halogeneto residual pela complexação acima, deixando apenas a prata metálica que forma a imagem. O produto é conhecido comercialmente como *hipo* — nome herdado da denominação antiga “hipossulfito de sódio”.

**Resposta**

Alternativa (a) 1,7 g

**Questão 18**

O dióxido de cloro reage com íons hidróxido produzindo clorato e clorito:



| Experimento | $[\text{ClO}_2] / \text{mol L}^{-1}$ | $[\text{OH}^-] / \text{mol L}^{-1}$ | $v / \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ |
|-------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 1           | 0,0150                               | 0,0250                              | $1,30 \times 10^{-3}$                 |
| 2           | 0,0150                               | 0,0500                              | $2,60 \times 10^{-3}$                 |
| 3           | 0,0450                               | 0,0250                              | $1,17 \times 10^{-2}$                 |

Indique o valor da constante de velocidade  $k$  (em  $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ ).

a) 231

- b) 139
- c) 118
- d) 69
- e) 185

### Resolução comentada

#### Passo 1 — ordem em $\text{OH}^-$ (experimentos 1 e 2)

$$\frac{[\text{OH}^-]_2}{[\text{OH}^-]_1} = 2 \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{2,60 \times 10^{-3}}{1,30 \times 10^{-3}} = 2 \quad \Rightarrow \quad \boxed{n = 1}$$

#### Passo 2 — ordem em $\text{ClO}_2$ (experimentos 1 e 3)

$$\frac{[\text{ClO}_2]_3}{[\text{ClO}_2]_1} = \frac{0,0450}{0,0150} = 3 \quad \frac{v_3}{v_1} = \frac{1,17 \times 10^{-2}}{1,30 \times 10^{-3}} = 9$$

$$9 = 3^m \quad \Rightarrow \quad \boxed{m = 2}$$

$$v = k [\text{ClO}_2]^2 [\text{OH}^-]$$

Ordem global 3 — consistente com a unidade  $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$  indicada no enunciado.

#### Passo 3 — a constante

Usando o experimento 1:

$$k = \frac{v}{[\text{ClO}_2]^2 [\text{OH}^-]} = \frac{1,30 \times 10^{-3}}{(0,0150)^2 (0,0250)} = \frac{1,30 \times 10^{-3}}{(2,25 \times 10^{-4})(2,50 \times 10^{-2})}$$

$$k = \frac{1,30 \times 10^{-3}}{5,625 \times 10^{-6}}$$

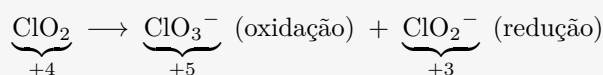
$$\boxed{k = 231 \text{ L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}}$$

#### Conferência com o experimento 3:

$$k = \frac{1,17 \times 10^{-2}}{(0,0450)^2 (0,0250)} = \frac{1,17 \times 10^{-2}}{5,0625 \times 10^{-5}} = 231 \quad \checkmark$$

#### A reação é um desproporcionamento

Note os números de oxidação do cloro:



Balanceada:



E observe que a ordem 2 em  $\text{ClO}_2$  é coerente com um mecanismo em que duas moléculas de  $\text{ClO}_2$  se encontram — exatamente o que o desproporcionamento requer.

## Resposta

Alternativa (a)  $k = 231$ 

## Questão 19

Considere que o GNV seja composto por 88 % de metano e 12 % de etano (% em volume) e que ocorra combustão completa formando apenas  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Indique o volume (em litros) de ar necessário (CNTP) para queimar 200 L de GNV (teor de oxigênio no ar = 21 %).

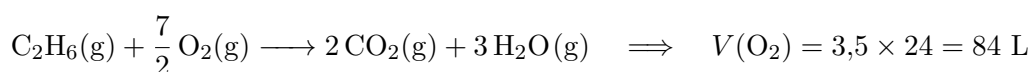
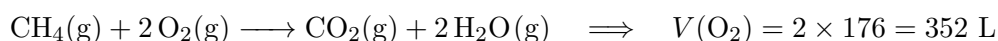
- a) 2.076
- b) 2.373
- c) 1.534
- d) 2.467
- e) 1.722

## Resolução comentada

**A ferramenta: Lei de Avogadro.** Nas mesmas condições, volumes são proporcionais a mols — os coeficientes estequiométricos podem ser aplicados diretamente aos volumes, sem converter para mol.

**Passo 1 — repartir os 200 L**

$$V(\text{CH}_4) = 0,88 \times 200 = 176 \text{ L} \quad V(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,12 \times 200 = 24 \text{ L}$$

**Passo 2 — oxigênio para cada componente**

$$V(\text{O}_2)_{\text{total}} = 352 + 84 = 436 \text{ L}$$

**Passo 3 — do oxigênio ao ar**

O ar contém 21 % de  $\text{O}_2$  em volume:

$$V(\text{ar}) = \frac{436 \text{ L}}{0,21}$$

$$V(\text{ar}) = 2,08 \times 10^3 \text{ L}$$

**A razão ar/combustível**

$$\frac{V(\text{ar})}{V(\text{GNV})} = \frac{2076}{200} \approx 10,4$$

São necessários mais de dez volumes de ar por volume de gás — razão próxima da estequiométrica do metano puro (9,52), pois o GNV é majoritariamente  $\text{CH}_4$ . Em motores a GNV, essa proporção é o alvo do controle eletrônico da mistura.

Note que o oxigênio requerido pelo etano é desproporcional à sua fração: com apenas 12 % do volume, ele consome 19 % do oxigênio — porque cada molécula exige 3,5  $\text{O}_2$  contra 2 do metano.

**Resposta**

Alternativa (a) 2.076 L

**Questão 20**

Uma das reações possíveis em água poluída é a degradação da ureia,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , pelo oxigênio, tendo como produtos ácido nítrico, gás carbônico e água. Considerando que uma amostra contenha 0,0200 g de ureia, qual é a massa de  $\text{O}_2$  (em miligramas) necessária para degradá-la?

- a) 42,6
- b) 21,3
- c) 50,0
- d) 67,6
- e) 98,5

**Resolução comentada****Passo 1 — balancear pela transferência de elétrons**

Números de oxidação na ureia: C = +4, N = -3, O = -2, H = +1.

| Elemento | Antes      | Depois                | Balanco                |
|----------|------------|-----------------------|------------------------|
| C        | +4 (ureia) | +4 ( $\text{CO}_2$ )  | não muda               |
| N        | -3 (ureia) | +5 ( $\text{HNO}_3$ ) | perde $8e^-$ por átomo |

Cada ureia tem *dois* nitrogênios:

$$2 \times 8 = 16 e^- \text{ cedidos por molécula de ureia}$$

Cada  $\text{O}_2$  recebe  $4e^-$  (dois oxigênios indo de 0 a -2):

$$n(\text{O}_2) = \frac{16}{4} = 4 \text{ por ureia}$$



**Conferência:** C 1=1; N 2=2; H 4 = 2 + 2; O 1 + 8 = 9 = 6 + 2 + 1 ✓

### Passo 2 — mols de ureia

$$M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 12,01 + 16,00 + 2(14,01) + 4(1,008) = 60,06 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n = \frac{0,0200 \text{ g}}{60,06 \text{ g mol}^{-1}} = 3,33 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

### Passo 3 — massa de oxigênio

$$n(\text{O}_2) = 4 \times 3,33 \times 10^{-4} = 1,332 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = (1,332 \times 10^{-3})(32,00) = 4,26 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$m(\text{O}_2) = 42,6 \text{ mg}$$

#### O significado ambiental

Vinte miligramas de ureia consomem quarenta e dois de oxigênio — **o dobro da própria massa**. Como a água a 25 °C dissolve apenas  $\approx 8 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ , essa quantidade de ureia esgotaria o oxigênio de *cinco litros* de água.

É exatamente o mecanismo da “morte” de rios descrita no enunciado, e a base do parâmetro **DBO** (demanda bioquímica de oxigênio), usado para medir carga orgânica em efluentes.

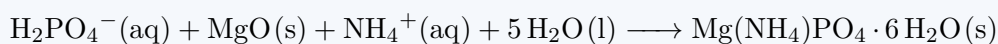
O distrator (b), 21,3, corresponde a contar apenas um nitrogênio por ureia — metade dos elétrons.

### Resposta

Alternativa (a) 42,6 mg

### Questão 21

Estações de tratamento de esgoto removem fósforo segundo



Supondo que uma ETE processe 100.000 m<sup>3</sup> de esgoto por dia (com eficiência de 85 % para a remoção desse íon) e que o esgoto tenha 50 mg L<sup>-1</sup> do íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , indique a massa (em toneladas) mensal aproximada (30 dias) do sal obtido.

