



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2022



Modalidade A | 16 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2022

Gabarito rápido — Parte I

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

Conferência com o gabarito oficial

As dez alternativas conferem com o *exame oficial com resolução* da OBQ 2022, Fase III, Modalidade A, que destaca a alternativa correta em vermelho. A Parte II — seis questões analítico-expositivas — foi confrontada item a item com as resoluções oficiais.

Três divergências foram encontradas e estão documentadas no corpo do texto:

- **Questão 2 (Parte I):** a alternativa (e), SO_2F_2 , também *não* usa cinco orbitais híbridos — a questão comporta duas respostas.
- **Questão 2(c) (Parte II):** o gabarito escreve $K_p = K_C = 0,504$, mas o próprio K_C que ele calculou é 5,04.
- **Questão 3(d) (Parte II):** a resolução oficial usa a entalpia de *formação* do propano onde deveria usar a de *combustão*, subestimando o aquecimento da água por um fator de 21.

Convenções adotadas

Massas molares (em g mol^{-1}): H=1,0; C=12,0; N=14,0; O=16,0; F=19,0; Na=23,0; Mg=24,3; P=31,0; Cl=35,5; Ca=40,1. $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $c(\text{H}_2\text{O}) = 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Parte I

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

Durante o período da pandemia, entre 2019 e 2021, foi recomendado que lavar as mãos vigorosamente com sabão era uma forma de combater o Coronavírus. O que justifica tal procedimento é:

- O sabão, por ser constituído por moléculas anfífilas, é capaz de dissolver a camada lipídica em torno do Coronavírus.
- O sabão, por ter origem vegetal, é venenoso para o Coronavírus.
- A água com sabão forma uma película em torno do Coronavírus, bloqueando a respiração celular e levando-o à morte.
- A água dissolve o sabão e o introduz no interior do vírus, dissolvendo todo seu sistema respiratório.
- A água é anfiprótica e isso faz com que o sabão se torne mais básico, aumentando o pH do meio e causando danos à membrana plasmática do vírus.

Resolução comentada

A estrutura do sabão. Um sabão é o sal de sódio (ou potássio) de um ácido graxo de cadeia longa, como o estearato de sódio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- \text{Na}^+$. A molécula tem duas regiões de caráter oposto:



Uma molécula com essas duas naturezas simultâneas chama-se **anfifílica** (ou anfipática).

Por que isso destrói o coronavírus

O SARS-CoV-2 é um vírus **envelopado**: seu material genético é protegido por um invólucro de **bicamada lipídica**, sequestrado da membrana da célula hospedeira, no qual estão ancoradas as proteínas *spike*.

A bicamada lipídica é, ela própria, um arranjo anfifílico — e é justamente aí que o sabão ataca:

1. As caudas apolares do sabão se **inserem** entre os fosfolipídios do envelope, por afinidade com as cadeias de hidrocarboneto.
2. Essa inserção **desestabiliza** a bicamada, rompendo a organização que a mantém coesa.
3. Os fragmentos lipídicos são aprisionados em **micelas** — agregados esféricos com as caudas voltadas para dentro e as cabeças iônicas para fora, solúveis em água.
4. O material genético fica exposto e o vírus é **inativado**. A lavagem arrasta as micelas com os detritos.

Por que “vigorosamente” e por vinte segundos

A ação do sabão não é instantânea: as moléculas precisam de tempo para difundir até o envelope, inserir-se e desorganizá-lo. A fricção mecânica acelera esse contato e ainda desprende o vírus da pele. Daí a recomendação de esfregar por pelo menos 20 segundos — não é ritual, é cinética. Vale notar que essa é também a razão pela qual o álcool 70 % funciona: ele igualmente desestrutura o envelope lipídico. Vírus *não* envelopados (como o da poliomielite ou os norovírus) são bem mais resistentes a ambos.

Por que as demais falham

- (b) “Ser venenoso” não é mecanismo químico. E a origem — vegetal ou animal — é irrelevante: o que importa é a estrutura anfifílica.
- (c) **Vírus não respiram.** Não têm metabolismo próprio, não realizam respiração celular. São partículas acelulares que dependem inteiramente da maquinaria do hospedeiro.
- (d) Mesmo erro conceitual: atribui ao vírus um “sistema respiratório”. Além disso, o mecanismo não envolve o sabão penetrar no interior do vírus.
- (e) A água é de fato anfiprótica, mas isso não altera o pH significativamente, e a inativação não se dá por elevação de pH. A justificativa mistura conceitos corretos numa cadeia causal falsa.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 2

A Teoria de Ligação de Valência (TLV) descreve a formação da ligação covalente em termos de interações entre orbitais atômicos. Indique em qual das moléculas a seguir o átomo central **não utiliza** um conjunto de **cinco** orbitais híbridos para formação das respectivas ligações covalentes.

- a) SeOCl_4
- b) ICl_2^-
- c) XeO_2F_2
- d) IF_4^-
- e) SO_2F_2

Resolução comentada

A regra de contagem. O número de orbitais híbridos do átomo central iguala o número de **domínios eletrônicos**: ligações σ mais pares isolados. Ligações π não contam (usam orbitais p puros não hibridizados).

Domínios	Hibridação	Arranjo eletrônico
2	sp	linear
3	sp^2	trigonal plano
4	sp^3	tetraédrico
5	sp^3d	bipirâmide trigonal
6	sp^3d^2	octaédrico

Cinco orbitais híbridos correspondem, portanto, a sp^3d — e o que a questão pede é encontrar a espécie que *não* chega a cinco domínios.

Analizando espécie por espécie

(a) SeOCl_4 . Selênio central: 4 ligações Se–Cl mais uma ligação Se=O. Contando elétrons de valência do Se (6): 4 vão para as ligações com cloro, 2 para a dupla com oxigênio — nenhum par isolado.

$$4 + 1 + 0 = 5 \text{ domínios} \implies sp^3d \quad \checkmark$$

(b) ICl_2^- . Iodo com 7 elétrons de valência mais 1 da carga negativa = 8. Duas ligações consomem 2; sobram 6, isto é **três pares isolados**:

$$2 + 3 = 5 \text{ domínios} \implies sp^3d \quad \checkmark$$

Geometria molecular: *linear* (os três pares ocupam as posições equatoriais).

(c) **XeO₂F₂**. Xenônio com 8 elétrons: 2 ligações Xe–F, 2 ligações Xe=O (4 elétrons), restando 1 par isolado:

$$2 + 2 + 1 = 5 \text{ domínios} \implies sp^3d \quad \checkmark$$

Geometria: gangorra (*see-saw*).

(d) **IF₄[–]** — **não são cinco**. Iodo com 7 + 1 = 8 elétrons. Quatro ligações consomem 4; sobram 4, ou seja **dois pares isolados**:

$$4 + 2 = 6 \text{ domínios} \implies sp^3d^2$$

São **seis** orbitais híbridos, não cinco. Geometria molecular: quadrado planar (os dois pares isolados ocupam posições axiais opostas).

(e) **SO₂F₂** — **também não são cinco**. Enxofre com 6 elétrons: 2 ligações S–F e 2 ligações S=O, sem par isolado. Como cada dupla conta como *um* domínio:

$$2 + 2 + 0 = 4 \text{ domínios} \implies sp^3$$

São **quatro** orbitais híbridos. Geometria: tetraédrica distorcida.

Resumo

	Espécie	Domínios	Hibridação	Cinco híbridos?
(a)	SeOCl ₄	5	sp^3d	sim
(b)	ICl ₂ [–]	5	sp^3d	sim
(c)	XeO ₂ F ₂	5	sp^3d	sim
(d)	IF ₄ [–]	6	sp^3d^2	não
(e)	SO ₂ F ₂	4	sp^3	não

A questão comporta duas respostas

O gabarito oficial assinala apenas a alternativa **(d)**. Mas o critério do enunciado — “não utiliza um conjunto de cinco orbitais híbridos” — é atendido igualmente pela alternativa **(e)**: o enxofre do SO₂F₂ tem apenas quatro domínios eletrônicos e hibridação sp^3 .

Não há leitura razoável que salve a (e). Mesmo adotando a convenção antiga (hoje desaconselhada) de que cada ligação π consumiria um orbital d adicional, o SO₂F₂ chegaria a sp^3d^2 — seis orbitais, ainda diferente de cinco.

Trata-se, portanto, de falha de elaboração: das cinco alternativas, três usam cinco híbridos e *duas* não usam. Para efeito de correção, seguimos o gabarito oficial e adotamos (d).

Resposta

Alternativa (d) (a (e) também satisfaz o comando)

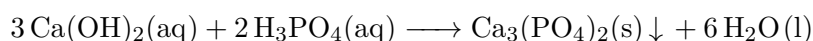
Questão 3

Considere a mistura de soluções aquosas de hidróxido de cálcio (300 mL e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$) e ácido fosfórico (240 mL e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$). Após a mistura, forma-se um precipitado e uma solução. Em relação a esse sistema, indique qual é a afirmação **falsa**:

- Nesse sistema a porcentagem do reagente em excesso é de 16,7 %.
- Na equação iônica simplificada, a soma dos menores coeficientes estequiométricos inteiros é igual a 24.
- Na equação molecular, a soma dos menores coeficientes estequiométricos inteiros é igual a 12.
- Se a reação ocorre com 100 % de rendimento, a massa de precipitado formada é de 7,75 g.
- Nesse sistema o ácido fosfórico é o reagente em excesso.

Resolução comentada

Preparação — a reação e os mols



$$n(\text{Ca(OH)}_2) = (0,300)(0,25) = 0,075 \text{ mol} \quad n(\text{H}_3\text{PO}_4) = (0,240)(0,25) = 0,060 \text{ mol}$$

Reagente limitante:

$$\frac{n(\text{Ca(OH)}_2)}{3} = \frac{0,075}{3} = 0,025 \quad \frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2} = \frac{0,060}{2} = 0,030$$

O menor quociente identifica o limitante: o **hidróxido de cálcio**. O avanço da reação é $\xi = 0,025 \text{ mol}$.

