



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2024



Modalidade A | 20 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2024

Gabarito rápido — Parte I

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c	a	b	d	a	b	a	e	b	c
		11	12	13	14	15			
		a	a	e	a	a			

Conferência com o gabarito oficial

As quinze alternativas conferem com o *gabarito comentado oficial* da OBQ 2024, Fase III, Modalidade A (versão V04, de 20/09/2024), que destaca a alternativa correta em vermelho. A Parte II foi confrontada item a item com as resoluções oficiais.

Itens anulados pela organização

O gabarito oficial marca como **ANULADOS** quatro itens da Parte II:

- **Questão 16, item (e)** — alíquota para preparar 500,0 mL a 0,1 mol L⁻¹;
- **Questão 20, itens (c), (d) e (e)** — riscos do anidrido acético, papel do meio ácido e técnicas de verificação de pureza.

Todos estão resolvidos neste documento. A anulação retira o item da pontuação, não o seu valor de estudo — e no caso da Questão 16(e) a razão provável da anulação está discutida na própria questão.

Convenções adotadas

Massas molares (em g mol⁻¹): H=1,008; C=12,01; N=14,01; O=16,00; F=19,00; Na=22,99; Mg=24,31; Al=26,98; S=32,07; Cl=35,45; K=39,10; Ca=40,08; Sc=44,96; Fe=55,85; Li=6,94. $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$; $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$.

Parte I

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

A polaridade das moléculas é muito utilizada para o entendimento de algumas de suas propriedades físicas e químicas. Uma molécula é considerada apolar quando o vetor do momento de dipolo resultante é igual a zero. Qual alternativa apresenta **apenas moléculas polares**?

- CH₄, NH₃ e H₂O
- CH₄, CH₃Cl e CH₂Cl₂
- H₂O, NH₃ e CH₃Cl
- BF₃, NH₃ e SO₂
- CO₂, H₂ e HBr

Resolução comentada

O critério. Uma molécula é apolar quando a *soma vetorial* dos momentos de dipolo de suas ligações se anula. Isso acontece em dois casos:

1. as ligações são apolares (átomos iguais, como em H_2);
2. as ligações são polares, mas a **geometria** é simétrica o bastante para cancelá-las.

O segundo caso é o que a questão realmente cobra: não basta olhar as ligações, é preciso saber a geometria.

Analisando molécula por molécula

Molécula	Geometria	Motivo	$\vec{\mu}$
CH_4	tetraédrica	4 ligantes iguais, simetria total	apolar
BF_3	trigonal plana	3 ligantes iguais a 120°	apolar
CO_2	linear	dipolos opostos se cancelam	apolar
H_2	linear	ligação apolar	apolar
H_2O	angular	par isolado quebra a simetria	polar
NH_3	piramidal trigonal	par isolado quebra a simetria	polar
CH_3Cl	tetraédrica	ligantes <i>diferentes</i>	polar
CH_2Cl_2	tetraédrica	ligantes diferentes	polar
SO_2	angular	par isolado no S	polar
HBr	linear	ligação polar, nada a cancelar	polar

Eliminando as alternativas

- (a) contém CH_4 — apolar. **Falsa**
- (b) contém CH_4 . **Falsa**
- (c) H_2O ✓, NH_3 ✓, CH_3Cl ✓ — **todas polares**
- (d) contém BF_3 — apolar. **Falsa**
- (e) contém CO_2 e H_2 — ambas apolares. **Falsa**

As três armadilhas clássicas

CH_4 versus CH_3Cl . A mesma geometria tetraédrica dá resultados opostos. No CH_4 os quatro vetores $C \rightarrow H$ idênticos somam zero; no CH_3Cl , o vetor $C \rightarrow Cl$ é muito maior que os $C \rightarrow H$ e não é compensado. Geometria simétrica só garante apolaridade se os *ligantes* também forem iguais.

CO_2 versus SO_2 . Ambas têm um átomo central ligado a dois oxigênios, mas o C do CO_2 não tem pares isolados (geometria linear, 180° , dipolos se cancelam), enquanto o S do SO_2 tem um par isolado que força geometria angular ($\approx 119^\circ$) — os dipolos se somam parcialmente.

BF_3 versus NH_3 . Ambas AB_3 , mas o boro tem octeto incompleto (sem par isolado $\Rightarrow$ trigonal plana, apolar) e o nitrogênio tem um par isolado ($\Rightarrow$ piramidal, polar). É o par isolado que decide.

Resposta

Alternativa (c) H_2O , NH_3 e CH_3Cl

Questão 2

Durante uma aula específica de Química Analítica, foi proposto o estudo de um certo ânion que deveria formar um composto de baixa solubilidade. Para isso, em um tubo de ensaio, foram adicionados 2 mL de solução de sulfato de magnésio e posteriormente 2 mL de solução de nitrato de bário. Qual das seguintes afirmações descreve corretamente o resultado dessa mistura de soluções?

- a) Resulta na formação de um precipitado de BaSO_4 e íons de NO_3^- e Mg^{2+} em solução.
- b) Resulta na formação de um precipitado de nitrato de magnésio e íons de Ba^{2+} e SO_4^{2-} em solução.
- c) Não ocorre reação e as soluções formam uma mistura homogênea.
- d) Ocorre liberação de gases tóxicos como SO_2 .
- e) Ocorre a formação de dois precipitados, BaSO_4 e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, permanecendo apenas água no tubo.

Resolução comentada

Passo 1 — inventário dos íons. Ambos os sais são solúveis e se dissociam completamente:

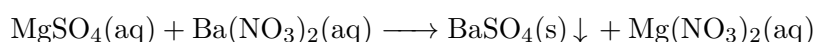


No tubo passam a coexistir quatro íons: Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ba^{2+} e NO_3^- .