- a) 322
- b) 24
- c) 138
- d) 11

e) 76

**Resolução comentada****Passo 1 — massa diária de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  no esgoto**

$$V = 100.000 \text{ m}^3 = 1,00 \times 10^8 \text{ L}$$

$$m = (1,00 \times 10^8 \text{ L})(50 \text{ mg L}^{-1}) = 5,00 \times 10^9 \text{ mg} = 5,00 \text{ t/dia}$$

**Passo 2 — aplicar a eficiência**

$$m_{\text{removida}} = 5,00 \times 0,85 = 4,25 \text{ t/dia}$$

**Passo 3 — converter para mols**

$$M(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2(1,008) + 30,97 + 4(16,00) = 96,99 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n = \frac{4,25 \times 10^6 \text{ g}}{96,99 \text{ g mol}^{-1}} = 4,38 \times 10^4 \text{ mol/dia}$$

**Passo 4 — massa do sal (estruvita)**

A estequiometria é 1:1, então cada mol de fosfato dá um mol de sal.

$$M(\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 24,31 + 14,01 + 4(1,008) + 30,97 + 4(16,00) + 6(18,02)$$

$$= 24,31 + 18,04 + 30,97 + 64,00 + 108,11 = 245,4 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{\text{diária}} = (4,38 \times 10^4)(245,4) = 1,075 \times 10^7 \text{ g} = 10,75 \text{ t/dia}$$

**Passo 5 — o mês**

$$m_{\text{mensal}} = 10,75 \times 30$$

$$m \approx 322 \text{ t/mês}$$

**A estruvita: de entulho a fertilizante**

O sal formado,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , é a **estruvita**. Durante décadas ela foi um problema operacional — precipita espontaneamente em tubulações de ETEs, entupindo-as. Hoje sua formação é *induzida* de propósito, por dois motivos:

- remove simultaneamente **fósforo e nitrogênio**, os dois nutrientes responsáveis pela eutrofização;
- o produto é um **fertilizante** de liberação lenta, comercializável.

As 322 toneladas mensais calculadas equivalem a cerca de 40 t de  $\text{P}_2\text{O}_5$  — recuperação relevante, considerando que as reservas mundiais de fosfato são finitas.

## Resposta

Alternativa (a)  $\approx 322 \text{ t}$ 

## Questão 22

Os efeitos de fogos de artifício são obtidos a partir de cloreto de cálcio (espécie A), hexacloroetano (espécie B), benzoato de sódio (espécie C) e liga de ferro-titânio (espécie D).

| Efeito pretendido    | Natureza das ligações | Substância |
|----------------------|-----------------------|------------|
| Fumaça               | covalentes            | 1          |
| Chiado ou assovio    | covalentes e iônicas  | 2          |
| Estrelas alaranjadas | iônicas               | 3          |
| Centelhas amareladas | metálicas             | 4          |

A associação correta entre as substâncias 1, 2, 3 e 4 e as espécies é:

- a) A = 3, B = 1, C = 2, D = 4
- b) A = 2, B = 4, C = 1, D = 3
- c) A = 1, B = 3, C = 2, D = 4
- d) A = 4, B = 1, C = 3, D = 2
- e) A = 3, B = 2, C = 1, D = 4

## Resolução comentada

**A estratégia.** Classifique cada espécie pela natureza de suas ligações; a tabela faz o resto.

**Espécie A — cloreto de cálcio,  $\text{CaCl}_2$**

Metal (Ca,  $\chi = 1,00$ ) + não metal (Cl,  $\chi = 3,16$ ), com  $\Delta\chi = 2,16$ : ligação **puramente iônica**.

A  $\rightarrow$  substância **3** (estrelas alaranjadas)

E confere quimicamente: o  $\text{Ca}^{2+}$  é o responsável clássico pela cor **laranja** em teste de chama.

**Espécie B — hexacloroetano,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$**

Composto orgânico formado só por não metais: ligações **exclusivamente covalentes**.

B  $\rightarrow$  substância **1** (fumaça)

De fato, o hexacloroetano sublima e se decompõe gerando aerossol denso — é o agente fumígeno padrão.

**Espécie C — benzoato de sódio,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$**

Aqui está a chave da questão. É um **sal orgânico**, que reúne os dois tipos de ligação:

- **covalentes** dentro do ânion benzoato ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ );
- **iônica** entre esse ânion e o  $\text{Na}^+$ .

C → substância **2** (chiado ou assovio)

O benzoato de sódio é, de fato, o composto que produz o característico assovio dos foguetes: sua decomposição pulsante gera as ondas sonoras.

### ! Espécie D — liga de ferro-titânio

Liga metálica: **ligações metálicas**, com elétrons deslocalizados.

D → substância **4** (centelhas amareladas)

Partículas metálicas incandescentes emitindo por radiação térmica — as centelhas.

$$A = 3, \quad B = 1, \quad C = 2, \quad D = 4$$

#### As cores dos fogos e a espectroscopia atômica

A cor de cada efeito vem da emissão característica do cátion, quando elétrons excitados pelo calor retornam ao estado fundamental:

| Íon              | Cor             | $\lambda$ / nm |
|------------------|-----------------|----------------|
| Li <sup>+</sup>  | vermelho carmim | 671            |
| Na <sup>+</sup>  | amarelo intenso | 589            |
| Ca <sup>2+</sup> | laranja         | ≈ 620          |
| Sr <sup>2+</sup> | vermelho        | ≈ 650          |
| Ba <sup>2+</sup> | verde           | ≈ 520          |
| Cu <sup>2+</sup> | azul-esverdeado | ≈ 480          |

É a mesma física dos modelos atômicos da Questão 29 desta prova — transições eletrônicas quantizadas — vista a olho nu.

### Resposta

Alternativa (a)

### Questão 23

A “solução salina” é preparada apenas com água destilada e cloreto de sódio. Mediante essas informações, é correto classificar o cloreto de sódio, a água destilada e a solução salina, respectivamente, como sendo:

- uma substância simples, uma substância simples e um sistema homogêneo.
- uma substância simples, uma substância composta e um sistema heterogêneo.
- uma substância composta, uma substância composta e um sistema homogêneo.
- uma substância composta, um sistema homogêneo e um sistema homogêneo.
- um sistema homogêneo, uma substância composta e um sistema homogêneo.

## Resolução comentada

## As definições

|                            |                                                            |
|----------------------------|------------------------------------------------------------|
| <b>Substância simples</b>  | formada por <b>um</b> único elemento ( $O_2$ , Fe, $S_8$ ) |
| <b>Substância composta</b> | formada por <b>dois ou mais</b> elementos ( $H_2O$ , NaCl) |
| <b>Sistema homogêneo</b>   | mistura de aspecto uniforme, <b>monofásica</b>             |
| <b>Sistema heterogêneo</b> | mistura com <b>duas ou mais</b> fases                      |

## Classificando cada item

**Cloreto de sódio, NaCl.** Dois elementos (sódio e cloro), em proporção fixa. Substância pura, portanto, e **composta**.

**Água destilada,  $H_2O$ .** Dois elementos (hidrogênio e oxigênio). O adjetivo “destilada” é essencial: garante que se trata de água *pura*, não da mistura que sai da torneira. Substância **composta**.

**Solução salina.** Mistura de NaCl dissolvido em água — visualmente uniforme, uma única fase. **Sistema homogêneo**.

composta + composta + sistema homogêneo

## Onde as demais erram

- (a) e (b) chamam o NaCl de substância *simples* — mas ele tem dois elementos.
- (b) classifica a solução salina como heterogênea; ela é límpida e monofásica.
- (d) chama a água destilada de *sistema* — mas sistema pressupõe mistura, e água destilada é substância pura.
- (e) chama o NaCl de sistema homogêneo; sal puro é substância, não mistura.

## Uma distinção que confunde

“Solução” é sempre mistura **homogênea** — os termos são quase sinônimos. O que pode variar é o estado físico: há soluções sólidas (ligas metálicas, como a de ferro-titânio da questão anterior), líquidas (a salina) e gasosas (o ar).

Note também que *homogêneo* é uma classificação sobre a **uniformidade de fases**, não sobre pureza. Água destilada é pura mas não é “mistura homogênea” — é substância. A distinção é: substância pura *versus* mistura, e só depois, dentro das misturas, homogênea *versus* heterogênea.

## Resposta

Alternativa (c)

**Questão 24**

Para tornar o leite mais saudável, a indústria submete o leite natural a uma elevada força centrípeta para separá-lo da sua maior proporção de gordura. Este processo, conhecido como desnatação artificial, é baseado no método de separação denominado:

- a) decantação.
- b) destilação fracionada.
- c) centrifugação.
- d) liquefação por rotação.
- e) separação magnética.

**Resolução comentada**

**O que o leite é.** Uma **emulsão**: glóbulos de gordura ( $d \approx 0,92 \text{ g cm}^{-3}$ ) dispersos em fase aquosa ( $d \approx 1,03 \text{ g cm}^{-3}$ ). Sistema heterogêneo líquido-líquido com componentes de densidades *próximas*.

**O princípio da centrifugação.** A rotação rápida cria um campo de aceleração centrífuga muito superior ao da gravidade:

$$a = \omega^2 r \gg g$$

Uma centrífuga industrial de leite atinge 6000 rotações por minuto, gerando aceleração da ordem de  $6000g$ . Sob esse campo, os glóbulos menos densos migram rapidamente para o **eixo** e a fase aquosa é lançada para a periferia.