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{consumido}} = 2(0,025) = 0,050 \text{ mol} \quad n(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{excesso}} = 0,060 - 0,050 = 0,010 \text{ mol}$$

(c) — Verdadeira

Somando os coeficientes da equação molecular:

$$3 + 2 + 1 + 6 = 12 \quad \checkmark$$

(e) — Verdadeira

Confirmado acima: o ácido fosfórico é o que sobra.

(d) — Verdadeira

$$n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \xi = 0,025 \text{ mol}$$

$$M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 3(40,1) + 2(31,0) + 8(16,0) = 120,3 + 62,0 + 128,0 = 310,3 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = (0,025)(310,3) = 7,76 \approx 7,75 \text{ g} \quad \checkmark$$

(b) — Verdadeira

Escrevendo a equação iônica com os eletrólitos dissociados:



$$3 + 6 + 6 + 2 + 1 + 6 = 24 \quad \checkmark$$

(a) — FALSA (resposta)

Aqui está o cerne da questão, e ele depende de *qual* definição de “porcentagem em excesso” se adota. A convenção padrão em estequiometria industrial mede o excesso **em relação à quantidade estequiometricamente necessária**:

$$\begin{aligned} \% \text{ excesso} &= \frac{n_{\text{fornecido}} - n_{\text{necessário}}}{n_{\text{necessário}}} \times 100 \% \\ \% \text{ excesso} &= \frac{0,060 - 0,050}{0,050} \times 100 \% = \frac{0,010}{0,050} \times 100 \% \end{aligned}$$

$$\% \text{ excesso} = 20 \% \neq 16,7 \%$$

A afirmação é, portanto, falsa.

De onde vem o número 16,7 %

O valor 16,7 % não é aleatório — ele resulta de referir o excesso à quantidade *fornecida* em vez da necessária:

$$\frac{0,010}{0,060} \times 100 \% = 16,7 \%$$

isto é, “a fração do ácido fornecido que sobrou”. É uma leitura defensável em si mesma, e o candidato que a adotar julgará a afirmação verdadeira.

O gabarito oficial assinala (a) como a falsa, o que implica adotar a convenção de *percentual de excesso* relativo ao requisito estequiométrico (20 %) — a definição padrão em balanços de massa. Vale registrar a ambiguidade: o enunciado ganharia em precisão se dissesse “em relação à quantidade necessária”.

Resposta

Alternativa (a) (a afirmação falsa)

Questão 4

Sobre as forças intermoleculares, avalie se as afirmações abaixo são verdadeiras ou falsas.

- I. Soluções aquosas de MgS e Na_2S apresentam interações íon-dipolo com diferentes intensidades com relação aos cátions. Isto se deve à dependência desta interação com o raio e a carga dos íons.
- II. Os anidridos sulfuroso (SO_2) e sulfúrico (SO_3) apresentam ligações polares. Entretanto, o anidrido sulfuroso é uma molécula **apolar**, em contrapartida ao anidrido sulfúrico, que é **polar** devido à sua geometria trigonal plana.
- III. Moléculas diatômicas heteronucleares sempre serão polares e, portanto, as únicas interações possíveis entre estas moléculas e outras substâncias são do tipo dipolo-dipolo.
- IV. As ligações de hidrogênio influenciam a viscosidade. Assim, justifica-se a menor

viscosidade do etanol ($1,20 \times 10^{-4} \text{ N s m}^{-2}$) frente ao 1,2,3-propanotriol ($1,49 \text{ N s m}^{-2}$), por este último formar mais ligações de hidrogênio.

V. Moléculas diatômicas homonucleares dos halogênios apresentam aumento da temperatura de ebulição relacionado ao aumento da polarizabilidade, por interagirem via forças de London. O mesmo ocorre com os gases nobres.

As afirmações **falsas** são:

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

Resolução comentada

I — Verdadeira

A energia da interação íon-dipolo cresce com a **densidade de carga** do íon:

$$E \propto \frac{|q|\mu}{r^2}$$

Comparando os cátions:

Cátion	Carga	Raio / pm	Densidade de carga
Mg^{2+}	+2	72	alta
Na^{+}	+1	102	baixa

O Mg^{2+} tem o dobro da carga em raio 30 % menor: sua hidratação é muito mais intensa (entalpia de hidratação -1921 contra -406 kJ mol^{-1}). Isso de fato altera propriedades físico-químicas das soluções. Afirmação correta.

II — FALSA

As polaridades estão **invertidas**. A causa é a presença ou ausência de par isolado no enxofre:

Molécula	Domínios	Par isolado	Geometria	$\vec{\mu}$
SO_2	3	sim (1)	angular ($\approx 119^\circ$)	polar
SO_3	3	não	trigonal plana (120°)	apolar

No SO_3 , os três vetores $\text{S} \rightarrow \text{O}$ idênticos, a 120° num plano, somam **zero** — molécula apolar. É o mesmo caso do BF_3 .

No SO_2 , o par isolado ocupa um dos três domínios e força geometria angular; os dois vetores não se cancelam e resta dipolo resultante ($\mu = 1,63 \text{ D}$) — molécula **polar**.

A afirmação ainda erra ao usar a geometria trigonal plana como *causa* da polaridade do SO_3 : é exatamente essa geometria que o torna apolar.

III — FALSA

A primeira metade está certa: moléculas diatômicas heteronucleares (HCl , CO , NO) são sempre polares, pois há diferença de eletronegatividade e não existe geometria que cancele um único vetor.

O erro está no “**únicas** interações possíveis”. Forças intermoleculares não são exclusivas — coexistem:

- **Dispersão de London:** presente em *todas* as moléculas, sem exceção. Em moléculas grandes e polarizáveis (como HI) chega a superar o efeito dipolo-dipolo.
- **Ligação de hidrogênio:** o HF é diatômico heteronuclear e forma ligações de hidrogênio fortíssimas.
- **Íon-dipolo:** ocorre se houver íons no meio.

IV — Verdadeira

Comparando as duas moléculas:

Substância	Grupos –OH	Viscosidade / N s m^{-2}	Razão
Etanol	1	$1,20 \times 10^{-4}$	—
1,2,3-propanotriol	3	1,49	$\approx 1,2 \times 10^4$

A glicerina tem **três** hidroxilas por molécula, formando uma rede tridimensional extensa de ligações de hidrogênio. Viscosidade é resistência ao escoamento, isto é, ao deslizamento de camadas de moléculas — e quanto mais amarradas entre si, maior a resistência. Um fator de dez mil na viscosidade é consistente com triplicar os pontos de ancoragem.

V — Verdadeira

Halogênios e gases nobres são espécies **apolares**: a única força intermolecular disponível é a dispersão de London, cuja intensidade cresce com a **polarizabilidade** — e esta cresce com o número de elétrons e o tamanho da nuvem eletrônica.

Halogênio	T.E. / °C	Gás nobre	T.E. / °C
F ₂	–188	He	–269
Cl ₂	–34	Ne	–246
Br ₂	+59	Ar	–186
I ₂	+184	Kr	–152
		Xe	–108

As duas famílias exibem a mesma tendência monotônica — exatamente o que a afirmação sustenta.

Conclusão

Falsas: **II e III**.

Resposta

Alternativa (b) somente II e III

Questão 5

Em uma experiência para avaliar propriedades tonoscópicas, uma massa de 4,40 g de soluto molecular é dissolvida em 0,396 kg de água. Como consequência, a pressão de vapor do solvente cai de 22,71 cm Hg para 22,63 cm Hg. Assinale a alternativa que apresenta o valor da massa molar (em g mol^{-1}) do soluto.

- a) 78,77
- b) 66,43
- c) 56,77
- d) 102,52
- e) 136,85

Resolução comentada

A Lei de Raoult, na forma do abaixamento relativo. Para soluto não volátil, o abaixamento relativo da pressão de vapor iguala a fração molar do soluto:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p_0 - p}{p_0} = x_{\text{soluto}}$$

Passo 1 — o abaixamento relativo

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{22,71 - 22,63}{22,71} = \frac{0,08}{22,71} = 3,523 \times 10^{-3}$$

Passo 2 — mols de solvente

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{396 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 22,0 \text{ mol}$$

Passo 3 — a fração molar, com a aproximação de solução diluída

$$x_{\text{soluto}} = \frac{n_{\text{soluto}}}{n_{\text{soluto}} + n_{\text{solvente}}} \approx \frac{n_{\text{soluto}}}{n_{\text{solvente}}}$$

pois $n_{\text{soluto}} \ll n_{\text{solvente}}$. Sendo $n_{\text{soluto}} = 4,40/M$:

$$3,523 \times 10^{-3} = \frac{4,40/M}{22,0} = \frac{0,200}{M}$$

Passo 4 — resolver

$$M = \frac{0,200}{3,523 \times 10^{-3}}$$

$$M = 56,8 \text{ g mol}^{-1}$$

Verificando a aproximação: $n_{\text{soluto}} = 4,40/56,8 = 0,0775 \text{ mol}$ contra 22,0 mol de água — o soluto representa 0,35 % do total. A aproximação é excelente ✓

Por que a tonoscopia funciona como método de massa molar

Note o que aconteceu: a partir de uma diferença de pressão de apenas 0,08 cm Hg — três décimos de por cento — determinou-se a massa molar de um soluto desconhecido. É o poder das propriedades coligativas: elas “contam partículas” sem precisar identificá-las.

O soluto é *molecular* (o enunciado avisa), logo $i = 1$ e cada fórmula dissolvida gera uma partícula. Se fosse iônico, seria preciso dividir o resultado pelo fator de van't Hoff — e o método daria a massa molar *aparente*, não a verdadeira.

Resposta

Alternativa (c) $56,77 \text{ g mol}^{-1}$

Questão 6

Uma das últimas etapas do processo Solvay consiste na decomposição do bicarbonato de sódio, resultando na produção de carbonato de sódio, água e dióxido de carbono. Partindo de uma amostra de 1.100 gramas de bicarbonato de sódio com grau de pureza igual a 75 % e rendimento de 80 %, indique o volume (em L) do único gás produzido, quando confinado em um reservatório de 3 atm a 773 °C.