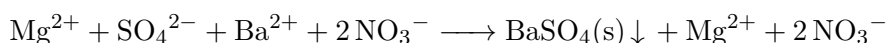
Passo 2 — testar as combinações cruzadas. Uma reação de dupla troca só acontece se algum par formar produto *insolúvel* (ou gás, ou eletrólito fraco). As duas combinações possíveis são BaSO_4 e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$:

Combinação	Regra de solubilidade	Resultado
BaSO_4	Sulfatos são solúveis, <i>exceto</i> Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+}	precipita
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Todos os nitratos são solúveis, sem exceção	permanece dissolvido

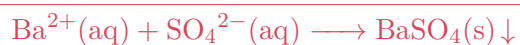
Passo 3 — a equação. Molecular:



Iônica completa:



Cancelando os íons espectadores (Mg^{2+} e NO_3^-), sobra a **equação iônica líquida**:



O BaSO_4 é um precipitado **branco**, com $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$ — um dos sais mais insolúveis de uso corrente. Em solução permanecem Mg^{2+} e NO_3^- , exatamente o que diz a alternativa (a).

Por que as demais falham

- (b) Inverte tudo: o nitrato de magnésio é solúvel e o BaSO_4 é o insolúvel.
- (c) Há sim reação — o precipitado branco é imediato e visível.
- (d) Não há mudança de número de oxidação em lugar nenhum; não é reação redox. Além disso, SO_2 exigiria meio ácido e um redutor.
- (e) Só um dos dois precipita, e além disso restariam os íons Mg^{2+} e NO_3^- em solução — não “apenas água”.

Por que o BaSO_4 é usado como contraste radiológico

Sua insolubilidade extrema é a razão de segurança: o Ba^{2+} livre é altamente tóxico (bloqueia canais de potássio), mas o sulfato de bário é tão insolúvel que praticamente nenhum íon é liberado no trato digestivo. O bário, sendo pesado, absorve raios X e delinea o tubo digestivo.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 3

Um combustível usado em um foguete auxiliar de um ônibus espacial é geralmente uma mistura de perclorato de amônio e alumínio em pó, ambos em estado sólido. Na ignição, a reação que ocorre gera trióxido de dialumínio sólido e os seguintes gases: nitrogênio molecular, cloreto de hidrogênio e água. Considere a reação de 5,295 kg de alumínio com 13,850 kg de perclorato de amônio, sabendo que ela ocorre com rendimento de 80,30 %. Marque a alternativa que apresenta a **soma dos menores coeficientes estequiométricos inteiros** da equação química e, também, a **massa aproximada (em kg) de trióxido de dialumínio** formada.

- a) 39 e 10.005
- b) 39 e 8.034
- c) 20 e 10.005
- d) 20 e 8.034
- e) 78 e 16.068

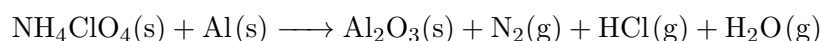
Resolução comentada

Passo 1 — identificar as fórmulas

Nome	Fórmula
Perclorato de amônio	NH_4ClO_4
Alumínio	Al
Trióxido de dialumínio	Al_2O_3
Nitrogênio molecular	N_2
Cloreto de hidrogênio	HCl
Água	H_2O

Passo 2 — balancear

O esqueleto:



Comece pelo nitrogênio: como o N_2 exige número par, tome 6 NH_4ClO_4 , que dão 3 N_2 e 6 HCl (todo o cloro vira HCl). O hidrogênio: $6 \times 4 = 24$ à esquerda; 6 vão no HCl, restam 18, isto é 9 H_2O . Finalmente o oxigênio: $6 \times 4 = 24$ à esquerda; 9 estão na água, sobram 15, que exigem 5 Al_2O_3 — e portanto 10 Al.



Conferência:

	Esquerda	Direita	
N	6	$3 \times 2 = 6$	✓
H	24	$6 + 18 = 24$	✓
Cl	6	6	✓
O	24	$15 + 9 = 24$	✓
Al	10	10	✓

Soma dos coeficientes:

$$6 + 10 + 5 + 3 + 6 + 9 = \mathbf{39}$$

Isso já elimina (c), (d) e (e).

Passo 3 — reagente limitante

$$n(\text{Al}) = \frac{5295 \text{ g}}{26,98 \text{ g mol}^{-1}} = 196,3 \text{ mol}$$

$$M(\text{NH}_4\text{ClO}_4) = 14,01 + 4(1,008) + 35,45 + 4(16,00) = 117,5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{NH}_4\text{ClO}_4) = \frac{13\,850 \text{ g}}{117,5 \text{ g mol}^{-1}} = 117,9 \text{ mol}$$

A razão exigida pela equação é 10 Al : 6 NH_4ClO_4 , ou seja 1,667. A razão disponível:

$$\frac{196,3}{117,9} = 1,665$$

Praticamente idêntica — a mistura é **estequiométrica** (como se espera de um propelente real, formulado para não desperdiçar reagente).

Passo 4 — massa teórica de Al_2O_3

Pela proporção 10 Al : 5 Al_2O_3 , isto é 2:1:

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{196,3}{2} = 98,15 \text{ mol}$$

$$M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2(26,98) + 3(16,00) = 101,96 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{\text{teórica}} = (98,15)(101,96) = 10\,007 \text{ g} = 10,007 \text{ kg}$$

Esse é o valor da alternativa (a) — mas ele ignora o rendimento.