Alternativa (c) — centrifugação

**Por que as demais não servem**

- **(a) Decantação** usa apenas a gravidade. Funciona — é assim que a nata sobe no leite cru deixado em repouso —, mas leva *horas* e a separação é incompleta, porque os glóbulos são pequenos e a diferença de densidade é de apenas 10 %. A centrifugação é a versão acelerada do mesmo princípio, e é a descrita no enunciado (“elevada força”).
- **(b) Destilação fracionada** separa líquidos miscíveis por ponto de ebulição. Aqueceria e desnaturaria as proteínas do leite.
- **(d) “Liquefação por rotação”** não é método de separação — liquefação é mudança de estado.
- **(e) Separação magnética** exige componente ferromagnético. Nenhum constituinte do leite o é.

**Uma errata no enunciado**

O caderno original escreve “elevada força **axípeta**”. O termo correto é **centrípeta** — a força dirigida ao centro que mantém o movimento circular. (E, rigorosamente, quem promove a separação é o efeito *centrífugo* observado no referencial girante.) Erro de digitação que não compromete a resolução.

## Resposta

Alternativa (c)

## Questão 25

Os elementos **mais eletronegativos** e os que possuem o **maior raio atômico** (de seus respectivos períodos) foram agrupados em duas colunas atualmente denominadas, respectivamente, como:

- a) período do flúor e metais alcalinos.
- b) gases nobres e metais alcalinos.
- c) grupo 17 e metais alcalinos.
- d) halogênios e metais alcalinos-terrosos.
- e) halogênios e família do hidrogênio.

## Resolução comentada

## Parte 1 — os mais eletronegativos

A eletronegatividade **cresce** da esquerda para a direita ao longo do período, pois a carga nuclear efetiva aumenta e o raio diminui. Os **halogênios** (Grupo 17) são os últimos elementos *reativos* de cada período, e ostentam as maiores eletronegatividades:

|                  | F           | Cl   | Br   | I    |
|------------------|-------------|------|------|------|
| $\chi$ (Pauling) | <b>3,98</b> | 3,16 | 2,96 | 2,66 |

O flúor é o elemento mais eletronegativo de todos.

**E os gases nobres?** Embora venham depois na tabela, eles *tradicionalmente não recebem* valor de eletronegatividade na escala de Pauling — a grandeza mede a tendência de atrair elétrons *em uma ligação*, e gases nobres normalmente não ligam. Isso descarta a alternativa (b).

## Parte 2 — os de maior raio atômico

O raio atômico **diminui** ao longo do período. Logo, o maior raio de cada período pertence ao *primeiro* elemento — o do **Grupo 1**, os **metais alcalinos**:

| Período | Grupo 1    | Grupo 2    | Grupo 17   |
|---------|------------|------------|------------|
| 3       | Na: 186 pm | Mg: 160 pm | Cl: 99 pm  |
| 4       | K: 227 pm  | Ca: 197 pm | Br: 114 pm |

Os alcalino-terrosos (Grupo 2) vêm em segundo — o que descarta a alternativa (d).

## Conclusão

Grupo 17 (halogênios) e metais alcalinos

**Avaliando as alternativas**

- (a) “Período do flúor” é expressão sem sentido — o flúor pertence ao *segundo período* e ao *grupo 17*. Grupos são colunas; períodos são linhas.
- (b) Gases nobres não são os mais eletronegativos.
- (c) **Correta** — “grupo 17” é exatamente o nome IUPAC dos halogênios.
- (d) Erra o segundo grupo: alcalino-terrosos não têm o maior raio.
- (e) “Família do hidrogênio” não é denominação reconhecida; o hidrogênio não pertence propriamente a família alguma.

**Resposta**

Alternativa (c)

**Questão 26**

A variação da carga nuclear efetiva exerce papel importante nas propriedades periódicas. Indique a alternativa **correta**.

- a) Em um período, quanto maior o número atômico, menor é a atração do núcleo sobre a eletrosfera.
- b) Quanto mais elétrons forem retirados da eletrosfera, menor é a atração do núcleo sobre os elétrons do nível de valência.
- c) O aumento da carga nuclear efetiva resulta em aumento do raio atômico.
- d) Geralmente, a diminuição da carga nuclear efetiva resulta em uma menor energia de ionização para um átomo.
- e) Quanto maior a carga nuclear efetiva, menor a afinidade eletrônica.

**Resolução comentada**

**O conceito.** A carga nuclear efetiva é o que o elétron de valência realmente “enxerga”:

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

onde  $S$  é a blindagem exercida pelos elétrons internos. Quanto maior  $Z_{\text{ef}}$ , mais firmemente preso está o elétron de valência — e todas as propriedades periódicas decorrem disso.

**(d) — CORRETA**

Energia de ionização é a energia para arrancar o elétron de valência. Se  $Z_{\text{ef}}$  diminui, a atração enfraquece e menos energia é necessária:

$$Z_{\text{ef}} \downarrow \implies \text{atração} \downarrow \implies E_i \downarrow$$

É exatamente o que se observa descendo um grupo:  $Z_{\text{ef}}$  varia pouco mas o raio cresce muito, e  $E_i$  cai de 520 (Li) para 376 kJ mol<sup>-1</sup> (Cs).

**Por que as demais são falsas**

| Afirma                                                             | Na verdade                                                                                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (a) Maior $Z$ no período $\Rightarrow$ menor atração               | Maior $Z$ com blindagem quase constante $\Rightarrow Z_{\text{ef}}$ <b>aumenta</b> e a atração <b>cresce</b> .                                                  |
| (b) Retirar elétrons $\Rightarrow$ menor atração                   | Menos elétrons, menos repulsão mútua e menos blindagem: $Z_{\text{ef}}$ <b>aumenta</b> . Por isso a segunda energia de ionização é sempre maior que a primeira. |
| (c) Maior $Z_{\text{ef}}$ $\Rightarrow$ maior raio                 | Maior atração <b>contrai</b> a nuvem: o raio <b>diminui</b> .                                                                                                   |
| (e) Maior $Z_{\text{ef}}$ $\Rightarrow$ menor afinidade eletrônica | Núcleo mais atrativo recebe elétron com mais avidez: a afinidade <b>aumenta</b> . É por isso que os halogênios têm as maiores.                                  |

**Um padrão nas alternativas erradas**

As quatro falsas seguem o mesmo molde: todas **invertem** a relação entre  $Z_{\text{ef}}$  e a propriedade. Basta fixar a ideia central — maior  $Z_{\text{ef}}$  significa elétron mais preso — para derrubar todas de uma vez:

$$Z_{\text{ef}} \uparrow \Rightarrow r \downarrow, \quad E_i \uparrow, \quad \text{AE} \uparrow, \quad \chi \uparrow$$

**Resposta**

Alternativa (d)

**Questão 27**

Os freons (CFC) foram usados como gases refrigerantes; entre eles, o tricloromonofluormetano (freon-11). Os CFC destroem a camada de ozônio pela formação de halogênios radiculares sob radiação UV. Indique a alternativa **correta**.

- A radiação UV não apresenta risco à saúde.
- O tricloromonofluormetano tem fórmula C<sub>2</sub>FCl<sub>3</sub>.
- O halogênio radicalar formado é o flúor (menor energia de ligação C–F).
- O ozônio é uma molécula de geometria angular.
- O freon-11 tem geometria pirâmide trigonal.

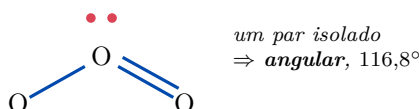
## Resolução comentada

## (d) — CORRETA

O ozônio,  $O_3$ , tem o oxigênio central com 18 elétrons de valência no total. Contando domínios no átomo central: duas ligações (uma simples e uma dupla, em ressonância) mais **um par isolado**:

$$2 + 1 = 3 \text{ domínios} \Rightarrow \text{arranjo trigonal plano}$$

Com um par isolado, a geometria molecular é **angular**, com ângulo de  $116,8^\circ$ .

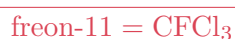


A polaridade resultante ( $\mu = 0,53 \text{ D}$ ) é o que permite ao ozônio absorver UV-B e UV-C — a razão de sua importância atmosférica.

## Por que as demais falham

(a) — **Falsa**. A radiação UV é justamente o risco que a camada de ozônio mitiga: causa queimaduras, envelhecimento cutâneo, catarata e câncer de pele. A questão do FPS na OBQ 2019 trata exatamente disso.

(b) — **Falsa**. “Tricloromonofluormetano” indica **metano** — um carbono — com três cloros e um flúor:

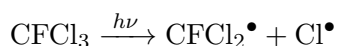


A fórmula  $C_2FCl_3$  teria *dois* carbonos, e corresponderia a um *etano* substituído.

(c) — **Falsa**. Dois erros. O radical formado é o **cloro**, não o flúor, e a razão está nas energias de ligação:

| Ligação | Energia / $\text{kJ mol}^{-1}$ |                                  |
|---------|--------------------------------|----------------------------------|
| C–F     | 485                            | mais forte — <b>não</b> rompe    |
| C–Cl    | 327                            | mais fraca — <b>rompe sob UV</b> |

A afirmação inverte: a ligação C–F tem a *maior* energia, não a menor.