- a) 112
- b) 122
- c) 132
- d) 142
- e) 152

Resolução comentada**Passo 1 — a equação**

Por que o CO_2 é o “único gás”. A 773 °C a água estaria em fase vapor, mas o enunciado especifica que o gás é confinado em um reservatório — na prática do processo Solvay a água é condensada e separada. O enunciado resolve a ambiguidade ao dizer “o único gás produzido”; adotamos o CO_2 , como faz o gabarito oficial.

Passo 2 — mols de bicarbonato efetivamente convertido

$$M(\text{NaHCO}_3) = 23,0 + 1,0 + 12,0 + 3(16,0) = 84,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n_{\text{bruto}} = \frac{1100 \text{ g}}{84,0 \text{ g mol}^{-1}} = 13,10 \text{ mol}$$

Duas correções em cadeia — pureza e rendimento:

$$n_{\text{puro}} = 13,10 \times 0,75 = 9,82 \text{ mol}$$

Passo 3 — mols de CO_2

Pela estequiometria $2\text{NaHCO}_3 : 1\text{CO}_2$, e aplicando o rendimento:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{9,82}{2} \times 0,80 = 4,91 \times 0,80 = 3,93 \text{ mol}$$

Passo 4 — o volume, pela equação de estado

$$T = 773 + 273 = 1046 \text{ K}$$
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(3,93 \text{ mol})(0,0821 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(1046 \text{ K})}{3 \text{ atm}}$$
$$V = \frac{337,5}{3}$$

$$V = 112 \text{ L}$$

A ordem das correções não altera o resultado

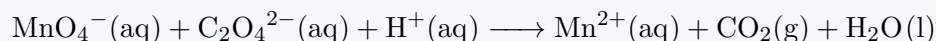
Pureza e rendimento são fatores multiplicativos independentes: $13,10 \times 0,75 \times 0,50 \times 0,80 = 3,93$. Podem ser aplicados em qualquer ordem. O que *não* se pode é esquecer um deles — omitir o rendimento daria 140 L (perto do distrator (d)); omitir a pureza daria 149 L (perto do (e)). Os cinco valores da lista foram construídos para capturar exatamente essas omissões.

Resposta

Alternativa (a) 112 L

Questão 7

Qual é o volume, em mililitros, de uma solução de permanganato de potássio com concentração $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ necessário para reagir completamente com $0,010 \text{ mol}$ do íon oxalato, segundo a equação iônica não balanceada:

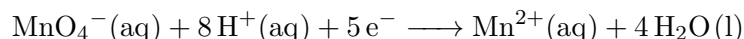


- a) 50
- b) 10
- c) 20
- d) 30
- e) 40

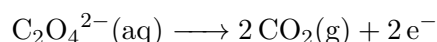
Resolução comentada

Passo 1 — identificar as semirreações

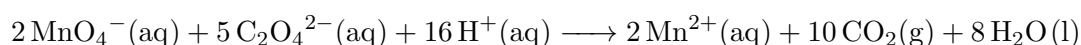
Redução (o permanganato). O manganês vai de +7 a +2 — ganha 5 elétrons:



Oxidação (o oxalato). Cada carbono vai de +3 a +4; como há dois carbonos, perdem-se 2 elétrons por íon oxalato:

**Passo 2 — igualar os elétrons**

O mínimo múltiplo comum entre 5 e 2 é 10. Multiplicando a redução por 2 e a oxidação por 5:



Conferência: Mn 2=2; C 10=10; O 8 + 20 = 28 à esquerda, 20 + 8 = 28 à direita; H 16=16; carga (-2) + (-10) + (+16) = +4 à esquerda, +4 à direita ✓

Passo 3 — estequiometria

A proporção que importa é 2 MnO_4^- : 5 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:

$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{2}{5} n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{2}{5} (0,010 \text{ mol}) = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 4 — o volume

$$V = \frac{n}{C} = \frac{4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,10 \text{ mol L}^{-1}} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ L}$$

$$V = 40 \text{ mL}$$

Uma titulação que dispensa indicador

Esta é a base da **permanganometria**. O MnO_4^- é violeta intenso e o Mn^{2+} é praticamente incolor: enquanto houver oxalato, cada gota de titulante descora ao cair. No ponto final, a primeira gota em excesso tinga a solução de rosa persistente. O próprio reagente é o indicador — daí o nome *autoindicador*.

Detalhe experimental: a reação é lenta a frio e **autocatalítica** (o Mn^{2+} formado a acelera). Por isso a titulação é conduzida a $\approx 60^\circ\text{C}$, e as primeiras gotas demoram visivelmente mais a descorar que as seguintes.

Resposta

Alternativa (e) 40 mL

Questão 8

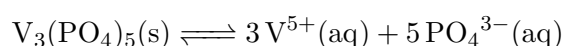
Qual é a solubilidade molar S para $V_3(PO_4)_5$ em termos de K_{PS} ?

- a) $S = \left(\frac{K_{PS}}{125}\right)^{1/8}$
- b) $S = K_{PS}^{1/8}$
- c) $S = \left(\frac{K_{PS}}{15}\right)^{1/8}$
- d) $S = \left(\frac{K_{PS}}{108}\right)^{1/8}$
- e) $S = \left(\frac{K_{PS}}{84\,375}\right)^{1/8}$

Resolução comentada

Passo 1 — a dissociação

A fórmula $V_3(PO_4)_5$ exige vanádio no estado +5 (conferindo: $3(+5) + 5(-3) = 0$ ✓):



Passo 2 — as concentrações em função de S

Se S mols de sal se dissolvem por litro, cada fórmula libera 3 cátions e 5 ânions:

$$[V^{5+}] = 3S \quad [PO_4^{3-}] = 5S$$

Passo 3 — montar K_{PS}

$$K_{PS} = [V^{5+}]^3 [PO_4^{3-}]^5 = (3S)^3 (5S)^5$$

Separando coeficientes e potências de S :

$$K_{PS} = \underbrace{3^3}_{27} \cdot \underbrace{5^5}_{3125} \cdot S^{3+5} = 84\,375 S^8$$

Passo 4 — isolar S

$$S^8 = \frac{K_{PS}}{84\,375}$$

$$S = \left(\frac{K_{PS}}{84\,375}\right)^{1/8}$$

A fórmula geral e os distratores

Para um sal A_xB_y :

$$K_{PS} = x^x y^y S^{x+y} \quad \Rightarrow \quad S = \left(\frac{K_{PS}}{x^x y^y} \right)^{1/(x+y)}$$

Aqui $x = 3$, $y = 5$, e o denominador é $3^3 \cdot 5^5$. Os distratores correspondem a erros previsíveis:

	Valor	Origem do erro
(a)	125	usou só 5^3 ou $5^5/25$
(b)	1	ignorou os coeficientes por completo
(c)	15	multiplicou 3×5 em vez de $3^3 \times 5^5$
(d)	108	confundiu com $2^2 \cdot 3^3 = 108$ (sal A_2B_3)

O expoente $1/8$ é comum a todas — a discriminação está inteiramente no coeficiente.

Resposta

Alternativa (e)

Questão 9

A reação representada pela equação $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ tem $\Delta H = -104$ kJ. Considere os dados da tabela. Sabendo que $x : y = 17 : 10$, indique qual é a energia (em kJ) da ligação Cl–Cl.

- a) 292,9
- b) 242,6
- c) 283,5
- d) 334,7
- e) 435,8

Dados

Ligação	Energia de ligação (kJ)
C–Cl	328
H–Cl	431
C–H	x
Cl–Cl	y

Resolução comentada

Passo 1 — inventariar as ligações que mudam

A cloração do metano substitui *um* hidrogênio por um cloro. Das quatro ligações C–H do metano, três permanecem intactas no CH₃Cl e se cancelam no balanço. O que efetivamente muda:

Ligação	Processo	Contribuição
1 × C–H	quebrada	+ x
1 × Cl–Cl	quebrada	+ y
1 × C–Cl	formada	–328
1 × H–Cl	formada	–431

A convenção de sinais: quebrar ligação **absorve** energia (contribui positivamente para ΔH); formar ligação **libera** (contribui negativamente).

Passo 2 — montar a equação

$$\Delta H = \underbrace{(x + y)}_{\text{quebradas}} - \underbrace{(328 + 431)}_{\text{formadas}} = -104$$

$$x + y - 759 = -104 \implies x + y = 655 \quad (\text{i})$$

Passo 3 — usar a razão dada

$$\frac{x}{y} = \frac{17}{10} \implies x = 1,7y \quad (\text{ii})$$

Passo 4 — resolver o sistema

Substituindo (ii) em (i):

$$1,7y + y = 655 \implies 2,7y = 655$$

$$y = \frac{655}{2,7}$$

$$E(\text{Cl–Cl}) = 242,6 \text{ kJ}$$

Conferência: $x = 1,7 \times 242,6 = 412,4 \text{ kJ}$. Substituindo: $412,4 + 242,6 - 759 = -104 \checkmark$

Os valores fazem sentido?

Comparando com os valores tabelados reais:

Ligação	Obtido	Tabelado / kJ mol ^{–1}
C–H	412,4	413
Cl–Cl	242,6	242

Concordância na unidade — a questão foi construída a partir de dados reais. A ligação Cl–Cl é notoriamente fraca (bem mais que F–F não é, mas do que H–H, 436 kJ, sim), o que ajuda a explicar por que o cloro é tão reativo: basta pouca energia — um fóton de luz visível — para gerar radicais Cl• e iniciar a cadeia de halogenação.

Resposta

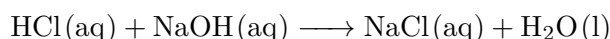
Alternativa (b) 242,6 kJ

Questão 10

Considerando uma titulação ácido-base em que se utilizou HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como **titulado** e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como **titulante**, indique qual das figuras melhor representa a variação da concentração das substâncias (HCl, NaOH e NaCl) no recipiente de titulação durante o processo. As alternativas trazem cinco gráficos de concentração *versus* volume de titulante, com ponto de equivalência em 15 mL.