Passo 5 — aplicar o rendimento

$$m_{\text{real}} = 10,007 \text{ kg} \times 0,8030$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 8,035 \text{ kg} \approx 8,034 \text{ kg}$$

A arquitetura dos distratores

Os cinco números não são aleatórios:

- 10.005 é a massa *teórica* — quem esquece o rendimento;
- 20 é a soma dos coeficientes se a equação for balanceada com metade dos valores (deixando frações);
- 78 e 16.068 são o dobro de 39 e 8.034 — quem multiplica a equação toda por dois e não reduz aos “menores coeficientes inteiros”, como o comando exige.

Só a (b) combina a equação mínima com o rendimento.

Resposta

Alternativa (b) 39 e 8.034 kg

Questão 4

Em regiões metropolitanas é muito comum o furto de cabos de energia de vias públicas para obtenção de cobre metálico. Os cabos de eletricidade são queimados, derretendo o polímero isolante de proteção do material condutor, deixando o fio exposto e, assim, facilitando a sua remoção para a comercialização em ferros-velhos. Como é denominado o processo de fracionamento utilizado para obter o cobre a partir dos cabos de energia?

- Destilação simples.
- Dissolução fracionada.
- Extração a quente.
- Fusão fracionada.
- Sifonação.

Resolução comentada

O que está sendo separado. O cabo é uma mistura **heterogênea de dois sólidos**: o condutor de cobre e o revestimento polimérico. A separação é feita por aquecimento, e o critério físico explorado está no enunciado — “*derretendo o polímero isolante*”.

O princípio

Os dois componentes têm pontos de fusão muito diferentes:

Componente	P.F.	Comportamento ao aquecer
Polímero isolante (PVC, polietileno)	100–200 °C	funde e escorre
Cobre metálico	1085 °C	permanece sólido

Aquecendo a uma temperatura intermediária, apenas o componente de menor ponto de fusão passa ao estado líquido e é removido. O outro fica intacto. Esse processo chama-se **fusão fracionada**.

Por que as demais estão erradas

- (a) **Destilação simples** separa um *líquido* de um sólido dissolvido, por **vaporização** seguida de condensação. Aqui não há líquido inicial nem vaporização.
- (b) **Dissolução fracionada** exige um *solvente* que dissolva seletivamente um componente (como separar sal de areia com água). Nenhum solvente é usado.
- (c) **Extração a quente** também pressupõe solvente — é uma dissolução seletiva conduzida a temperatura elevada.
- (e) **Sifonação** separa dois *líquidos imiscíveis* de densidades diferentes, ou um líquido de um sedimento, transferindo o sobrenadante por um tubo.

O custo ambiental por trás da questão

A queima a céu aberto de cabos é uma prática ilegal e gravemente poluente. Os isolantes são majoritariamente **PVC**, e a combustão incompleta de policloreto de vinila libera HCl gasoso, material particulado fino e — sobretudo — **dioxinas** e furanos policlorados, entre os compostos mais tóxicos e persistentes conhecidos. A separação industrial correta é mecânica: trituração seguida de separação densitométrica ou eletrostática, sem queima.

Resposta

Alternativa (d) fusão fracionada

Questão 5

O pOH da solução obtida pela mistura de 30 mL de um ácido monobásico forte de $\text{pH} = 3,0$ e 70 mL de uma base monoácida forte de $\text{pH} = 12,0$, a 298 K, é:

- a) 2,17

- b) 3,17
- c) 5,17
- d) 1,17
- e) 4,17

Resolução comentada

Estratégia. Ácido e base fortes reagem 1:1 e a neutralização é completa. Basta contar mols de H^+ e de OH^- , ver quem sobra, e diluir o excedente no volume final.

Passo 1 — mols de H^+

Ácido monobásico forte com $pH = 3,0$:

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

$$n(H^+) = (1,0 \times 10^{-3})(0,030 \text{ L}) = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

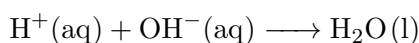
Passo 2 — mols de OH^-

Base monoácida forte com $pH = 12,0$, logo $pOH = 14 - 12 = 2,0$:

$$[OH^-] = 10^{-2,0} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$n(OH^-) = (1,0 \times 10^{-2})(0,070 \text{ L}) = 7,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Passo 3 — quem sobra



$$n(OH^-)_{\text{excesso}} = 7,0 \times 10^{-4} - 3,0 \times 10^{-5} = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

A base está em excesso por uma margem larga: há 23 vezes mais OH^- do que H^+ . A solução final será **básica**.

Passo 4 — concentração final

O volume total é $30 + 70 = 100 \text{ mL} = 0,100 \text{ L}$:

$$[OH^-] = \frac{6,7 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 6,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 5 — pOH

$$pOH = -\log(6,7 \times 10^{-3}) = 3 - \log 6,7 = 3 - 0,826$$

$$pOH = 2,17$$

Conferência de coerência: $pH = 14 - 2,17 = 11,83$ — de fato básica, e ligeiramente menos básica que a base original ($pH = 12$), como esperado após diluição e neutralização parcial ✓

O erro que gera a alternativa (b)

Quem esquece de converter o $pH = 12$ da base em $pOH = 2$ — e usa $[OH^-] = 10^{-12}$ — obtém uma solução ácida e chega a valores completamente diferentes. Já o distrator 3,17 corresponde a esquecer o fator 10 na concentração da base; e 1,17, a somar em vez de subtrair os mols. Os quatro números terminam em ,17 justamente para que o candidato não consiga se orientar pelo “jeito” da resposta.

Resposta

Alternativa (a) $\text{pOH} = 2,17$

Questão 6

As queimadas no Estado de Roraima fizeram com que a qualidade do ar fosse considerada péssima. A reação química envolvida é a combustão. Apesar de liberar calor, para que ela se inicie é necessário fornecer energia de ativação. Considerando a combustão completa representada pela equação termoquímica



analise as afirmativas:

- I. A reação de combustão é endotérmica.
- II. O calor liberado pela queima de 48 toneladas de carbono é igual a $1,574 \times 10^9 \text{ kJ}$.
- III. A energia equivalente ao $\Delta_c H^\circ$ deve ser fornecida pois, para que ocorra a reação, é necessário formar uma ligação química, que é um processo endotérmico.