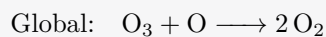
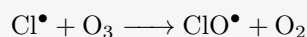
(e) — **Falsa**. O carbono do  $CFCl_3$  tem quatro ligações e nenhum par isolado:

$$4 + 0 = 4 \text{ domínios} \Rightarrow \text{geometria tetraédrica}$$

Pirâmide trigonal exigiria um par isolado no átomo central, como na amônia.

## O ciclo catalítico que destrói o ozônio

Um único átomo de cloro destrói dezenas de milhares de moléculas de ozônio, porque o processo é **catalítico** — o  $Cl\bullet$  é regenerado:



O cloro entra e sai intacto. Foi essa descoberta — de Molina, Rowland e Crutzen, Nobel de Química de 1995 — que levou ao Protocolo de Montreal e ao banimento dos CFC.

## Resposta

Alternativa (d)

## Questão 28

Avalie cada afirmação como verdadeira ou falsa.

- I. O sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) é uma substância iônica, que em água libera íons  $\text{H}^+$ .
- II. O cloreto de hidrogênio ( $\text{HCl}$ ) é um composto molecular não condutor de eletricidade, mas dissolve-se em água formando solução condutora.
- III. O  $\text{CBr}_4$  tem momento de dipolo mais elevado do que o  $\text{CHBr}_3$ .
- IV. Tanto o acetato de sódio quanto o ácido acético são solúveis em água.
- V. Quando um sólido molecular funde, **todas** as interações intermoleculares do sólido devem ser rompidas.
- VI. A solubilidade de um composto iônico independe da temperatura.
- VII. O acetato de sódio é um exemplo de composto molecular.

O número de afirmações **falsas** é:

- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) 4
- e) 5

## Resolução comentada

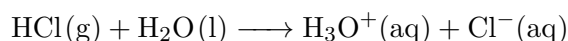
## I — FALSA

O  $\text{H}_2\text{S}$  é **molecular**, não iônico: dois não metais, com  $\Delta\chi = 2,58 - 2,20 = 0,38$  — ligação covalente pouco polar. Sua geometria é angular, como a da água.

(A segunda metade é verdadeira: ele é ácido fraco em água,  $K_{a1} = 9,5 \times 10^{-8}$ . Mas a premissa de ser iônico é falsa.)

## II — Verdadeira

O  $\text{HCl}$  puro é gás molecular e não conduz. Em água, ioniza-se completamente:



Os íons formados tornam a solução condutora. É o exemplo canônico de *eletrólito verdadeiro por ionização* — distinto dos sais, que apenas se dissociam.

## III — FALSA

Comparando as geometrias:

|                   | Geometria   | Ligantes             | $\vec{\mu}$               |
|-------------------|-------------|----------------------|---------------------------|
| CBr <sub>4</sub>  | tetraédrica | <b>quatro iguais</b> | <b>0</b> (apolar)         |
| CHBr <sub>3</sub> | tetraédrica | três Br + um H       | $\neq 0$ ( <b>polar</b> ) |

No CBr<sub>4</sub> os quatro vetores idênticos se cancelam por simetria; no CHBr<sub>3</sub> a substituição de um bromo por hidrogênio quebra o cancelamento ( $\mu = 0,99$  D). A afirmação está exatamente invertida.

#### IV — Verdadeira

- **Ácido acético** (CH<sub>3</sub>COOH): molecular e polar, com grupo carboxila que forma ligações de hidrogênio — *miscível* com água em qualquer proporção.
- **Acetato de sódio** (CH<sub>3</sub>COONa): sal iônico de sódio, e *todos* os sais de Grupo 1 são solúveis.

#### V — FALSA

O erro está em “**todas**”. Na fusão, o retículo cristalino perde a ordem de longo alcance, mas as moléculas continuam *em contato* e as forças intermoleculares permanecem em boa parte atuantes — é justamente o que mantém o líquido coeso.

A prova quantitativa está nas entalpias:

$$\Delta_{\text{fus}}H(\text{H}_2\text{O}) = 6,0 \quad \text{contra} \quad \Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Fundir custa apenas 15 % do que custa vaporizar. É só na **vaporização** que as interações são efetivamente rompidas.

#### VI — FALSA

A solubilidade de compostos iônicos depende fortemente da temperatura — é exatamente o que a Questão 11 desta mesma prova explora com uma curva de solubilidade. A maioria dos sais fica mais solúvel a quente (KNO<sub>3</sub>: de 13 a 247 g/100 g entre 0 e 100 °C); alguns, como o MgF<sub>2</sub> da OBQ 2022, ficam menos.

#### VII — FALSA

O acetato de sódio é **iônico**: o cátion Na<sup>+</sup> (metal) e o ânion acetato. Dentro do ânion as ligações são covalentes, mas a ligação entre eles é iônica — mesma situação do benzoato de sódio da Questão 22.

#### Contagem

| I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|----|-----|----|---|----|-----|
| F | V  | F   | V  | F | F  | F   |

Cinco afirmações falsas: I, III, V, VI e VII

### Resposta

Alternativa (e) 5

**Questão 29**

Considerando a evolução histórica dos modelos atômicos, julgue:

- I. A lei das proporções múltiplas pode ser justificada pelo modelo de Dalton.
- II. No modelo de Rutherford os elétrons estão orientados segundo órbitas circulares ao redor do núcleo.
- III. A condução de corrente elétrica por uma solução aquosa de cloreto de hidrogênio pode ser explicada usando-se o modelo de **Thomson**.
- IV. No modelo de Bohr os elétrons possuem energia quantizada.
- V. No modelo atual os elétrons ocupam orbitais atômicos, cuja energia depende do número atômico.

O número de afirmações **corretas** é:

- a) uma
- b) duas
- c) três
- d) quatro
- e) cinco

**Resolução comentada****I — Correta**

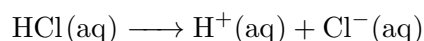
A lei das proporções múltiplas (Dalton, 1803) afirma que, quando dois elementos formam mais de um composto, as massas de um que se combinam com massa fixa do outro estão em razão de números inteiros pequenos. Isso só faz sentido se a matéria for feita de **unidades indivisíveis** que se combinam em números inteiros — precisamente o postulado do modelo de Dalton. É o argumento que a própria OBQ 2018 explora na Questão 13(d).

**II — Correta**

Após o experimento da folha de ouro (1911), Rutherford propôs o modelo **nuclear** ou “planetário”: núcleo pequeno, denso e positivo, com os elétrons descrevendo **órbitas circulares** ao seu redor. A descrição é exatamente essa.

**III — Incorreta**

Erro **histórico e conceitual**. A condução elétrica de soluções aquosas de eletrólitos é explicada pela **teoria da dissociação iônica de Arrhenius**:



São os íons livres que transportam a corrente.

E a cronologia derruba a atribuição:

| Ano     | Autor            | Contribuição                                       |
|---------|------------------|----------------------------------------------------|
| 1884–87 | <b>Arrhenius</b> | dissociação iônica; explica a condutividade        |
| 1897    | Thomson          | descoberta do elétron; modelo do “pudim de passas” |

A explicação da condutividade *precede* o modelo de Thomson em mais de uma década — não pode derivar dele. (Thomson explica a *eletrização* por transferência de elétrons, o que é coisa diferente.)

#### IV — Correta

O postulado central de Bohr (1913): os elétrons ocupam apenas órbitas de energia bem definida, e transições entre elas envolvem quanta discretos:

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \quad \Delta E = h\nu$$

#### V — Correta

No modelo quântico atual os elétrons ocupam **orbitais** — regiões de probabilidade descritas por  $\psi$ . E a energia desses orbitais depende, sim, do número atômico: para espécies hidrogenoides,

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

e em átomos polieletrônicos ela depende de  $n$ ,  $\ell$  e da carga nuclear efetiva — que é função de  $Z$ . É por isso que cada elemento tem seu próprio espectro.

#### Contagem

Corretas: **I, II, IV e V** — quatro.

### Resposta

Alternativa (d) quatro

### Questão 30

Uma marcha analítica com dois recipientes desconhecidos, (I) e (II), seguiu as etapas: **1)** amostra sólida de (I) dissolvida em água, resultando em solução *colorida*; **2)** adição de  $\text{AgNO}_3$  à solução I, formando precipitado branco; **3)** amostra sólida de (II) dissolvida em água, formando solução *colorida*; **4)** adição de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  à solução II, formando precipitado branco; **5)** adição de  $\text{HCl}$  diluído em excesso ao precipitado branco da quarta etapa — o sólido **dissolveu-se por completo**. Conclui-se que (I) e (II) são:

- a)  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{CuCO}_3$ .
- b)  $\text{CuBr}_2$  e  $\text{ZnSO}_4$ .
- c)  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{CuSO}_4$ .
- d)  $\text{Ag}_2\text{O}$  e  $\text{MgCO}_3$ .

e)  $\text{BaCl}_2$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

### Resolução comentada

#### Pista 1 — as duas soluções são coloridas

Cor em solução aquosa indica **metal de transição** com subnível  $d$  parcialmente preenchido. Isso elimina de imediato:

- (b):  $\text{Zn}^{2+}$  é  $d^{10}$  — solução *incolor*;
- (d):  $\text{Mg}^{2+}$  não é de transição — *incolor*;
- (e):  $\text{Ba}^{2+}$  é *incolor*.