Resolução comentada

A reação.



Como as duas soluções têm a mesma concentração e a estequiometria é 1:1, o ponto de equivalência ocorre quando os volumes se igualam — daí os 15 mL do gráfico, indicando que havia 15 mL de HCl no erlenmeyer.

O comportamento de cada curva

HCl — decresce até zerar no ponto de equivalência. Duas causas somadas: ele é *consumido* pela reação e ainda *diluído* pelo volume adicionado. A curva parte de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e atinge zero exatamente em 15 mL. Depois disso permanece em zero — não há mais ácido.

NaOH — nulo até a equivalência, crescente depois. Enquanto houver HCl no frasco, cada gota de base é imediatamente neutralizada: a concentração de NaOH *livre* é praticamente zero. Passado o ponto de equivalência não há mais o que neutralizar, e o excesso se acumula.

NaCl — sobe até um máximo na equivalência, depois cai. Esta é a curva discriminante, e a única que exige raciocínio em duas etapas:

- **Antes de 15 mL:** há produção de sal. Ela supera o efeito de diluição, e a concentração sobe.
- **Em 15 mL:** todo o ácido virou sal. A quantidade de NaCl atinge seu máximo, $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$, em 30 mL de solução:

$$[\text{NaCl}]_{\text{max}} = \frac{1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,030 \text{ L}} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$$

— exatamente metade da concentração inicial do ácido, como esperado de uma diluição ao dobro.

- **Depois de 15 mL:** não se forma mais sal, mas o volume continua aumentando. A quantidade de NaCl é constante e o volume cresce, logo a **concentração diminui**.

Eliminando as alternativas

Erro

- (b) A curva do NaCl permanece constante após a equivalência — ignora a diluição.
- (c) Os rótulos de HCl e NaOH estão **trocados**: mostra a base como titulado.
- (d) O NaOH começa a crescer *antes* do ponto de equivalência, o que exigiria base livre coexistindo com ácido.
- (e) O HCl só zera bem depois de 15 mL e o NaCl não decresce.

Apenas o gráfico **(a)** reúne as três características corretas: HCl zerando em 15 mL, NaOH partindo do zero só após a equivalência, e NaCl com máximo em 15 mL seguido de queda.

Um contraste que vale registrar

Este gráfico *não* é a curva de titulação usual. A curva clássica plota **pH** contra volume e exibe o salto abrupto na equivalência. Aqui plotam-se *concentrações das espécies*, e o comportamento é suave — o “salto” do pH existe porque a escala logarítmica amplifica variações minúsculas de $[H^+]$ perto do ponto de equivalência, não porque alguma concentração mude descontinuamente.

Resposta

Alternativa (a)

Parte II**Questões Analítico-Expositivas****Questão 1**

Átomos de oito elementos A, B, C, D, E, F, G e H têm o **mesmo número de níveis eletrônicos**, mas diferente número de elétrons em seu nível de valência (número de elétrons crescente de ‘A’ a ‘H’). Verificou-se que os elementos A e G se combinam para formar uma substância iônica adicionada em pequena quantidade a quase todos os pratos de vegetais durante o cozimento. Os óxidos dos elementos A e B são de natureza básica, enquanto os óxidos dos elementos E e F são ácidos. O óxido de D é quase neutro.

- a) A quais grupos e período da Tabela Periódica pertencem os elementos listados?
- b) Qual seria a natureza predominante da ligação química na substância formada pela combinação dos elementos B e F? Justifique.
- c) Quais dos elementos são classificados como metais?
- d) Qual elemento forma mais comumente uma substância elementar mais provável de ser encontrada no estado gasoso à temperatura ambiente?
- e) Se o número de elétrons no nível de valência dos elementos C e G for 3 e 7, respectivamente,

escreva a fórmula do composto formado pela combinação de C e G.

Resolução comentada

(a) Identificando os elementos

A chave está no sal de cozinha. A pista decisiva é que A e G formam “a substância iônica adicionada a quase todos os pratos de vegetais durante o cozimento” — o **cloreto de sódio**, NaCl. Logo:



E como todos os oito elementos têm o *mesmo número de níveis eletrônicos*, todos pertencem ao **terceiro período**. Ordenados por número crescente de elétrons de valência, e sabendo que A é o Grupo 1 e G o Grupo 17, a sequência percorre o período de ponta a ponta:

Símbolo	Grupo	e^- val.	Elemento	Óxido	Caráter do óxido
A	1	1	Na	Na ₂ O	básico
B	2	2	Mg	MgO	básico
C	13	3	Al	Al ₂ O ₃	anfótero
D	14	4	Si	SiO ₂	quase neutro
E	15	5	P	P ₄ O ₁₀	ácido
F	16	6	S	SO ₃	ácido
G	17	7	Cl	Cl ₂ O ₇	ácido
H	18	8	Ar	—	não forma

Cada pista confere:

- “Óxidos de A e B são básicos” — Na₂O e MgO, óxidos de metais alcalino e alcalino-terroso, reagem com água formando NaOH e Mg(OH)₂ ✓
- “Óxidos de E e F são ácidos” — P₄O₁₀ e SO₃ formam H₃PO₄ e H₂SO₄ ✓
- “Óxido de D é quase neutro” — a SiO₂ é praticamente inerte frente à água e a ácidos comuns (só reage com HF e com bases fortes a quente); é frequentemente descrita como fracamente ácida ou anfótera ✓

Todos pertencem ao **terceiro período**; grupos 1, 2, 13, 14, 15, 16, 17 e 18

A tendência que a questão desenha

Percorrendo o terceiro período, o caráter dos óxidos varia de forma contínua:



A causa é a eletronegatividade crescente: com metais pouco eletronegativos, a ligação M–O é iônica e o óxido libera O²⁻, que capta próton (base). Com não metais, a ligação é covalente e o óxido reage com água formando oxiácidos.

(b) Natureza da ligação entre B e F

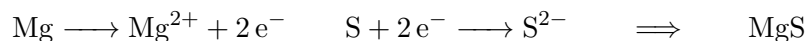
B = Mg (metal, Grupo 2) e F = S (não metal, Grupo 16). O composto é o sulfeto de magnésio, MgS.

Ligação predominantemente iônica

Justificativa. A combinação metal + não metal, com grande diferença de eletronegatividade, favorece a transferência efetiva de elétrons:

$$\Delta\chi = \chi(\text{S}) - \chi(\text{Mg}) = 2,58 - 1,31 = 1,27$$

O magnésio, com baixa energia de ionização, cede seus dois elétrons de valência; o enxofre, com alta afinidade eletrônica, os recebe:



Ambos atingem a configuração do argônio.

(c) Quais elementos são metais

A (Na), B (Mg) e C (Al)

No terceiro período, a fronteira metal/semimetal cai exatamente entre o alumínio e o silício:

	Metais	Semimetal	Não metais
Elementos	Na, Mg, Al	Si	P, S, Cl, Ar

O silício é o semimetal clássico — brilho metálico mas condutividade intermediária e comportamento químico de não metal. O argônio é gás nobre.

(d) Elemento gasoso à temperatura ambiente

H = Ar (argônio)

Justificativa. O argônio é monoatômico e sua camada de valência está completa ($3s^2 3p^6$). Sem elétrons disponíveis para ligação, os átomos interagem apenas por forças de dispersão de London — as mais fracas que existem. Seu ponto de ebulição é de -186°C .

E o cloro? O Cl_2 também é gasoso a 25°C (ebulição a -34°C), o que faz dele resposta defensável. O argônio, porém, é o caso *mais* extremo e inequívoco: monoatômico, sem qualquer ligação química a romper.

(e) Fórmula do composto entre C e G

C tem 3 elétrons de valência e G tem 7:

Elemento	e^- val.	Íon formado	Para atingir o octeto
C = Al	3	Al^{3+}	perde 3 elétrons
G = Cl	7	Cl^-	ganha 1 elétron

Para neutralidade elétrica, são necessários três ânions por cátion:

$$1 \times (+3) + 3 \times (-1) = 0$$

CG_3 (isto é, AlCl_3)

Um detalhe que o modelo iônico simples não captura

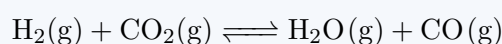
O AlCl_3 é, na prática, um caso de fronteira. A alta densidade de carga do Al^{3+} polariza fortemente o Cl^- (regras de Fajans), conferindo caráter covalente apreciável. No estado sólido ele sublima a 180°C e, em fase vapor, existe como o *dímero* Al_2Cl_6 , com dois cloros em ponte. A fórmula AlCl_3 é a mínima, correta para o propósito da questão.

Resposta

- (a) **Terceiro período;** A a H nos grupos 1, 2, 13, 14, 15, 16, 17 e 18 (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar).
- (b) **Iônica** — B é metal (Mg) e F é não metal (S), com $\Delta\chi = 1,27$.
- (c) A, B e C (Na, Mg e Al).
- (d) H (Ar) — monoatômico, camada completa, só dispersão de London.
- (e) CG_3 , isto é AlCl_3 .

Questão 2

Quando $\text{H}_2(\text{g})$ é misturado com $\text{CO}_2(\text{g})$ a 2000 K, o equilíbrio é alcançado de acordo com



Em um experimento, mediram-se as concentrações de equilíbrio: $[\text{H}_2] = 0,20$; $[\text{CO}_2] = 0,30$; $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = 0,55 \text{ mol L}^{-1}$.

- Qual é a fração em quantidade de substância de $\text{CO}(\text{g})$ na mistura em equilíbrio?
- Calcule o valor de K_C .
- Determine K_p em termos de K_C e K_X para este sistema. Considere $K_p = K_C(RT)^{\Delta n}$ e $K_p = K_X(p_T)^{\Delta n}$.
- Quando o sistema é resfriado de 2000 K para uma temperatura mais baixa, 30,0 % do $\text{CO}(\text{g})$ é convertido novamente em $\text{CO}_2(\text{g})$. Calcule K_C nesta temperatura.
- Em outro experimento, 0,50 mol de H_2 é misturado com 0,50 mol de CO_2 em um recipiente de 3,0 L a 2000 K. Calcule a concentração de equilíbrio de $\text{CO}(\text{g})$.