As afirmações verdadeiras são:

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

Resolução comentada

I — Falsa

O sinal decide: $\Delta_c H^\circ = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$.

Variação de entalpia **negativa** significa que o sistema *perde* energia para a vizinhança — reação **exotérmica**. O próprio enunciado reforça isso ao dizer que a combustão “libera calor”.

II — Verdadeira

Cálculo direto:

$$n(\text{C}) = \frac{48 \text{ t}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{48 \times 10^6 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 4,0 \times 10^6 \text{ mol}$$

$$Q = n |\Delta_c H^\circ| = (4,0 \times 10^6 \text{ mol})(393,5 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$Q = 1,574 \times 10^9 \text{ kJ}$$

Confere exatamente com o valor afirmado.

III — Falsa

Esta é a afirmação mais interessante, porque contém *dois* erros encadeados.

Erro 1 — troca E_a por ΔH . O enunciado observa corretamente que é preciso fornecer energia de ativação para iniciar a reação. Mas essa energia é a E_a , não o $\Delta_c H^\circ$. São grandezas independentes:

Grandeza	Significado
E_a (energia de ativação)	Barreira cinética: energia mínima para atingir o complexo ativado. Governa a <i>velocidade</i> . É sempre positiva.
ΔH (variação de entalpia)	Diferença de energia entre produtos e reagentes. Governa o <i>balanço térmico</i> . Pode ser positiva ou negativa.

Uma reação pode ser fortemente exotérmica e ter barreira alta — é exatamente o caso da combustão do carvão, que não se inicia sozinha à temperatura ambiente mas, uma vez iniciada, se autossustenta.

Erro 2 — inverte o sinal da formação de ligação. A afirmação diz que “formar uma ligação química é um processo endotérmico”. É o contrário:

Processo	Energia	Classificação
Quebrar ligação	absorve	endotérmico
Formar ligação	libera	exotérmico

Formar uma ligação leva o sistema a um estado de *menor* energia potencial; a diferença é liberada. E é justamente porque as ligações C=O do CO₂ liberam mais energia do que custa romper as ligações do grafite e do O₂ que a reação é exotérmica.

Conclusão

Apenas a afirmação II é verdadeira.

Resposta

Alternativa (b) somente a II

Questão 7

No campo da fotocatalise, o dióxido de titânio (TiO₂) é amplamente utilizado devido à sua estabilidade, baixo custo e propriedades fotocatalíticas eficazes sob luz ultravioleta. Um estudo demonstrou que a dopagem com íons de ferro (Fe²⁺) pode estender a resposta do fotocatalisador à região do visível. Quando o TiO₂ é dopado com íons de ferro, que alterações ocorrem nas bandas de energia do material que tornam possível a absorção de luz visível?

- Os íons de ferro introduzem novos níveis de energia dentro da banda proibida do TiO₂, permitindo transições eletrônicas que absorvem luz visível.
- A dopagem com íons de ferro aumenta o tamanho do *gap* de energia entre as bandas de

valência e de condução, deslocando a absorção para a região do ultravioleta.

- c) Íons de ferro removem elétrons da banda de valência, resultando em uma diminuição do *gap* de energia e na absorção no infravermelho.
- d) A presença de ferro no TiO_2 gera defeitos na rede cristalina que filtram a luz visível, não permitindo que ela ative o fotocatalisador.
- e) Os íons de ferro criam um campo magnético que distorce as bandas de energia do TiO_2 , o que interfere na absorção de luz ultravioleta e visível.

Resolução comentada

O problema a resolver. O TiO_2 puro (fase anatásio) tem uma banda proibida larga:

$$E_g \approx 3,2 \text{ eV}$$

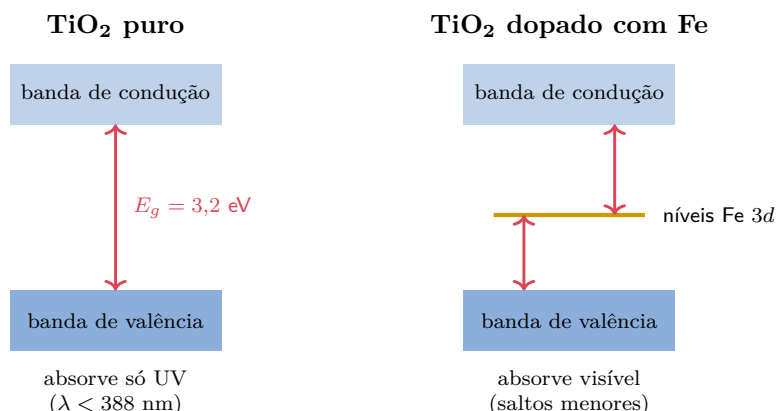
Um fóton só é absorvido se tiver energia $\geq E_g$. Convertendo para comprimento de onda:

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240 \text{ eV nm}}{3,2 \text{ eV}} \approx 388 \text{ nm}$$

Isso está no **ultravioleta**. Como o UV representa apenas $\approx 4 \%$ da radiação solar que chega à superfície, o TiO_2 puro desperdiça a maior parte da luz disponível — daí o interesse em estendê-lo ao visível (400–700 nm).

O que a dopagem faz

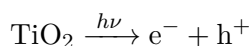
Ao substituir alguns Ti^{4+} da rede por Fe^{2+} (ou Fe^{3+}), os orbitais $3d$ do ferro geram **estados de energia intermediários** localizados *dentro* da banda proibida — os chamados níveis de impureza.