Restam (a) e (c), ambas com cobre e/ou níquel.

#### Pista 2 — a etapa 5 é decisiva

O precipitado branco da etapa 4 vem da adição de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , e **dissolve-se completamente em HCl diluído**. Compare os dois candidatos:

| Precipitado     | Com HCl diluído                   |                                |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| $\text{BaSO}_4$ | <b>não dissolve</b>               | é insolúvel até em ácido forte |
| $\text{BaCO}_3$ | <b>dissolve com efervescência</b> | carbonato reage com ácido      |

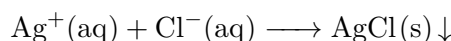


**Por que o  $\text{BaSO}_4$  resiste.** O  $\text{SO}_4^{2-}$  é base conjugada do  $\text{HSO}_4^-$ , ácido *relativamente forte* ( $K_{a2} \approx 1,2 \times 10^{-2}$ ), logo é base fraquíssima e não capta prótons. Já o  $\text{CO}_3^{2-}$  é base conjugada do  $\text{HCO}_3^-$ , ácido muito fraco — e por isso é boa base, sendo protonada pelo HCl e removida do equilíbrio de solubilidade.

Portanto **(II) contém carbonato**, não sulfato — o que elimina a alternativa (c), com  $\text{CuSO}_4$ .

#### Pista 3 — confirmando (I)

A etapa 2 forma precipitado branco com  $\text{Ag}^+$ :



Logo (I) contém **cloreto** — compatível com  $\text{CuCl}_2$ , cujo íon  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) dá a solução azul-esverdeada observada.



#### Uma imprecisão do enunciado

A etapa 3 diz que (II) foi *dissolvido* em água. Rigorosamente, o  $\text{CuCO}_3$  é pouco solúvel ( $K_{ps} \approx 1,4 \times 10^{-10}$ ), e o que se obteria seria uma suspensão esverdeada, não uma solução límpida. Ainda assim, (a) é a única alternativa que satisfaz *todas* as observações: cor nas duas soluções, cloreto em (I) e carbonato em (II). As demais falham em pelo menos um teste.

## Resposta

Alternativa (a)

## Questão 31

Uma amostra de 1,00 g composta apenas por uma mistura de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi tratada com água-régia em excesso, produzindo 0,3284 g de  $\text{FeCl}_2$ . Assinale a composição percentual, em massa, da mistura. Considere que não há mudança no estado de oxidação dos átomos de ferro.

- a) 30 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e 70 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- b) 40 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e 60 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- c) 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e 50 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- d) 60 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e 40 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- e) 70 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e 30 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

## Resolução comentada

Passo 1 — a chave: de onde vem o  $\text{FeCl}_2$ 

Como o enunciado garante que o Nox do ferro não muda, cada íon conserva sua carga:

| Óxido                   | Íons de ferro                                       | Cloreto formado                                         |
|-------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $2 \times \text{Fe}^{3+}$                           | apenas $\text{FeCl}_3$                                  |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | $1 \times \text{Fe}^{2+} + 2 \times \text{Fe}^{3+}$ | <b>1 <math>\text{FeCl}_2</math></b> + $2 \text{FeCl}_3$ |

**Todo o  $\text{FeCl}_2$  vem exclusivamente do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$** , e na proporção 1:1 — a magnetita é, na verdade, o óxido misto  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , com um único  $\text{Fe}^{2+}$  por fórmula.

Passo 2 — mols de  $\text{FeCl}_2$ 

$$M(\text{FeCl}_2) = 55,85 + 2(35,45) = 126,75 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{FeCl}_2) = \frac{0,3284 \text{ g}}{126,75 \text{ g mol}^{-1}} = 2,591 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 3 — massa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 

$$n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = n(\text{FeCl}_2) = 2,591 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 3(55,85) + 4(16,00) = 231,55 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = (2,591 \times 10^{-3})(231,55) = 0,600 \text{ g}$$

**Passo 4 — a composição**

$$\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{0,600}{1,00} \times 100 \% = 60 \%$$

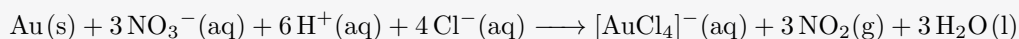
$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 100 - 60 = 40 \%$$

60 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e 40 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

**Por que a água-régia dissolve ouro**

A mistura 1:3 de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  concentrados consegue o que nenhum dos dois faz sozinho, por atacar em duas frentes:

- o  $\text{HNO}_3$  **oxida** o metal a cátion;
- o  $\text{HCl}$  fornece  $\text{Cl}^-$ , que **complexa** esse cátion removendo-o da solução e deslocando o equilíbrio.



O nome *aqua regia* — “água real” — vem justamente de dissolver os metais “reais”, ouro e platina.

**Resposta**

Alternativa (d)

**Questão 32**

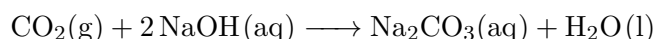
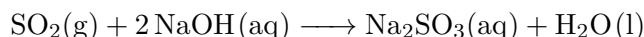
Um estudante montou um sistema com 0,500 L de  $\text{NaOH}$  0,050 mol  $\text{L}^{-1}$  para capturar  $\text{SO}_2$  do ar, com fluxo de 100  $\text{L min}^{-1}$  durante 48 horas, e depois titulou a solução com  $\text{HCl}$ . É correto afirmar que esse método é:

- inadequado, porque o sistema ficaria saturado e o resultado seria inferior à realidade.
- adequado, porque o  $\text{SO}_2$  se dissolverá completamente e reagirá com o  $\text{HCl}$ .
- inadequado, porque a especificidade do  $\text{NaOH}$  é muito baixa — ele não reagirá apenas com o  $\text{SO}_2$ , mas também com outros gases de concentrações tão grandes ou maiores, como o  $\text{CO}_2$ .
- adequado, porque o  $\text{SO}_2$  consumirá parte do  $\text{NaOH}$  e o restante será titulado.
- inadequado, porque não ocorre reação entre  $\text{SO}_2$  e  $\text{NaOH}$ .

## Resolução comentada

## | O problema: falta de seletividade

O NaOH é base forte e reage com **qualquer** óxido ácido presente no ar. Os dois principais:



Ambas consomem hidróxido, e a titulação final não distingue qual gás foi o responsável.

## | A comparação de concentrações — o argumento decisivo

| Gás             | Concentração típica no ar                                   |
|-----------------|-------------------------------------------------------------|
| CO <sub>2</sub> | ≈ 415 ppm ≈ 750 mg m <sup>-3</sup> ~10 <sup>4</sup> × maior |
| SO <sub>2</sub> | 20 a 60 μg m <sup>-3</sup>                                  |

O CO<sub>2</sub> está presente em concentração **dezenas de milhares de vezes** maior. Praticamente todo o NaOH consumido teria reagido com gás carbônico — o SO<sub>2</sub> contribuiria com uma fração desprezível do resultado.

Alternativa (c) — método inadequado por falta de especificidade

## | Por que as demais falham

- (a) O argumento da saturação não se sustenta. Verificando:

$$n(\text{NaOH}) = (0,500)(0,050) = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Ar amostrado:  $100 \text{ L min}^{-1} \times 2880 \text{ min} = 2,88 \times 10^5 \text{ L} = 288 \text{ m}^3$ . Com  $60 \mu\text{g m}^{-3}$ , isso dá 17,3 mg de SO<sub>2</sub>, ou  $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$  — cerca de 1 % do NaOH disponível. **Não há saturação** pelo SO<sub>2</sub>. (Pelo CO<sub>2</sub>, sim — e é justamente esse o problema apontado em (c).)

- (b) e (d) declaram o método adequado, ignorando a interferência. A alternativa (d) descreve corretamente a *titulação de retorno* — mas o procedimento correto não salva um método sem seletividade.
- (e) Falso: a reação SO<sub>2</sub> + NaOH ocorre, e bem.

Como se mede SO<sub>2</sub> de verdade

Os métodos reais contornam a interferência do CO<sub>2</sub> usando reagentes *seletivos*:

- **Método da pararrosanilina** (West-Gaeke): o SO<sub>2</sub> é absorvido em tetracloromercurato, formando um complexo que reage com pararrosanilina dando cor violeta — específico para sulfito.
- **Fluorescência de UV**: mede a emissão característica da molécula de SO<sub>2</sub> excitada, sem reagente algum.

A lição é geral em química analítica: sensibilidade sem **seletividade** não produz medida confiável — o mesmo ponto do narcoteste na OBQ 2019.

## Resposta

Alternativa (c)

## Questão 33

O íon  $\text{NSO}^-$  (átomo central **S**) tem estruturas de ressonância não equivalentes. Em relação à estrutura de ressonância **mais estável**, julgue:

- I. O átomo de oxigênio possui 2 pares de elétrons isolados.
- II. A carga formal do átomo de enxofre é zero.
- III. A molécula tem geometria angular.
- IV. A hibridação do átomo de enxofre é  $sp^2$ .
- V. A carga formal do átomo de nitrogênio é negativa.