Resolução comentada**(a) Fração molar do CO**

Como todas as espécies ocupam o mesmo volume, as frações molares podem ser calculadas diretamente das concentrações:

$$X_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}]}{[\text{H}_2] + [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{CO}]} = \frac{0,55}{0,20 + 0,30 + 0,55 + 0,55} = \frac{0,55}{1,60}$$

$$X_{\text{CO}} = 0,344$$

(b) Constante de equilíbrio

$$K_C = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} = \frac{(0,55)(0,55)}{(0,20)(0,30)} = \frac{0,3025}{0,060}$$

$$K_C = 5,04$$

$K_C > 1$: a 2000 K o equilíbrio favorece os produtos.

(c) K_p em termos de K_C e K_X

O ponto central é o balanço de mols gasosos:

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

Com $\Delta n = 0$, ambos os fatores de conversão viram 1:

$$K_p = K_C (RT)^0 = K_C \quad K_p = K_X (p_T)^0 = K_X$$

$$K_p = K_C = K_X = 5,04$$

Uma errata do gabarito oficial

A resolução oficial registra “ $K_p = K_C = 0,504$ ” — valor dez vezes menor que o $K_C = 5,04$ que ela própria havia calculado no item (b). Trata-se de deslize de digitação; a igualdade $K_p = K_C = K_X$ está corretamente justificada, e o valor é 5,04.

Note ainda a consequência prática: com $\Delta n = 0$, este equilíbrio é **insensível à pressão**. Comprimir ou expandir o sistema não desloca nada.

(d) Novo K_C após o resfriamento

Resfriar converte 30,0 % do CO de volta em CO₂, ou seja, o equilíbrio desloca-se no sentido **inverso**:

$$\Delta = 0,30 \times 0,55 = 0,165 \text{ mol L}^{-1}$$

Aplicando a estequiometria 1:1:1:1 no sentido inverso:

	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO
Equilíbrio a 2000 K	0,20	0,30	0,55	0,55
Variação	+0,165	+0,165	-0,165	-0,165
Novo equilíbrio	0,365	0,465	0,385	0,385

$$K'_C = \frac{(0,385)(0,385)}{(0,365)(0,465)} = \frac{0,1482}{0,1697}$$

$$K'_C = 0,873$$

O que o resultado revela sobre a reação

A constante caiu de 5,04 para 0,873 ao resfriar. Pela equação de van't Hoff,

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

uma diminuição de K com a queda de temperatura implica $\Delta H^\circ > 0$: a reação direta é **endotérmica**. Coerente com Le Chatelier — resfriar desloca um equilíbrio endotérmico para os reagentes.

(Esta é a *reverse water-gas shift*, endotérmica com $\Delta H^\circ \approx +41 \text{ kJ mol}^{-1}$ — exatamente o simétrico da reação da Questão 8 da OBQ 2018.)

(e) Concentração de CO partindo de reagentes puros

Concentrações iniciais no recipiente de 3,0 L:

$$[\text{H}_2]_0 = [\text{CO}_2]_0 = \frac{0,50 \text{ mol}}{3,0 \text{ L}} = 0,167 \text{ mol L}^{-1}$$

Tabela de equilíbrio, em mols (dividindo por 3,0 ao final):

	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO
Início	0,50	0,50	0	0
Varição	-x	-x	+x	+x
Equilíbrio	0,50 - x	0,50 - x	x	x

Aplicando K_C . Como $\Delta n = 0$, os fatores de volume se cancelam e podemos trabalhar diretamente com mols:

$$K_C = \frac{x \cdot x}{(0,50 - x)(0,50 - x)} = \frac{x^2}{(0,50 - x)^2} = 5,04$$

O atalho da raiz quadrada:

$$\frac{x}{0,50 - x} = \sqrt{5,04} = 2,245$$

$$x = 2,245(0,50 - x) = 1,1225 - 2,245x$$

$$3,245x = 1,1225 \implies x = 0,346 \text{ mol}$$

Convertendo para concentração:

$$[\text{CO}] = \frac{0,346 \text{ mol}}{3,0 \text{ L}}$$

$$[\text{CO}] = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$$

Conferência: $[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = (0,50 - 0,346)/3,0 = 0,0513$.

$$K_C = \frac{(0,115)^2}{(0,0513)^2} = \frac{0,01323}{0,00263} = 5,03 \quad \checkmark$$

O grau de conversão foi de $0,346/0,50 = 69\%$ — coerente com $K_C \approx 5$, que favorece produtos sem ser esmagador.

Resposta

(a) $X_{\text{CO}} = 0,344$

(b) $K_C = 5,04$

(c) $\Delta n = 0 \Rightarrow K_p = K_C = K_X = 5,04$

(d) $K'_C = 0,873$ (reação direta endotérmica)

(e) $[\text{CO}] = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$

Questão 3

O propano, C_3H_8 , é um gás comumente usado como combustível.

- Escreva uma equação balanceada para a combustão completa do gás propano, com os menores coeficientes estequiométricos inteiros.
- Calcule o volume de ar a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e $1,00\text{ atm}$ necessário para queimar completamente $25,0$ gramas de propano. Suponha que o ar tenha $21,0\%$ de O_2 em volume.
- A entalpia de combustão padrão do propano é $-2219,2\text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule a entalpia de formação padrão, $\Delta_f H^\circ$, do propano, dado que $\Delta_f H^\circ(H_2O, l) = -285,8$ e $\Delta_f H^\circ(CO_2, g) = -393,5\text{ kJ mol}^{-1}$.
- Supondo que todo o calor liberado na queima de $25,0$ gramas de propano seja transferido para $4,00\text{ kg}$ de água, calcule o aumento da temperatura da água. Considere $c(H_2O) = 4,184\text{ J g}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.
- Um gráfico de densidade do propano *versus* pressão, a temperatura constante, apresenta inflexão acentuada em pressões elevadas. É possível afirmar que essa substância atende à lei dos gases ideais para qualquer condição de pressão? Justifique usando conceitos de interações intermoleculares.

Resolução comentada

(a) Equação de combustão completa



Conferência: C $3=3$; H $8 = 4 \times 2$; O $10 = 6 + 4$ ✓

(b) Volume de ar necessário

Passo 1 — mols de propano.

$$M(C_3H_8) = 3(12,0) + 8(1,0) = 44,0\text{ g mol}^{-1} \quad n = \frac{25,0}{44,0} = 0,568\text{ mol}$$

Passo 2 — mols de O_2 , pela proporção 1:5:

$$n(O_2) = 5 \times 0,568 = 2,841\text{ mol}$$

Passo 3 — volume de O_2 :

$$V(O_2) = \frac{nRT}{p} = \frac{(2,841)(0,082)(298)}{1,00} = 69,4\text{ L}$$

Passo 4 — do oxigênio ao ar. O ar contém $21,0\%$ de O_2 *em volume*. Pela Lei de Avogadro, frações volumétricas e molares coincidem para gases ideais, então:

$$V(\text{ar}) = \frac{V(O_2)}{0,210} = \frac{69,4\text{ L}}{0,210}$$

$$V(\text{ar}) = 331\text{ L}$$

Uma etiqueta trocada no gabarito

A resolução oficial escreve o resultado final como “330,5 L de O₂”, mas o valor corresponde ao volume de **ar** — o de oxigênio puro é 69,4 L, calculado na linha anterior. É apenas o rótulo que saiu errado.

O número em si é revelador: são precisos quase **5 mil litros de ar por quilograma de propano**. É por isso que aquecedores a gás exigem ventilação: sem ar suficiente, a combustão fica incompleta e produz CO.

(c) Entalpia de formação do propano

Partindo da expressão geral para a entalpia de reação:

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

Aplicada à combustão:

$$-2219,2 = [3(-393,5) + 4(-285,8)] - [\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) + 5(0)]$$

Calculando o colchete dos produtos:

$$3(-393,5) = -1180,5 \quad 4(-285,8) = -1143,2 \quad \text{soma} = -2323,7 \text{ kJ}$$

Isolando:

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = -2323,7 - (-2219,2) = -2323,7 + 2219,2$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8, g) = -104,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Confronto: o valor tabelado é $-103,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ — concordância de 0,7 % ✓

(d) Aquecimento de 4,00 kg de água

Divergência com o gabarito oficial

Este item merece atenção. A resolução oficial monta o balanço térmico usando $\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = -104,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ — a entalpia de *formação*, calculada no item anterior — e chega a $\Delta T = 3,63^\circ\text{C}$. Mas o enunciado pergunta pelo calor liberado **na queima**. A grandeza pertinente é a entalpia de **combustão**, $\Delta_c H^\circ = -2219,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. A entalpia de formação descreve a síntese do propano a partir dos elementos, processo que não ocorre aqui.

A troca subestima o resultado por um fator $2219,2/104,5 = 21,2$. Resolvemos abaixo pela via correta e comentamos por que o valor oficial é fisicamente implausível.

Passo 1 — calor liberado pela combustão.

$$n(\text{C}_3\text{H}_8) = \frac{25,0 \text{ g}}{44,0 \text{ g mol}^{-1}} = 0,568 \text{ mol}$$

$$q_{\text{liberado}} = n |\Delta_c H^\circ| = (0,568 \text{ mol})(2219,2 \text{ kJ mol}^{-1}) = 1261 \text{ kJ} = 1,261 \times 10^6 \text{ J}$$

Passo 2 — balanço térmico. Todo esse calor é absorvido pela água:

$$q = m c \Delta T \quad \Rightarrow \quad \Delta T = \frac{q}{m c}$$

$$\Delta T = \frac{1,261 \times 10^6 \text{ J}}{(4000 \text{ g})(4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})} = \frac{1,261 \times 10^6}{16\,736}$$

$$\Delta T = 75,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Por que esse valor é o plausível. O propano tem poder calorífico de aproximadamente 50 kJ g^{-1} ; 25 g liberam cerca de 1,25 MJ — suficiente para levar 4 litros de água de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a quase o ponto de ebulição. Já os $3,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do gabarito equivaleriam a apenas 60 kJ, o que faria do propano um combustível pior que a maioria dos alimentos por unidade de massa — resultado incompatível com seu uso como gás de cozinha.