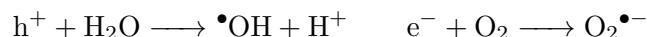
Com esses degraus intermediários, um elétron da banda de valência pode subir em **duas etapas** menores em vez de um único salto de 3,2 eV. Cada etapa requer um fóton menos energético — isto é, de *maior* comprimento de onda, já na faixa visível.

Por que isso importa na prática

O elétron promovido à banda de condução e a lacuna deixada na banda de valência são justamente os agentes da fotocatalise:



onde e^- é o elétron promovido à banda de condução e h^+ a lacuna deixada na banda de valência. Ambos migram para a superfície e reagem:



Os radicais $\bullet OH$ e superóxido gerados degradam contaminantes orgânicos por oxidação avançada — o mecanismo que o artigo citado explora para tratar efluentes industriais.

Por que as demais falham

- (b) Aumentar o *gap* deslocaria a absorção para comprimentos de onda *menores* (UV mais energético) — o oposto do objetivo declarado.
- (c) Confunde a direção: a absorção passa ao *visível*, não ao infravermelho. Um *gap* pequeno o bastante para absorver IV tornaria o material praticamente um condutor, inútil como fotocatalisador.
- (d) Afirma que o ferro *impede* a ativação — contradiz diretamente o resultado experimental citado no enunciado, que relata aumento de eficiência.
- (e) Invoca campo magnético. Momentos magnéticos de íons dopantes são efeitos energeticamente desprezíveis (da ordem de 10^{-4} eV) frente a uma banda proibida de 3,2 eV. O mecanismo real é eletrônico, não magnético.

Resposta

Alternativa (a)

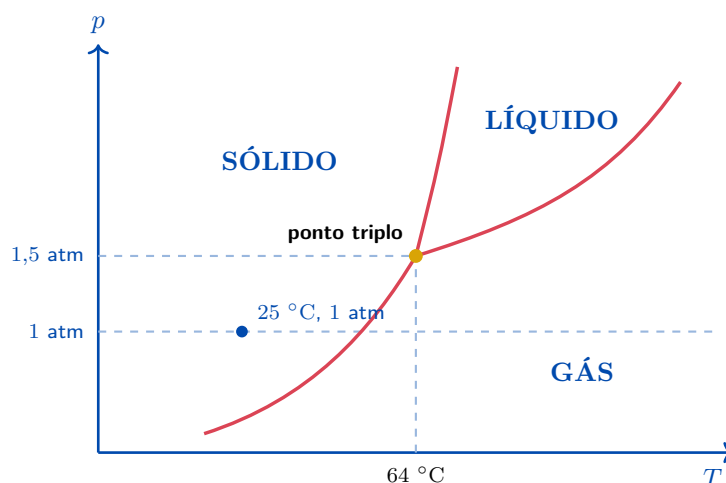
Questão 8

A difusão gasosa é o processo usado nos Estados Unidos para enriquecimento de urânio, e nele utiliza-se o hexafluoreto de urânio (UF_6). O diagrama de fases parcial do UF_6 mostra: a curva de sublimação subindo até o **ponto triplo**, situado a cerca de $64^\circ C$ e $\approx 1,5$ atm; a partir dele, a curva de fusão sobe quase vertical e a de vaporização segue até $80^\circ C$ acima de 3 atm. Sobre esta substância, é correto afirmar que:

- Ao nível do mar e $25^\circ C$, o UF_6 se apresenta como um gás.
- A fase líquida é menos densa do que a fase gasosa.
- A despressurização feita com temperatura acima da temperatura do ponto triplo leva necessariamente a sua sublimação.
- Sua fusão ocorre com variação de entalpia negativa.
- É possível obter seu estado líquido como estado mais estável apenas em pressões maiores que sua pressão do ponto triplo.

Resolução comentada

A chave da questão. O UF_6 tem uma propriedade incomum: seu ponto triplo está *acima* de 1 atm. Isso significa que, à pressão ambiente, ele **sublima** — passa direto de sólido a gás, sem nunca ser líquido. É o mesmo comportamento do CO_2 (gelo seco), cujo ponto triplo está a 5,1 atm.

**(a) — Falsa**

“Ao nível do mar” significa $p = 1$ atm. Localizando o ponto (25 °C , 1 atm) no diagrama: ele cai à **esquerda** da curva de sublimação, na região **sólida**.

De fato, o UF_6 é um sólido cristalino branco em condições ambientes, e sublima a $56,5\text{ °C}$ sob 1 atm — é exatamente essa volatilidade que permite manipulá-lo como gás no enriquecimento.

(b) — Falsa

Afirmção universalmente falsa, não apenas para o UF_6 . No estado líquido as moléculas estão em contato, com distâncias intermoleculares da ordem do próprio tamanho molecular; no gás, elas estão separadas por dezenas de diâmetros. A razão típica é de mil vezes:

$$\frac{d_{\text{líquido}}}{d_{\text{gasoso}}} \sim 10^3$$

Só há uma exceção conhecida, e ela envolve o *sólido* (o gelo é menos denso que a água líquida), nunca líquido *versus* gás.

(c) — Falsa

O erro está no “**necessariamente**”.

Acima da temperatura do ponto triplo (64 °C), uma despressurização a partir da região sólida ou líquida atravessa primeiro a **curva de vaporização** — o que caracteriza *ebulição*, não sublimação. A sublimação só ocorre ao cruzar a curva sólido–gás, que existe apenas *abaixo* da temperatura do ponto triplo.

(d) — Falsa

Fundir exige romper parcialmente as interações do retículo cristalino, e romper interações **absorve** energia. Toda fusão é endotérmica:

$$\Delta_{\text{fus}}H > 0$$

O sinal negativo corresponderia à *solidificação*, o processo inverso.