Dica:  $CF = E_v - \left(\frac{1}{2}e_{PC}^- + e_{PI}^-\right)$ . O número de afirmações **falsas** é:

- a) uma
- b) duas
- c) três
- d) quatro
- e) cinco

## Resolução comentada

## Passo 1 — contagem de elétrons

$$E_v = \underbrace{5}_{\text{N}} + \underbrace{6}_{\text{S}} + \underbrace{6}_{\text{O}} + \underbrace{1}_{\text{carga}} = 18 \text{ elétrons} = 9 \text{ pares}$$

## Passo 2 — as duas estruturas candidatas

Com o enxofre no centro, há duas distribuições razoáveis:

**Estrutura A:**  $\text{N}=\text{S}=\text{O}$ , com um par isolado no S

|                | N                  | S                 | O                 |
|----------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| Pares isolados | 2                  | 1                 | 2                 |
| CF             | $5 - (2 + 4) = -1$ | $6 - (4 + 2) = 0$ | $6 - (2 + 4) = 0$ |

**Estrutura B:**  $\text{N}\equiv\text{S}-\text{O}$ , com um par isolado no S

|                | N                 | S                 | O                  |
|----------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Pares isolados | 1                 | 1                 | 3                  |
| CF             | $5 - (3 + 2) = 0$ | $6 - (4 + 2) = 0$ | $6 - (1 + 6) = -1$ |

Ambas somam  $-1$ , a carga do íon, e ambas usam os 9 pares.

### Passo 3 — qual é a mais estável

O critério decisivo: entre estruturas com o mesmo número de cargas formais, **a carga negativa deve residir no átomo mais eletronegativo**.

$$\chi(\text{O}) = 3,44 > \chi(\text{N}) = 3,04$$

Logo a **estrutura B** — com  $\text{CF}(\text{O}) = -1$  — é a mais estável.



### Passo 4 — julgando as afirmações

- **I — FALSA.** Na estrutura B o oxigênio tem **três** pares isolados (é o  $\text{O}^-$  de uma ligação simples), não dois. Dois pares seria o caso da estrutura A, menos estável.
- **II — Verdadeira.**  $\text{CF}(\text{S}) = 0$  ✓
- **III — Verdadeira.** O enxofre tem 2 ligações  $\sigma$  (uma para N, uma para O) mais 1 par isolado:

$$2 + 1 = 3 \text{ domínios} \Rightarrow \text{arranjo trigonal plano} \Rightarrow \text{geometria angular}$$

- **IV — Verdadeira.** Três domínios correspondem a hibridação  $sp^2$  ✓
- **V — FALSA.** Na estrutura mais estável  $\text{CF}(\text{N}) = 0$ , não negativa. Seria  $-1$  apenas na estrutura A.

### Contagem

Falsas: **I e V** — **duas**.

#### Por que as duas falsas andam juntas

Note a simetria do erro: I e V descrevem corretamente a estrutura A, e são falsas apenas porque a questão pede a *mais estável*, que é a B. Quem desenhar a estrutura mais óbvia ( $\text{N}=\text{S}=\text{O}$ , por analogia com o  $\text{SO}_2$ ) e parar aí marcará “nenhuma falsa”.

A regra que decide é a mesma que orienta toda a escolha entre formas canônicas: minimizar cargas formais e, em havendo empate, colocar a carga negativa no átomo mais eletronegativo.

### Resposta

Alternativa (b) duas

### Questão 34

A enzima nitrogenase catalisa a fixação biológica do nitrogênio atmosférico até amônia. Sabendo que enzimas são catalisadores biológicos, indique qual alternativa caracteriza a ação de um catalisador ideal:

- catalisadores participam da reação e são **consumidos** durante ela.
- catalisadores promovem caminhos alternativos, o que resulta na **diminuição** da energia de ativação; ao final da reação **não são consumidos**.
- promovem caminhos alternativos por **aumento** da energia de ativação, sendo regenerados ao final.
- promovem caminhos alternativos por diminuição da energia de ativação, sendo **consumidos** ao final.
- promovem caminhos alternativos por aumento da energia de ativação, sendo consumidos ao final.

### Resolução comentada

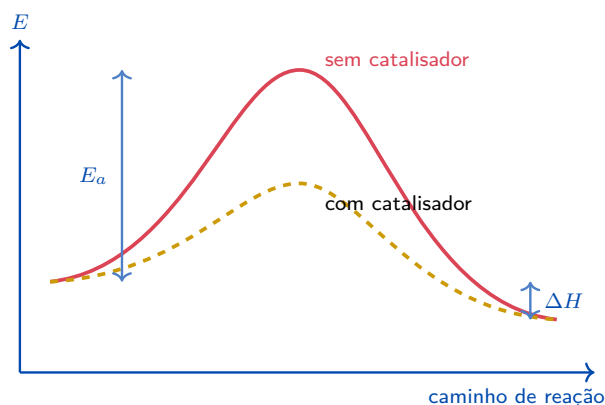
As duas propriedades definidoras de um catalisador:

- oferece um **caminho alternativo** de **menor energia de ativação**;
- é **regenerado** ao final — participa, mas não é consumido.

Apenas a alternativa **(b)** enuncia as duas corretamente. As demais invertem uma delas (ou ambas):

|            | Energia de ativação | Consumido? |
|------------|---------------------|------------|
| (a)        | (não menciona)      | sim        |
| <b>(b)</b> | <b>diminui</b>      | <b>não</b> |
| (c)        | aumenta             | não        |
| (d)        | diminui             | sim        |
| (e)        | aumenta             | sim        |

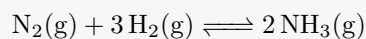
### O efeito no diagrama de energia



**O que o catalisador *não* muda.** Repare que os níveis inicial e final são os mesmos nas duas curvas: o catalisador **não altera**  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  nem a constante de equilíbrio  $K$ . Ele acelera igualmente as reações direta e inversa — leva ao equilíbrio mais rápido, sem deslocá-lo.

#### A nitrogenase e o que ela economiza

A fixação industrial pelo processo Haber-Bosch exige 450 °C e 200 atm sobre catalisador de ferro:



A nitrogenase faz o mesmo à **temperatura ambiente e pressão atmosférica**, usando um cofator de ferro-molibdênio. O obstáculo é a ligação tripla  $\text{N}\equiv\text{N}$ , de 945 kJ mol<sup>-1</sup> — uma das mais fortes que existem.

É a diferença entre um catalisador industrial e um biológico: a enzima reduz a barreira o bastante para que a reação ocorra em condições fisiológicas.

### Resposta

Alternativa (b)

### Questão 35

Segundo a Resolução CONAMA n. 430/2011, o pH dos efluentes industriais deve estar **entre 5 e 9**. As concentrações no efluente tratado de algumas indústrias são:

| Indústria | Concentração              |
|-----------|---------------------------|
| I         | $[\text{OH}^-] = 10^{-8}$ |
| II        | $[\text{H}^+] = 10^{-3}$  |
| III       | $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ |
| IV        | $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$ |
| V         | $[\text{H}^+] = 10^{-5}$  |

Considerando apenas a restrição de pH, é correto afirmar que:

- a) o tratamento do efluente da indústria II está adequado.
- b) os efluentes das indústrias IV e V provocam o mesmo impacto.
- c) os efluentes das indústrias **I, IV e V** receberam tratamento adequado.
- d) os efluentes das indústrias II e III podem ser lançados.
- e) apenas três efluentes não podem ser lançados.

### Resolução comentada

#### Passo 1 — converter tudo para pH

Para as que dão  $[\text{OH}^-]$ , calcula-se o pOH e depois  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ .

| Ind. | Dado                      | pOH | pH        | Situação           |
|------|---------------------------|-----|-----------|--------------------|
| I    | $[\text{OH}^-] = 10^{-8}$ | 8   | <b>6</b>  | dentro (5–9)       |
| II   | $[\text{H}^+] = 10^{-3}$  | —   | <b>3</b>  | ácido demais       |
| III  | $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ | 3   | <b>11</b> | básico demais      |
| IV   | $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$ | 5   | <b>9</b>  | no limite superior |
| V    | $[\text{H}^+] = 10^{-5}$  | —   | <b>5</b>  | no limite inferior |

### Passo 2 — aplicar o critério

Dentro da faixa  $5 \leq \text{pH} \leq 9$ : **I, IV e V**. Fora: II (ácido) e III (básico).

Alternativa (c) — I, IV e V estão adequados

### Avaliando as demais

- (a) A indústria II tem  $\text{pH} = 3$  — muito abaixo do mínimo. Inadequado.
- (b) IV e V estão ambos *dentro* da faixa, mas em extremos **opostos**: V é ácido ( $\text{pH} = 5$ ) e IV é básico ( $\text{pH} = 9$ ). Seus impactos no corpo receptor são de naturezas contrárias — um tende a acidificar, o outro a alcalinizar.
- (d) II e III são justamente os dois *reprovados*.
- (e) São **dois** os que não podem ser lançados (II e III), não três.