(e) O propano obedece à lei dos gases ideais?

Não — apenas em pressões baixas

O que o gráfico mostra. Para um gás ideal a temperatura constante,

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

isto é, a densidade seria **linear** na pressão. A inflexão observada denuncia desvio da idealidade. **As duas hipóteses do modelo ideal, e por que falham.**

1. **“As moléculas não interagem entre si.”** O propano é apolar, mas tem 26 elétrons e cadeia de três carbonos — polarizabilidade apreciável. As **forças de dispersão de London** são reais e não desprezíveis. Sob compressão, as moléculas ficam mais próximas, os dipolos instantâneos induzidos se acoplam com mais eficiência, e a atração mútua faz o volume ocupado ser *menor* que o previsto — a densidade sobe mais rápido que a reta ideal.
2. **“As moléculas têm volume desprezível.”** A altas pressões o volume próprio das moléculas passa a ser fração significativa do volume total, o que atua no sentido oposto.

A inflexão é a liquefação. Aumentando ainda mais a pressão, a atração intermolecular supera a agitação térmica e o gás **condensa**. Como a densidade do líquido é da ordem de mil vezes a do gás, a curva salta — exatamente a inflexão do gráfico. A partir daí a substância é um líquido, e nenhuma lei de gás se aplica.

O botijão como demonstração

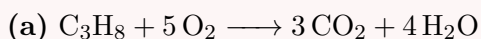
Esse é precisamente o princípio do GLP: o gás é comprimido até liquefazer, armazenando muito mais massa num volume pequeno. Ao abrir a válvula, a pressão cai, o líquido vaporiza e o gás sai — e o botijão permanece à mesma pressão enquanto houver líquido, porque o que se mede é a *pressão de vapor*, que só depende da temperatura. Um gás verdadeiramente ideal jamais poderia ser liquefeito, por não possuir forças atrativas.

Quantitativamente, o desvio é descrito pela equação de van der Waals:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

onde a corrige as atrações e b o volume próprio. Para o propano, $a = 8,78 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$ — valor alto, coerente com o comportamento observado.

Resposta



(b) $V(\text{O}_2) = 69,4 \text{ L} \Rightarrow V(\text{ar}) = 331 \text{ L}$

(c) $\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = -104,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

(d) $\Delta T = 75,3^\circ\text{C}$ (o gabarito oficial usa $\Delta_f H$ no lugar de $\Delta_c H$ e obtém $3,63^\circ\text{C}$)

(e) Não. As forças de London tornam-se relevantes sob compressão e o gás liquefaz — a inflexão do gráfico é a condensação.

Questão 4

Experimentos foram conduzidos para estudar a velocidade da reação



Experimento	$[\text{NO}]_0$ / mol L ⁻¹	$[\text{H}_2]_0$ / mol L ⁻¹	Velocidade inicial de formação de N ₂ / mol L ⁻¹ min ⁻¹
1	0,0060	0,0010	$1,8 \times 10^{-4}$
2	0,0060	0,0020	$3,6 \times 10^{-4}$
3	0,0010	0,0060	$0,30 \times 10^{-4}$
4	0,0020	0,0060	$1,2 \times 10^{-4}$

- Determine a ordem para cada reagente e mostre seu raciocínio.
- Escreva a lei de velocidade global.
- Calcule o valor de k , incluindo a unidade.
- Para o experimento 2, calcule a concentração de NO restante quando exatamente metade da quantidade original de H₂ foi consumida.
- O mecanismo proposto é: Etapa 1: $\text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$; Etapa 2: $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$; Etapa 3: $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Qual é a etapa determinante? Mostre que o mecanismo é consistente com a lei de velocidade observada e com a estequiometria global.

Resolução comentada

(a) Determinando as ordens

O método. Compare pares de experimentos em que *apenas uma* concentração varia — assim o efeito é isolado.

Ordem em H₂: experimentos 1 e 2 (aqui [NO] é constante).

$$\frac{[\text{H}_2]_2}{[\text{H}_2]_1} = \frac{0,0020}{0,0010} = 2 \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{3,6 \times 10^{-4}}{1,8 \times 10^{-4}} = 2$$

Dobrar a concentração dobra a velocidade:

$$2 = 2^m \implies \boxed{m = 1}$$

Ordem em NO: experimentos 3 e 4 (aqui [H₂] é constante).

$$\frac{[\text{NO}]_4}{[\text{NO}]_3} = \frac{0,0020}{0,0010} = 2 \quad \frac{v_4}{v_3} = \frac{1,2 \times 10^{-4}}{0,30 \times 10^{-4}} = 4$$

Dobrar a concentração *quadruplica* a velocidade:

$$4 = 2^n \implies \boxed{n = 2}$$

Primeira ordem em H_2 ; segunda ordem em NO

(b) Lei de velocidade

$$\boxed{v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]}$$

Ordem global: $2 + 1 = 3$. Note que os expoentes (2 e 1) *não* correspondem aos coeficientes estequiométricos (2 e 2) — lembrete de que a lei de velocidade é experimental.

(c) Constante de velocidade

Usando o experimento 1:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]} = \frac{1,8 \times 10^{-4}}{(0,0060)^2 (0,0010)} = \frac{1,8 \times 10^{-4}}{(3,6 \times 10^{-5})(1,0 \times 10^{-3})} = \frac{1,8 \times 10^{-4}}{3,6 \times 10^{-8}}$$

$$\boxed{k = 5,0 \times 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}}$$

Verificando a unidade por análise dimensional. Para ordem global n :

$$[k] = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^3} = \text{mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ min}^{-1} \quad \checkmark$$

Conferência com outro experimento, para validar:

$$k = \frac{1,2 \times 10^{-4}}{(0,0020)^2 (0,0060)} = \frac{1,2 \times 10^{-4}}{2,4 \times 10^{-8}} = 5,0 \times 10^3 \quad \checkmark$$

(d) Concentração de NO restante

No experimento 2: $[\text{NO}]_0 = 0,0060$ e $[\text{H}_2]_0 = 0,0020 \text{ mol L}^{-1}$.

Metade do H_2 consumida:

$$\Delta[\text{H}_2] = \frac{0,0020}{2} = 0,0010 \text{ mol L}^{-1}$$

Pela estequiometria, NO e H_2 são consumidos na proporção $2:2 = 1:1$:

$$\Delta[\text{NO}] = \Delta[\text{H}_2] = 0,0010 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{NO}] = 0,0060 - 0,0010$$

$$\boxed{[\text{NO}] = 0,0050 \text{ mol L}^{-1}}$$

(e) Análise do mecanismo

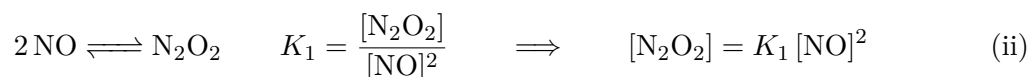
A etapa determinante é a **Etapa 2**. Vamos demonstrar.

Passo 1 — hipótese. Se a Etapa 2 é lenta, a Etapa 1 que a precede estabelece um pré-equilíbrio rápido, e a Etapa 3 é rápida (não afeta a velocidade).

Passo 2 — lei de velocidade da etapa lenta.

$$v = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2] \quad (\text{i})$$

Passo 3 — eliminar o intermediário. O N_2O_2 não é observável; sua concentração vem do equilíbrio rápido:



Passo 4 — substituir.

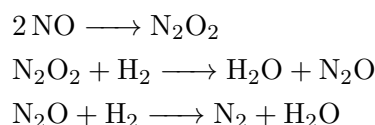
$$v = k_2 K_1 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

Definindo $k = k_2 K_1$:

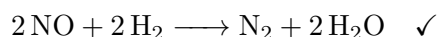
$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

Idêntica à lei experimental do item (b) — o mecanismo é consistente ✓

Passo 5 — consistência estequiométrica. Somando as três etapas elementares:



Os intermediários N_2O_2 e N_2O aparecem uma vez como produto e uma vez como reagente, cancelando-se. Resta:



Exatamente a equação global.

Por que não a Etapa 1 nem a Etapa 3

Se a Etapa 1 fosse determinante, teríamos $v = k_1 [\text{NO}]^2$ — independente de $[\text{H}_2]$, contradizendo os experimentos 1 e 2, que mostram dependência de primeira ordem no hidrogênio.

Se a Etapa 3 fosse determinante, a lei envolveria $[\text{N}_2\text{O}]$, que por sua vez dependeria de dois pré-equilíbrios encadeados, levando a $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^2$ — segunda ordem em H_2 , também incompatível.

Só a Etapa 2 reproduz $[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^1$. Vale a advertência usual: consistência com a lei de velocidade *não prova* o mecanismo — apenas o mantém entre os candidatos plausíveis.

Resposta

- (a) Ordem 1 em H_2 (exp. 1–2) e ordem 2 em NO (exp. 3–4).
- (b) $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$; ordem global 3.
- (c) $k = 5,0 \times 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$
- (d) $[\text{NO}] = 0,0050 \text{ mol L}^{-1}$
- (e) A **Etapa 2** é determinante; com o pré-equilíbrio da Etapa 1 resulta $v = k_2 K_1 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$, e a soma das três etapas devolve a estequiometria global.

Questão 5

O fluoreto de magnésio (MgF_2) é encontrado na natureza como o raro mineral selaíta. Uma maneira de sintetizá-lo é pela reação entre carbonato de magnésio e bifluoreto de amônio

(NH_4HF_2), ambos sólidos, entre 150 e 400 °C.