(e) — Verdadeira

Esta afirmação é a tradução verbal exata da geometria do diagrama.

O ponto triplo é o *vértice* das três curvas. Abaixo de sua pressão, a região líquida simplesmente **não existe** — a curva sólido-gás separa diretamente as duas outras fases. Para que o líquido apareça como fase termodinamicamente mais estável, é necessário estar acima de $p_{\text{triplo}} \approx 1,5$ atm.

Essa é uma propriedade geral: em *qualquer* substância, o líquido só existe acima da pressão do ponto triplo. O que torna o UF_6 notável é que essa pressão está acima da atmosférica, tornando o fato perceptível no cotidiano do laboratório.

Por que o UF_6 é usado no enriquecimento

A separação isotópica por difusão gasosa explora a Lei de Graham:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Duas condições precisam ser satisfeitas: o composto tem de ser gasoso em condições acessíveis, e o outro elemento deve ser **monoisotópico** — caso contrário sua variação de massa mascararia a do urânio. O flúor é o único halogênio monoisotópico (^{19}F , 100 %), e o UF_6 sublima facilmente. Daí a escolha. A razão de velocidades é minúscula:

$$\sqrt{\frac{352}{349}} = 1,0043$$

menos de meio por cento por estágio — o que obriga a milhares de estágios em cascata.

Resposta

Alternativa (e)

Questão 9

Considerando seus conhecimentos sobre os modelos atômicos, analise as afirmações:

- I. De acordo com o modelo proposto por J. Dalton, a matéria seria constituída por partículas últimas, que eram indestrutíveis e indivisíveis.
- II. Por meio de seus experimentos, J. J. Thomson constatou que os raios catódicos eram constituídos por partículas (corpúsculos) carregadas e que possuíam massa.
- III. Baseando-se em resultados experimentais, E. Rutherford postulou que o átomo possuía um núcleo que era constituído de prótons e nêutrons.
- IV. No modelo proposto por N. Bohr, no átomo de hidrogênio, o quinto estado excitado corresponde ao quinto estado estacionário de energia ($n = 5$).
- V. No modelo da mecânica quântica proposto por E. Schrödinger, utilizou-se mais dois números quânticos (ℓ e m_ℓ), além do número quântico principal n proposto por Bohr, para descrição do elétron no átomo de hidrogênio.

O número de afirmações **falsas** é:

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

Resolução comentada

I — Verdadeira

O modelo de Dalton (1808) postula átomos como esferas maciças, indivisíveis e indestrutíveis — os “últimos” constituintes da matéria. É historicamente correto: a indivisibilidade só foi derrubada por Thomson, quase um século depois.

II — Verdadeira

Nos experimentos com tubos de raios catódicos (1897), Thomson mostrou que o feixe:

- era desviado por campos elétricos e magnéticos $\Rightarrow$ as partículas têm **carga** (negativa);
- movia pequenas pás em seu caminho $\Rightarrow$ têm **massa**;
- comportava-se de forma idêntica qualquer que fosse o metal do cátodo $\Rightarrow$ é constituinte *universal* da matéria.

Medindo a razão e/m , encontrou um valor cerca de 1800 vezes maior que o do íon H^+ — indício de uma partícula muito leve, o elétron.

III — FALSA

Erro **histórico**. A partir do experimento da folha de ouro (1911), Rutherford postulou o **núcleo** — pequeno, denso e positivo. Mas ele não podia falar em nêutrons:

Marco	Ano	Autor
Modelo nuclear	1911	E. Rutherford
Identificação do próton	1919	E. Rutherford
Descoberta do nêutron	1932	J. Chadwick

Em 1911 o próton ainda não fora nomeado e o nêutron era desconhecido — foi apenas *previsto* por Rutherford em 1920, para explicar a discrepância entre massa e carga nucleares, e comprovado por Chadwick doze anos depois.

IV — FALSA

Erro de **contagem**. Confunde estado *estacionário* com estado *excitado*:

n	Estado estacionário	Denominação
1	primeiro	fundamental
2	segundo	primeiro excitado
3	terceiro	segundo excitado
4	quarto	terceiro excitado
5	quinto	quarto excitado
6	sexto	quinto excitado

O estado fundamental ($n = 1$) *não* é excitado; a contagem dos excitados começa em $n = 2$. Logo, o quinto estado excitado corresponde a $n = 6$, não a $n = 5$. A relação correta é

$$n = (\text{ordem do estado excitado}) + 1$$

V — Verdadeira

A equação de Schrödinger (1926), resolvida para o átomo de hidrogênio, produz naturalmente três números quânticos como condições de contorno da função de onda:

Símbolo	Nome	Valores	Descreve
n	principal	$1, 2, 3, \dots$	energia e tamanho
ℓ	secundário	0 a $n - 1$	forma do orbital
m_ℓ	magnético	$-\ell$ a $+\ell$	orientação espacial

Bohr havia introduzido apenas n ; os outros dois surgem do tratamento ondulatório completo. (O quarto número, m_s , vem do spin, adicionado posteriormente e não exigido pela equação de Schrödinger não relativística.)

Contagem final

Falsas: **III** e **IV** — **duas** afirmações.

Resposta

Alternativa (b) duas

Questão 10

A hematita é um mineral de cor avermelhada e é a principal fonte de obtenção do ferro metálico. Esta reação pode ser descrita pela equação:



Considere que a partir de 40 toneladas de minério, com 80 % de hematita, foram produzidas 22,34 toneladas de ferro metálico. Admita que a hematita seja formada por apenas uma substância; assinale a alternativa que apresenta o **número de oxidação do ferro** no mineral citado e o **número aproximado de mols de gás** produzido no processo.