#### A armadilha da conversão

A questão testa uma única habilidade: perceber que as indústrias I, III e IV informam  $[\text{OH}^-]$ , e não  $[\text{H}^+]$ . Quem tratar  $10^{-8}$  como concentração hidrogeniônica concluirá que a indústria I tem  $\text{pH} = 8$  — o que por acaso ainda está na faixa —, mas para a III diria  $\text{pH} = 3$  em vez de 11, e para a IV,  $\text{pH} = 5$  em vez de 9.

Vale ainda notar que os efluentes IV e V estão *exatamente* nos limites legais, o que na prática exigiria margem de segurança: qualquer flutuação os colocaria fora da norma.

### Resposta

Alternativa (c)

### Questão 36

A meia-vida do isótopo  $^{239}\text{Pu}$  é 24.110 anos. Seria possível utilizar o plutônio como indicador cronoestratigráfico até que sua atividade caia a 1/16 da atividade inicial. Por quantos **milênios**, aproximadamente, o  $^{239}\text{Pu}$  seria útil?

- a) 194
- b) 96,4

- c) 72,3
- d) 9,64
- e) 7,23

### Resolução comentada

#### Passo 1 — quantas meias-vidas até 1/16

$$\frac{A}{A_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^n = \frac{1}{16} = \frac{1}{2^4} \Rightarrow n = 4$$

#### Passo 2 — o tempo total

$$t = n \times t_{1/2} = 4 \times 24.110 = 96.440 \text{ anos}$$

#### Passo 3 — converter para milênios

$$t = \frac{96.440 \text{ anos}}{1000 \text{ anos/milênio}}$$

$$t = 96,4 \text{ milênios}$$

#### Os distratores mapeiam erros de fator

|     | Valor | Erro                                         |
|-----|-------|----------------------------------------------|
| (a) | 194   | Usou $n = 8$ (confundiu 1/16 com $2^{-8}$ ). |
| (c) | 72,3  | Usou $n = 3$ (parou em 1/8).                 |
| (d) | 9,64  | Dividiu por $10^4$ em vez de $10^3$ .        |
| (e) | 7,23  | Combina os erros de (c) e (d).               |

#### Por que o plutônio marca o Antropoceno

O  $^{239}\text{Pu}$  é essencialmente **artificial**: sua presença em sedimentos e gelo data dos testes nucleares atmosféricos, concentrados entre 1945 e 1963. Como o texto observa, ele se associa a óxidos de ferro e manganês e a ácidos húmicos, permanecendo imóvel na camada em que se depositou. Isso o torna um marcador cronoestratigráfico quase ideal: um sinal global, sincrônico e de origem inequivocamente humana. Os 96 milênios de vida útil garantem que o registro permanecerá legível por um período geologicamente significativo — e é um dos argumentos técnicos a favor de definir o **Antropoceno** com início em meados do século XX.

### Resposta

Alternativa (b) 96,4 milênios

### Questão 37

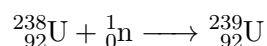
Em um reator PWR, o  $^{238}\text{U}$  não sofre fissão, mas pode capturar um nêutron. O novo isótopo de urânio é instável, tem meia-vida de 24 minutos e emite uma partícula  $\beta^-$ . Seu produto de decaimento também é emissor  $\beta^-$ , com meia-vida de 2,4 dias. A respeito do processo, é correto afirmar que:

- o produto da primeira emissão  $\beta^-$  é  $^{235}\text{Th}$ .
- o produto final da sequência é  $^{239}\text{Th}$ .
- o produto final da sequência é  $^{239}\text{Pu}$ .
- o produto da primeira emissão é um actínídeo e o da segunda é um alcalino-terroso.
- a constante de velocidade da primeira emissão é **menor** que a da segunda.

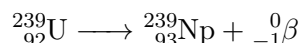
### Resolução comentada

#### Passo 1 — montar a cadeia

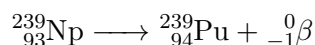
**Captura de nêutron** (não muda  $Z$ , aumenta  $A$  em 1):



**Primeira emissão  $\beta^-$**  ( $t_{1/2} = 24$  min;  $Z$  aumenta 1):



**Segunda emissão  $\beta^-$**  ( $t_{1/2} = 2,4$  d):



Produto final:  $^{239}\text{Pu}$

#### Por que as demais falham

- (a) Errado em ambos os índices. O decaimento  $\beta^-$  **mantém**  $A = 239$  (não 235) e **aumenta**  $Z$  para 93 (netúnio), não o reduz para 90 (tório). Reduzir  $A$  em 4 e  $Z$  em 2 seria emissão  $\alpha$ .
- (b) Acerta o número de massa mas erra o elemento: duas emissões  $\beta^-$  *sobem* dois lugares na tabela, de 92 para 94.
- (d) O netúnio ( $Z = 93$ ) é actínídeo ✓, mas o plutônio ( $Z = 94$ ) **também é actínídeo** — não alcalino-terroso.
- (e) Relação invertida. A constante de decaimento é *inversamente* proporcional à meia-vida:

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

|            | $t_{1/2}$         | $k$                   |
|------------|-------------------|-----------------------|
| 1ª emissão | 24 min = 0,0167 d | 41,6 d <sup>-1</sup>  |
| 2ª emissão | 2,4 d             | 0,289 d <sup>-1</sup> |

A primeira é 144 vezes **mais** rápida, não menos.

**Por que isso importa: o urânio “fértil”**

O  $^{238}\text{U}$ , que compõe 97 % do combustível e não fissiona, converte-se espontaneamente em  $^{239}\text{Pu}$ , que é físsil. O reator, ao operar, *fabrica* combustível novo a partir do material inerte — daí o nome *material fértil*.

Isso tem duas consequências opostas:

- Reprocessando o combustível usado, recupera-se plutônio, ampliando muito as reservas energéticas (é o princípio dos reatores regeneradores).
- O mesmo  $^{239}\text{Pu}$  é material de uso militar — razão pela qual o reprocessamento é objeto de salvaguardas internacionais.

É também o plutônio da Questão 36 desta prova, o marcador do Antropoceno.

**Resposta**

Alternativa (c)

**Questão 38**

Considerando os sais cloreto de sódio, sulfato de bário ( $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$ ), brometo de prata ( $K_{ps} = 5 \times 10^{-13}$ ) e cloreto de prata ( $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-10}$ ), indique a alternativa em que estão em ordem crescente de solubilidade **em**  $\text{g L}^{-1}$ .

- $\text{AgBr} < \text{AgCl} < \text{BaSO}_4 < \text{NaCl}$
- $\text{AgCl} < \text{AgBr} < \text{BaSO}_4 < \text{NaCl}$
- $\text{AgCl} < \text{BaSO}_4 < \text{AgCl} < \text{AgBr}$
- $\text{NaCl} < \text{AgCl} < \text{BaSO}_4 < \text{AgBr}$
- $\text{BaSO}_4 < \text{AgCl} < \text{AgBr} < \text{NaCl}$

**Resolução comentada**

**Passo 1 — solubilidade molar**

Os três sais pouco solúveis têm estequiometria 1:1, logo  $S = \sqrt{K_{ps}}$ :

| Sal               | $K_{ps}$              | $S / \text{mol L}^{-1}$ | $M / \text{g mol}^{-1}$ |
|-------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| AgBr              | $5,0 \times 10^{-13}$ | $7,07 \times 10^{-7}$   | 187,8                   |
| BaSO <sub>4</sub> | $1,1 \times 10^{-10}$ | $1,05 \times 10^{-5}$   | 233,4                   |
| AgCl              | $1,6 \times 10^{-10}$ | $1,26 \times 10^{-5}$   | 143,3                   |

**Em mol/L**, a ordem é  $\text{AgBr} < \text{BaSO}_4 < \text{AgCl}$  — pois maior  $K_{ps}$  significa maior  $S$ .

**Passo 2 — converter para  $\text{g L}^{-1}$** 

Aqui está a sutileza da questão: multiplicar pela massa molar **inverte** duas posições.

$$C(\text{AgBr}) = (7,07 \times 10^{-7})(187,8) = 1,33 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$$

$$C(\text{AgCl}) = (1,26 \times 10^{-5})(143,3) = 1,81 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$$

$$C(\text{BaSO}_4) = (1,05 \times 10^{-5})(233,4) = 2,45 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$$

O  $\text{BaSO}_4$  tem  $K_{ps}$  *menor* que o  $\text{AgCl}$  — e é menos solúvel em  $\text{mol/L}$  —, mas sua massa molar é 63 % maior, e em  $\text{g L}^{-1}$  ele ultrapassa o cloreto de prata.

**Passo 3 — incluir o  $\text{NaCl}$** 

O cloreto de sódio é muito solúvel:  $\approx 360 \text{ g L}^{-1}$  — cinco ordens de grandeza acima dos demais. É o último da fila com folga.

$$\text{AgBr} < \text{AgCl} < \text{BaSO}_4 < \text{NaCl}$$

**A armadilha central**

Quem ordenar apenas pelos  $K_{ps}$  colocará  $\text{BaSO}_4$  antes de  $\text{AgCl}$  e marcará uma alternativa errada. A conversão de unidade é indispensável, e a questão a torna explícita ao pedir “em  $\text{g L}^{-1}$ ”.