- Escreva a equação química balanceada, com os menores coeficientes inteiros, para a síntese do MgF_2 (considere MgF_2 como a única substância formada que possui flúor e indique os estados físicos).
- Em uma solução saturada de MgF_2 a 18 °C, a concentração de Mg^{2+} é $1,21 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Escreva a expressão do K_{PS} e calcule seu valor.
- Calcule a concentração de equilíbrio de Mg^{2+} em 1,000 L de solução saturada de MgF_2 a 18 °C à qual se adicionou 0,100 mol de KF sólido.
- Preveja se um precipitado de MgF_2 se formará quando 100,0 mL de solução $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ é misturada com 200,0 mL de $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NaF a 18 °C.
- A 27 °C a concentração de Mg^{2+} em solução saturada de MgF_2 é $1,17 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A dissolução do MgF_2 é endotérmica ou exotérmica? Justifique por Le Chatelier.

Resolução comentada

(a) Equação de síntese



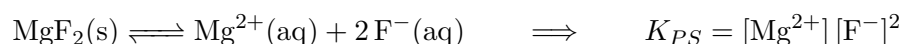
Conferência átomo a átomo:

	Esquerda	Direita
Mg	1	1
C	1	1
O	3	2 + 1 = 3
N	1	1
H	5	3 + 2 = 5
F	2	2

A equação já está balanceada com coeficientes unitários — resultado da estequiometria feliz do NH_4HF_2 , que fornece exatamente os dois flúores e os cinco hidrogênios necessários.

O que a reação faz. O bifluoreto de amônio funciona como agente de fluoração sólido: ele libera HF *in situ* ao aquecer, evitando o manuseio do gás. Os três produtos gasosos (NH_3 , CO_2 , H_2O) escapam, deixando o MgF_2 puro — a saída dos gases desloca o equilíbrio para os produtos.

(b) Expressão e valor do K_{PS}



A estequiometria impõe $[\text{F}^{-}] = 2[\text{Mg}^{2+}]$:

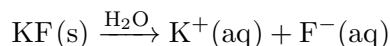
$$[\text{F}^{-}] = 2(1,21 \times 10^{-3}) = 2,42 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{PS} = (1,21 \times 10^{-3})(2,42 \times 10^{-3})^2 = (1,21 \times 10^{-3})(5,86 \times 10^{-6})$$

$$K_{PS} = 7,09 \times 10^{-9} \quad (18 \text{ °C})$$

(c) Efeito do íon comum

Passo 1 — a nova concentração de fluoreto. O KF é eletrólito forte e dissocia completamente:



O fluoreto total é a soma do que já havia com o adicionado:

$$[\text{F}^-]_f = \underbrace{2(1,21 \times 10^{-3})}_{\text{da solução saturada}} + \underbrace{0,100}_{\text{do KF}} = 0,00242 + 0,100 = 0,1024 \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 2 — a nova solubilidade. Com $[\text{F}^-]$ praticamente fixado pelo KF:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_{PS}}{[\text{F}^-]_f^2} = \frac{7,09 \times 10^{-9}}{(0,1024)^2} = \frac{7,09 \times 10^{-9}}{1,049 \times 10^{-2}}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 6,76 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

A magnitude do efeito:

$$\frac{1,21 \times 10^{-3}}{6,76 \times 10^{-7}} = 1,8 \times 10^3$$

A solubilidade caiu quase **dois mil vezes**. Pelo Princípio de Le Chatelier, o excesso de F^- desloca o equilíbrio de dissolução para a esquerda, forçando o Mg^{2+} a reprecipitar.

(d) Haverá precipitação?

O critério. Compara-se o **quociente iônico** Q com K_{PS} :

$Q > K_{PS}$	solução supersaturada —	precipita
$Q = K_{PS}$	saturada —	em equilíbrio
$Q < K_{PS}$	insaturada —	não precipita

Passo 1 — concentrações após a mistura. O volume final é $100,0 + 200,0 = 300,0 \text{ mL}$:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{(0,1000 \text{ L})(3,00 \times 10^{-3})}{0,3000 \text{ L}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{F}^-] = \frac{(0,2000 \text{ L})(2,00 \times 10^{-3})}{0,3000 \text{ L}} = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 2 — o quociente iônico.

$$Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (1,00 \times 10^{-3})(1,33 \times 10^{-3})^2 = (1,00 \times 10^{-3})(1,77 \times 10^{-6})$$

$$Q = 1,77 \times 10^{-9}$$

Passo 3 — comparar.

$$Q = 1,77 \times 10^{-9} < K_{PS} = 7,09 \times 10^{-9}$$

$$\text{Não haverá precipitação}$$

A solução resultante é *insaturada* em MgF_2 — está a cerca de um quarto do produto de solubilidade. Seria preciso quase quadruplicar Q para atingir a saturação.

(e) A dissolução é endotérmica ou exotérmica?

Passo 1 — comparar as solubilidades.

Temperatura	$[\text{Mg}^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$
18 °C	$1,21 \times 10^{-3}$
27 °C	$1,17 \times 10^{-3}$

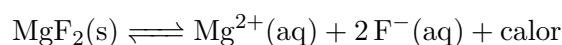
Aquecer diminuiu a solubilidade. Esse é o comportamento incomum — a maioria dos sais fica mais solúvel a quente.

Passo 2 — o argumento de Le Chatelier. Trate o calor como participante da equação. Se a dissolução fosse *endotérmica*, o calor entraria como *reagente*:



e aquecer deslocaria o equilíbrio para a direita, *aumentando* a solubilidade — o oposto do observado.

Como a solubilidade **diminui** com a temperatura, o calor tem de estar do lado dos *produtos*:



Aquecer adiciona “produto” e desloca o equilíbrio para a esquerda, precipitando sal.

A dissolução do MgF_2 é **exotérmica** ($\Delta_{\text{sol}}H < 0$)

Por que a dissolução pode ser exotérmica

A entalpia de dissolução resulta da competição entre dois termos:

$$\Delta_{\text{sol}}H = \underbrace{\Delta H_{\text{reticular}}}_{> 0, \text{ romper o cristal}} + \underbrace{\Delta H_{\text{hidratação}}}_{< 0, \text{ solvatar os íons}}$$

No MgF_2 , o Mg^{2+} é um cátion pequeno (72 pm) e divalente, com entalpia de hidratação enorme ($-1921 \text{ kJ mol}^{-1}$); o F^{-} também é pequeno e fortemente hidratado (-515 kJ mol^{-1}). A soma das hidratações supera a energia reticular, e o processo global libera calor.

Vale confirmar a coerência pelo K_{PS} : a 27 °C, $K_{PS} = (1,17 \times 10^{-3})(2,34 \times 10^{-3})^2 = 6,41 \times 10^{-9}$, menor que os $7,09 \times 10^{-9}$ de 18 °C — a constante diminui com o aquecimento, assinatura de processo exotérmico pela equação de van't Hoff.

Resposta



(b) $K_{PS} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = 7,09 \times 10^{-9}$

(c) $[\text{Mg}^{2+}] = 6,76 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (queda de ≈ 1800 vezes)

(d) $Q = 1,77 \times 10^{-9} < K_{PS}$ — **não precipita**

(e) **Exotérmica** — a solubilidade cai com o aquecimento, logo o calor é “produto” e o equilíbrio recua ao ser aquecido.

Questão 6

Um analista tem, em sua bancada, cinco frascos sem identificação. Em cada um há uma solução aquosa de um dos seguintes sais: NaCl; BaCl₂; K₂SO₄; Na₂CO₃; AgNO₃.

- Apresente um procedimento analítico e as respectivas equações das reações químicas para identificação de cada uma das cinco soluções. *Observações:* uma solução diluída de HCl poderá ser usada como reagente; após identificado, o conteúdo de um frasco poderá servir de reagente para os demais; não é permitido usar equipamentos eletrônicos.
- A identificação de nitrato pode ser feita pela redução desse íon com alumínio metálico em meio alcalino (par redox Al/[Al(OH)₄]⁻), com desprendimento de um gás de cheiro característico e propriedade de base fraca. Apresente as equações balanceadas da formação do gás e do seu comportamento ao atingir a água do papel indicador.
- Coloque as soluções do item (a), inclusive a de HCl, em ordem crescente de condutividade, considerando todas a 0,100 mol L⁻¹. Justifique.
- Faça um esboço da curva de titulação de uma solução contendo cloreto (titulado) com solução de nitrato de prata (titulante), usando $pAg = -\log[Ag^+]$ no eixo vertical. Dado: $K_{ps}(AgCl) = 1,8 \times 10^{-10}$.
- O carbonato de sódio pode ser usado no preparo de solução tampão ($pK_{a1} = 6,4$ e $pK_{a2} = 10,3$). Usando apenas esse sal, água e solução 1,00 mol L⁻¹ de HCl e/ou NaOH, calcule a massa de carbonato e o volume de ácido/base necessários para preparar 100,0 mL de tampão de pH = 10,3 contendo somatório de 0,100 mol L⁻¹ de carbonato + bicarbonato. Descreva o preparo.

Condutividade iônica molar limite a 25 °C

Íon	$\lambda / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Íon	$\lambda / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
Cloreto	76,4	Sódio	50,1
Nitrato	71,5	Potássio	73,5
Carbonato	138,6	H ⁺	349,8
Sulfato	160,0	Bário	127,2
		Prata	61,9

Resolução comentada

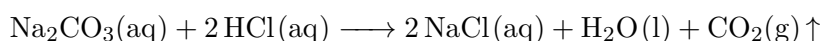
(a) Marcha analítica

A estratégia é aplicar o único reagente externo disponível (HCl) a todas as soluções e, a cada identificação, ganhar um novo reagente.

Etapa 1 — adicionar HCl diluído a alíquotas de todas as cinco.

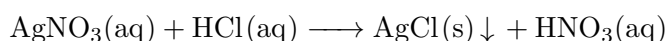
Dois frascos respondem, de maneiras distintas:

- Efervescência** (desprendimento de gás incolor): **Na₂CO₃**



O carbonato é base de Brønsted e o H₂CO₃ formado se decompõe.