- a) +3 ; $2,0 \times 10^5$ mols
- b) +2 ; $9,3 \times 10^5$ mols
- c) +3 ; $6,0 \times 10^5$ mols
- d) +2 ; $4,2 \times 10^4$ mols
- e) +2 ; $1,2 \times 10^6$ mols

Resolução comentada

Passo 1 — identificar a hematita e o Nox

A hematita é o **óxido de ferro(III)**, Fe_2O_3 — o pigmento vermelho que dá cor ao mineral e à poeira de Marte. Determinando o Nox:

$$2x + 3(-2) = 0 \implies 2x = +6 \implies x = +3$$

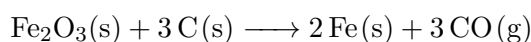
$$\text{Nox(Fe)} = +3$$

Isso já elimina (b), (d) e (e). Restam (a) e (c), que diferem apenas no número de mols de CO.

Distinguindo os óxidos de ferro

Mineral	Fórmula	Nox do Fe	Cor
Hematita	Fe_2O_3	+3	vermelho-acastanhada
Magnetita	Fe_3O_4	+2 e +3	preta, magnética
Wüstita	FeO	+2	preta

O enunciado pede explicitamente que se admita “apenas uma substância”, o que descarta a magnetita — cujo ferro tem dois estados de oxidação simultâneos.

Passo 2 — balancear a equação

Conferência: Fe 2=2; O 3=3; C 3=3 ✓

A estequiometria que interessa é 2 Fe : 3 CO.

Passo 3 — mols de ferro produzidos

Aqui há uma decisão importante: os dados de *massa de minério* e *teor de hematita* não são necessários, porque o enunciado já informa quanto ferro foi **efetivamente produzido**. Partimos direto do produto.

$$n(\text{Fe}) = \frac{22,34 \text{ t}}{55,85 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{22,34 \times 10^6 \text{ g}}{55,85 \text{ g mol}^{-1}} = 4,00 \times 10^5 \text{ mol}$$

Passo 4 — mols de CO

$$n(\text{CO}) = \frac{3}{2} n(\text{Fe}) = \frac{3}{2} (4,00 \times 10^5)$$

$$n(\text{CO}) = 6,0 \times 10^5 \text{ mol}$$

Verificação com os dados de minério

Vale conferir se o número faz sentido:

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 40 \text{ t} \times 0,80 = 32 \text{ t}$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{32 \times 10^6}{159,7} = 2,00 \times 10^5 \text{ mol}$$

Se todo esse óxido reagisse, produziria $2 \times 2,00 \times 10^5 = 4,00 \times 10^5$ mol de Fe — exatamente o observado. O processo ocorreu com **rendimento praticamente quantitativo**, e os dois caminhos convergem ✓

De onde vem o distrator $2,0 \times 10^5$

A alternativa (a) apresenta o Nox correto, mas o número de mols é $2,0 \times 10^5$ — que é justamente $n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$. É o erro de quem confunde o coeficiente do óxido com o do monóxido de carbono, esquecendo o fator 3. Como o Nox está certo em (a), o candidato apressado tem boas chances de parar ali.

Resposta

Alternativa (c) + 3 ; $6,0 \times 10^5$ mol

Questão 11

Em países em que a temperatura ambiente pode atingir valores abaixo de zero, são utilizados sais para retirar o gelo formado sobre as vias urbanas. Os sais conseguem alterar a temperatura de fusão da água; além disso, a dissolução do NaCl ocorre de forma **endotérmica** e a do NaBr de forma **exotérmica**. Um brasileiro, pensando em qual dos sais usar para que suas bebidas contidas em um recipiente com gelo esfriem mais eficientemente, chega à conclusão que é melhor utilizar:

- NaCl, uma vez que ele provoca a diminuição da temperatura de fusão da água.
- NaCl, uma vez que ele provoca o aumento da temperatura de fusão da água.
- NaBr, uma vez que, ao se dissolver em água, ocorre um processo com liberação de calor.
- NaBr, uma vez que, ao se dissolver em água, ocorre um processo com absorção de calor.
- Nenhum dos sais, uma vez que ambos provocam o aumento da temperatura de fusão da água.

Resolução comentada

Dois efeitos atuam ao mesmo tempo, e ambos favorecem o NaCl.

Efeito 1 — crioscopia (comum aos dois sais)

Qualquer soluto não volátil **abaixa** a temperatura de congelamento da água:

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

A explicação microscópica: os íons dissolvidos diminuem a fração molar da água na fase líquida, reduzindo seu potencial químico. Para que a fase sólida (gelo puro) volte ao equilíbrio com a solução, é preciso resfriar mais.

Consequência prática. Ao salgar o gelo, ele derrete espontaneamente mesmo abaixo de 0°C . E a fusão é sempre **endotérmica** ($\Delta_{\text{fus}}H = +6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$): esse calor é retirado da

vizinhança, ou seja, da bebida. A mistura salmoura–gelo pode chegar a $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$, contra os $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do gelo puro.

Esse mecanismo, por si só, opera com *qualquer* sal — inclusive o NaBr. Ele não desempata.

Efeito 2 — entalpia de dissolução (aqui está o desempate)

O enunciado fornece a informação decisiva:

Sal	$\Delta_{\text{sol}}H$	Efeito térmico na solução
NaCl	> 0 (endotérmica)	absorve calor — esfria
NaBr	< 0 (exotérmica)	libera calor — esquenta

O NaBr trabalharia *contra* o objetivo: ao se dissolver, aqueceria a mistura, opondo-se ao resfriamento produzido pela fusão do gelo.

Conclusão

O NaCl vence pelos dois efeitos somados — abaixa o ponto de fusão e absorve calor ao dissolver.