Note ainda que a alternativa (c) repete  $\text{AgCl}$  duas vezes e omite o  $\text{NaCl}$  — erro de digitação do caderno que, de todo modo, a invalidaria.

E vale o lembrete geral: comparar  $K_{ps}$  diretamente só é legítimo entre sais de *mesma proporção iônica*. Aqui todos são 1:1, o que autoriza a comparação molar — mas não dispensa converter para massa.

**Resposta**

Alternativa (a)

**Questão 39**

Considerando as seguintes soluções aquosas:

- i) cloreto de sódio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ;
- ii) cloreto de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;
- iii) glicose  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;
- iv) sulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,

indique a alternativa em que as soluções são apresentadas em ordem **crescente** de temperatura de ebulição.

- a) iii < ii < iv < i
- b) iii < ii < i < iv
- c) i < ii < iii < iv

d)  $iv < iii < ii < i$ e)  $i < iii < ii < iv$ **Resolução comentada****Passo 1 — a grandeza que governa a ebulição**

A elevação da temperatura de ebulição é uma **propriedade coligativa**: depende apenas do *número* de partículas dissolvidas, não de sua natureza química.

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

Como o solvente é o mesmo (água,  $K_e$  constante) e as soluções são diluídas, basta comparar o produto  $i \times M$  — a **molaridade efetiva de partículas**.

**Passo 2 — o fator de van't Hoff de cada soluto**

|      | Soluto                   | Dissociação                                                              | $i$ |
|------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| i)   | NaCl                     | $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$                  | 2   |
| ii)  | NaCl                     | idem                                                                     | 2   |
| iii) | glicose                  | não eletrólito (molecular)                                               | 1   |
| iv)  | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ | 3   |

A glicose é um sólido molecular: dissolve-se por ligações de hidrogênio com a água, mas cada molécula permanece **uma** partícula. Já o sulfato de sódio libera **três** íons por fórmula unitária — é o campeão em partículas por mol.

**Passo 3 — calcular  $i \times M$** 

- iii) glicose 0,1 :  $1 \times 0,1 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$   
 ii) NaCl 0,1 :  $2 \times 0,1 = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$   
 iv)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 :  $3 \times 0,1 = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$   
 i) NaCl 0,2 :  $2 \times 0,2 = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$

**Passo 4 — ordenar**

Maior concentração de partículas  $\Rightarrow$  maior  $\Delta T_e \Rightarrow$  maior temperatura de ebulição. Em ordem crescente:

$$iii < ii < iv < i$$

**As duas armadilhas**

**Primeira:** comparar apenas as concentrações nominais. Quem olhar só os rótulos verá 0,1; 0,1; 0,1 e 0,2 e concluirá que as três primeiras empatam — ignorando que a dissociação multiplica o número de partículas.

**Segunda:** supor que a solução mais concentrada em *mol de soluto* é sempre a de maior ebulição. Aqui isso até se confirma (i vence), mas por pouco: se a solução iv) fosse  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ , ela produziria  $0,45 \text{ mol L}^{-1}$  de partículas e ultrapassaria a i), mesmo sendo menos concentrada em soluto.

**Sobre o fator de van't Hoff real**

Adotamos  $i$  inteiro — a hipótese de dissociação completa. Em soluções reais, as interações interiônicas reduzem o valor efetivo: para o NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , o  $i$  experimental é cerca de 1,87, e para o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , cerca de 2,5 — o desvio cresce com a carga dos íons.

Isso não altera a ordem pedida, porque as diferenças entre os quatro casos são grandes. Mas é a razão pela qual a equação coligativa com  $i$  inteiro é uma aproximação de *diluição infinita*, e não uma lei exata.

**Resposta**

Alternativa (a)  $\text{iii} < \text{ii} < \text{iv} < \text{i}$

**Questão 40**

Soluções tampão possuem extenso uso em laboratórios de química. Em muitas aplicações, é comum recorrer-se a sais derivados do ácido fosfórico ( $pK_{a1} = 2,1$ ;  $pK_{a2} = 7,2$ ;  $pK_{a3} = 12,4$ ) para o preparo destas. Com base nessas informações, indique qual das misturas abaixo resultaria em uma solução tampão com **pH próximo a 7** (considere mesmo volume para ambas as soluções misturadas).

- a)  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  +  $0,150 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH
- b)  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HPO}_4^{2-}$  +  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{PO}_4^{3-}$
- c)  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  +  $0,200 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH
- d)  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{PO}_4^{3-}$  +  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH
- e)  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HPO}_4^{2-}$  +  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH

**Resolução comentada****Passo 1 — o que a equação de Henderson–Hasselbalch exige**

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

Para  $\text{pH} \approx 7$ , precisamos de um par conjugado cujo  $pK_a$  esteja próximo de 7. Entre os três valores fornecidos, apenas  $pK_{a2} = 7,2$  serve. O par correspondente é:



**Portanto o alvo é claro:** a mistura deve produzir  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  *simultaneamente*, e em proporções comparáveis. Se forem equimolares,  $\log 1 = 0$  e  $\text{pH} = pK_{a2} = 7,2$  — exatamente “próximo a 7”.

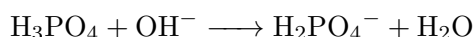
**Passo 2 — analisar a alternativa (a)**

Volumes iguais  $\Rightarrow$  cada concentração cai à **metade**:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,050 \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{NaOH}] = 0,075 \text{ mol L}^{-1}$$

A neutralização do ácido fosfórico é **sequencial**: a hidroxila só ataca o segundo próton depois de esgotar o primeiro.

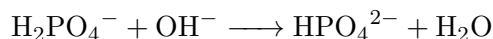
**Primeira etapa** — consome 0,050 de  $\text{OH}^-$ :



$$\text{OH}^- \text{ restante} = 0,075 - 0,050 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$$

**Segunda etapa** — os 0,025 restantes atacam metade do  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ :



$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,050 - 0,025 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$$

**Mistura equimolar do par  $pK_{a2}$** :

$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{0,025}{0,025} = 7,2 + 0 = 7,2$$

$$\boxed{\text{pH} = pK_{a2} = 7,2}$$

#### O atalho do “meio-caminho”

Observe a razão  $\text{NaOH}/\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,150/0,100 = 1,5$ . Esse número diz tudo: 1,0 equivalente levaria ao ponto estequiométrico  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  puro; 2,0 levaria a  $\text{HPO}_4^{2-}$  puro. O valor 1,5 é exatamente o **meio do caminho** entre eles — e o ponto médio de uma etapa de titulação é, por definição, onde  $\text{pH} = pK_a$  daquela etapa.

Vale a regra geral: para uma razão  $n$  de base forte por mol de ácido poliprótico,

$$\text{pH} = pK_{a, [n]} \quad \text{sempre que } n \text{ for um semi-inteiro (0,5; 1,5; 2,5)}.$$

#### Por que as demais falham

- (b) Par  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ , governado por  $pK_{a3} = 12,4$ . Equimolar  $\Rightarrow \text{pH} = 12,4$ . É tampão, mas fortemente alcalino.
- (c) Razão  $\text{NaOH}/\text{H}_3\text{PO}_4 = 2,0$ : a base consome *todo* o primeiro próton e *todo* o segundo, deixando  $\text{HPO}_4^{2-}$  praticamente puro. Isso é o **ponto estequiométrico**, não o meio-caminho — e ali não há tampão, porque o par conjugado não coexiste em proporções comparáveis. O pH resultante é a média  $\frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3}) = \frac{1}{2}(7,2 + 12,4) = 9,8$ .
- (d)  $\text{PO}_4^{3-}$  é a base conjugada *terminal* — não há mais próton a remover. Adicionar NaOH a ela não gera par conjugado algum; produz apenas uma solução fortemente básica de NaOH livre mais fosfato. Sem tampão.
- (e) A base converte metade do  $\text{HPO}_4^{2-}$  em  $\text{PO}_4^{3-}$ , gerando o par do  $pK_{a3}$  em razão 1:1:  $\text{pH} = 12,4$ . Mesma faixa da (b).

**Por que o tampão fosfato é onipresente**

O  $pK_{a2} = 7,2$  cai quase exatamente sobre o pH fisiológico (7,35 a 7,45), o que faz do par  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  o principal tampão **intracelular** e o segundo tampão renal em importância — é ele que permite ao rim excretar acidez titulável.

No laboratório, o PBS (*phosphate-buffered saline*) explora a mesma coincidência: pH 7,4, força iônica semelhante à do citoplasma e nenhuma toxicidade celular. Sua limitação é conhecida: precipita cátions divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) como fosfatos insolúveis e inibe enzimas que dependem deles — razão pela qual meios enzimáticos frequentemente preferem HEPES ou Tris.

Note ainda que a **capacidade tamponante** é máxima justamente onde  $\text{pH} = pK_a$ , isto é, na condição da alternativa (a): ali a razão  $[\text{base}]/[\text{ácido}]$  é 1, e é preciso a maior quantidade de ácido ou base forte para deslocá-la de modo significativo. A faixa útil de um tampão é, por convenção,  $pK_a \pm 1$  — de 6,2 a 8,2 neste caso.

**Resposta**

Alternativa (a)  $\text{pH} = 7,2$