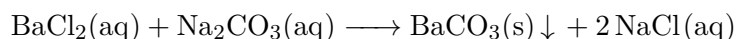
- **Precipitado branco** (que escurece à luz): AgNO_3



Os outros três (NaCl , BaCl_2 , K_2SO_4) não apresentam alteração visível.

Etapa 2 — usar o Na_2CO_3 recém-identificado nos três restantes.

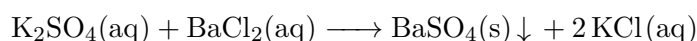
- **Precipitado branco:** BaCl_2



- NaCl e K_2SO_4 não reagem (carbonatos de sódio e potássio são solúveis).

Etapa 3 — usar o BaCl_2 nos dois restantes.

- **Precipitado branco:** K_2SO_4



- NaCl não reage.

Etapa 4 — o frasco restante é o NaCl , identificado por exclusão. Não é necessário testá-lo.

Etapa	Reagente	Observação	Identificado
1	HCl	efervescência	Na_2CO_3
1	HCl	precipitado branco	AgNO_3
2	Na_2CO_3	precipitado branco	BaCl_2
3	BaCl_2	precipitado branco	K_2SO_4
4	—	por exclusão	NaCl

Distinguindo os precipitados brancos

Três precipitados brancos aparecem na marcha, e o que os separa é a *ordem* dos testes, não a aparência. Se ainda restar dúvida, há critérios adicionais:

- AgCl escurece por fotólise ($2 \text{AgCl} \xrightarrow{h\nu} 2 \text{Ag} + \text{Cl}_2$) e dissolve em NH_3 formando $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;
- BaCO_3 *dissolve* em HCl com efervescência;
- BaSO_4 é insolúvel em ácidos — não dissolve em HCl.

O gabarito oficial registra que qualquer outra marcha quimicamente viável é igualmente aceita.

(b) Identificação de nitrato por redução com alumínio

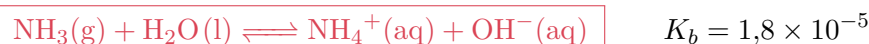
Formação do gás. Em meio alcalino, o alumínio metálico reduz o nitrato a amônia, oxidando-se a aluminato:



Conferência do balanço eletrônico:



Massa: N 3=3; Al 8=8; O 9 + 5 + 18 = 32 = 8 × 4; H 5 + 36 = 41 = 9 + 32; carga -8 = -8 ✓
Comportamento no papel indicador úmido. A amônia é base fraca e hidrolisa a água do papel:



A liberação de OH^- eleva o pH local, e o papel indicador **vira azul**. Somado ao odor característico e irritante, o teste é inequívoco.

(c) Ordem crescente de condutividade

O princípio. A condutividade molar de um eletrólito é a soma das condutividades iônicas de todos os íons que ele libera, *ponderadas pela estequiometria*:

$$\Lambda_m = \sum \nu_i \lambda_i$$

O ponto que a questão testa: um sal como BaCl_2 libera *dois* cloretos por fórmula, e o λ do cloreto deve ser contado duas vezes.

Solução	Íons liberados	Soma	Λ_m
NaCl	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	50,1 + 76,4	126,5
AgNO_3	$\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$	61,9 + 71,5	133,4
Na_2CO_3	$2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	2(50,1) + 138,6	238,8
BaCl_2	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	127,2 + 2(76,4)	280,0
K_2SO_4	$2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2(73,5) + 160,0	307,0
HCl	$\text{H}^+ + \text{Cl}^-$	349,8 + 76,4	426,2



Por que o H^+ conduz tão bem

O íon hidrogênio tem $\lambda = 349,8$ — quase cinco vezes o do sódio, apesar de ambos serem monovalentes. A razão não é mobilidade comum: o próton se desloca pelo **mecanismo de Grotthuss**, saltando ao longo da rede de ligações de hidrogênio da água. Em vez de o íon atravessar o meio, é a *carga* que se propaga por rearranjo de ligações — processo muito mais rápido que difusão. Só o OH^- ($198 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) exibe algo semelhante, e é justamente por isso que soluções ácidas e básicas conduzem tão melhor que soluções salinas de mesma concentração.

(d) Curva de titulação de cloreto com AgNO_3



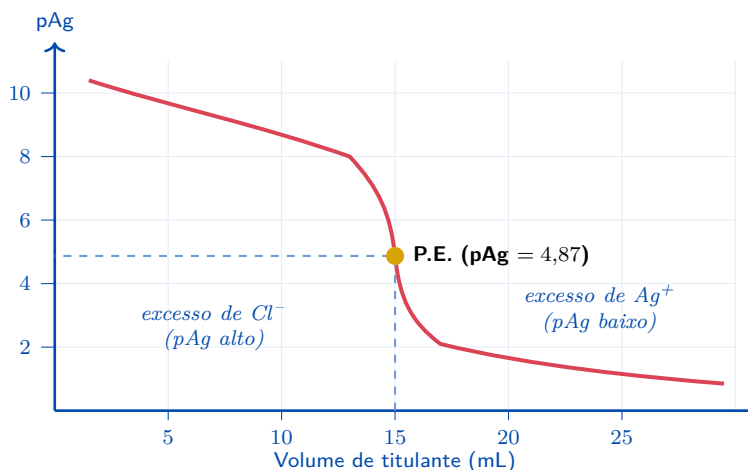
O comportamento em três regiões:

- **Antes do ponto de equivalência.** Há excesso de Cl^- , que mantém $[\text{Ag}^+]$ minúscula pelo efeito do íon comum: $[\text{Ag}^+] = K_{ps}/[\text{Cl}^-]$. O pAg é **alto** e decresce lentamente.
- **No ponto de equivalência.** As duas concentrações se igualam:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = -\log(1,34 \times 10^{-5}) = 4,87$$

- **Após o ponto de equivalência.** A prata passa a estar em excesso; $[\text{Ag}^+]$ cresce rapidamente e o pAg **cai**.



Note que a curva é **decrescente** — ao contrário da titulação ácido-base usual, em que o pH sobe. A razão é que se está *adicionando* a espécie cujo cologaritmo se mede.

Por que o salto é acentuado

Perto do ponto de equivalência, uma gota de titulante altera $[Ag^+]$ em ordens de grandeza, porque não há mais cloreto para tamponar a prata. Quanto *menor* o K_{ps} , mais abrupto o salto — e é ele que torna a titulação viável. Na prática detecta-se o ponto final pelo método de Mohr (cromato de potássio como indicador, formando Ag_2CrO_4 vermelho-tijolo) ou de Volhard.

(e) Preparo do tampão carbonato/bicarbonato

Passo 1 — reconhecer a condição. O pH pedido coincide exatamente com o segundo pK_a :

$$pH = pK_{a2} = 10,3$$

Pela equação de Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \implies \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 0 \implies [CO_3^{2-}] = [HCO_3^-]$$

O tampão é **equimolar** — a condição de máxima capacidade tamponante.

Passo 2 — as concentrações de cada espécie. O somatório deve ser $0,100 \text{ mol L}^{-1}$:

$$[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] = 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$$

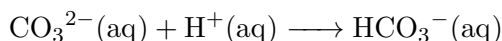
Passo 3 — massa de carbonato de sódio. Todo o carbono vem do Na_2CO_3 ; em $100,0 \text{ mL}$:

$$n(Na_2CO_3) = (0,100 \text{ mol L}^{-1})(0,1000 \text{ L}) = 0,0100 \text{ mol}$$

$$M(Na_2CO_3) = 2(23,0) + 12,0 + 3(16,0) = 106,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(Na_2CO_3) = (0,0100)(106,0) = 1,06 \text{ g}$$

Passo 4 — volume de HCl. Como se parte apenas de carbonato, é preciso converter **metade** dele em bicarbonato. Isso se faz com ácido, na proporção 1:1:



$$n(H^+) = \frac{0,0100 \text{ mol}}{2} = 0,00500 \text{ mol}$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{n}{C} = \frac{0,00500 \text{ mol}}{1,00 \text{ mol L}^{-1}} = 0,00500 \text{ L}$$

$$V(\text{HCl}) = 5,00 \text{ mL}$$

Não se usa NaOH: adicionar base só afastaria o sistema do bicarbonato necessário.

Passo 5 — procedimento de preparo.

1. Pesar 1,06 g de Na_2CO_3 anidro em balança analítica.
2. Dissolver em cerca de 50 mL de água destilada, em béquer.
3. Adicionar, com pipeta volumétrica, 5,00 mL de HCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação. Metade do carbonato converte-se em bicarbonato.
4. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100,0 mL, lavando o béquer com pequenas porções de água (para não perder soluto).
5. Completar o volume até o menisco com água destilada e homogeneizar por inversão.
6. Aferir o pH em potenciômetro e ajustar, se necessário, com gotas de HCl ou NaOH.

Por que a diluição não altera o pH

Note que o pH do tampão depende apenas da *razão* $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$, e não das concentrações absolutas. Diluir o balão divide ambas pelo mesmo fator, mantendo a razão e o pH. O que a diluição *reduz* é a **capacidade tamponante** — a quantidade de ácido ou base que o sistema absorve sem mudar de pH significativamente.

Resposta

- (a) HCl identifica Na_2CO_3 (efervescência) e AgNO_3 (precipitado); Na_2CO_3 identifica BaCl_2 ; BaCl_2 identifica K_2SO_4 ; sobra NaCl.
- (b) $3\text{NO}_3^- + 8\text{Al} + 5\text{OH}^- + 18\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{NH}_3 + 8[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- (c) $\text{NaCl} < \text{AgNO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{BaCl}_2 < \text{K}_2\text{SO}_4 < \text{HCl}$
- (d) Curva *decrecente* de pAg, com salto no ponto de equivalência em $\text{pAg} = 4,87$.
- (e) 1,06 g de Na_2CO_3 + 5,00 mL de HCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, diluídos a 100,0 mL.