Avaliando as alternativas

- (a) Nomeia o sal certo com uma justificativa *verdadeira*: o NaCl de fato abaixa a temperatura de fusão. **Correta**
- (b) Sal certo, justificativa falsa — soluto *abaixa*, não aumenta, a temperatura de fusão.
- (c) Sal errado, e liberar calor é precisamente o que *atrapalha*.
- (d) Sal errado e justificativa contrária ao enunciado, que diz que a dissolução do NaBr é exotérmica.
- (e) Dupla negação falsa: nenhum soluto aumenta a temperatura de fusão da água.

Uma ressalva sobre o enunciado da alternativa (a)

A justificativa de (a) — o abaixamento crioscópico — é verdadeira, mas *não é o que diferencia* os dois sais: o NaBr também abaixa a temperatura de fusão, e por ser mais solúvel em massa até produziria efeito comparável. O argumento realmente discriminante é a **entalpia de dissolução**, que o enunciado destaca mas nenhuma alternativa associa corretamente ao NaCl.

Ainda assim (a) é a única resposta possível: é a única que nomeia o sal correto acompanhado de uma afirmação verdadeira. As demais ou erram o sal, ou erram a física.

Resposta

Alternativa (a) NaCl

Questão 12

Quando 100 g de cada um dos sais $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3 , KNO_3 , MgSO_4 e NaCl forem dissolvidos separadamente em 1000 mL de água, a temperatura de ebulição mais alta será do (considere a densidade da água = $1,00 \text{ g cm}^{-3}$):

- a) NaCl
- b) MgSO_4
- c) KNO_3
- d) K_2CO_3
- e) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Resolução comentada

A lei. A elevação ebuliométrica é propriedade coligativa:

$$\Delta T_e = i K_e W$$

Como K_e e a massa de solvente (1,00 kg, pela densidade dada) são iguais em todos os casos, a ordem é determinada exclusivamente pelo produto $i \times W$ — isto é, pela **quantidade total de partículas em solução**.

A conta que decide

Para cada sal:

$$W = \frac{100 \text{ g}}{M} \text{ mol kg}^{-1} \quad \text{e} \quad iW = \text{partículas por kg de água}$$

Sal	$M / \text{g mol}^{-1}$	$W / \text{mol kg}^{-1}$	Íons	i	iW
NaCl	58,44	1,711	Na^+, Cl^-	2	3,42
K_2CO_3	138,2	0,724	$2\text{K}^+, \text{CO}_3^{2-}$	3	2,17
KNO_3	101,1	0,989	$\text{K}^+, \text{NO}_3^-$	2	1,98
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	164,1	0,609	$\text{Ca}^{2+}, 2\text{NO}_3^-$	3	1,83
MgSO_4	120,4	0,831	$\text{Mg}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$	2	1,66

Por que o NaCl ganha

O NaCl tem apenas $i = 2$ — menos que K_2CO_3 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, que liberam três íons cada. Mas ele compensa com folga pela **massa molar baixíssima**: $58,4 \text{ g mol}^{-1}$, quase um terço da do nitrato de cálcio.

Como a massa dissolvida é fixa em 100 g, quem tem menor M contribui com mais mols. O produto iW do NaCl supera o do segundo colocado em 58 %.

Estimando a elevação

Com $K_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1}$:

$$\Delta T_e(\text{NaCl}) = (3,42)(0,52) = 1,78 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Rightarrow \quad T_e \approx 101,8 \text{ }^\circ\text{C}$$

NaCl produz a maior temperatura de ebulição

A lição da questão

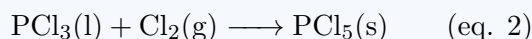
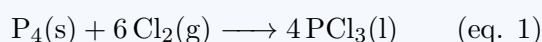
O erro natural é ordenar apenas por i e marcar K_2CO_3 ou $Ca(NO_3)_2$. Mas o enunciado fixa a **massa**, não a quantidade de matéria — e sob massa fixa a massa molar pesa tanto quanto o número de íons. Se o enunciado tivesse dito “1 mol de cada sal”, a resposta seria K_2CO_3 ou $Ca(NO_3)_2$ ($i = 3$), e não o $NaCl$.

Resposta

Alternativa (a) $NaCl$

Questão 13

O elemento fósforo apresenta um comportamento interessante devido à sua capacidade de expandir a camada de valência utilizando os orbitais d do terceiro nível energético. Isso pode ser observado a partir da reação do fósforo branco com cloro gasoso (eq. 1); o produto dessa reação pode reagir com excesso de cloro e formar o $PCl_5(s)$ (eq. 2). Este composto é um sólido iônico constituído no seu retículo pelo par de íons $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$, que sublima a $160\text{ }^\circ\text{C}$ formando PCl_5 gasoso.



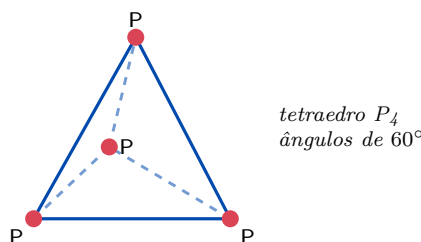
Em relação ao elemento fósforo e aos compostos e espécies citados, assinale a alternativa **correta**:

- a) a molécula de P_4 tem geometria quadrada planar e é solúvel em água.
- b) o PCl_3 é um líquido iônico que conduz corrente elétrica em meio aquoso.
- c) no retículo cristalino do PCl_5 , os íons presentes têm seus octetos expandidos.
- d) nos íons PCl_4^+ e PCl_6^- os átomos de fósforo utilizam orbitais híbridos sp^3d e sp^3d^2 .
- e) o fósforo branco elementar é uma molécula apolar e solúvel em CCl_4 e CS_2 .

Resolução comentada

(a) — Falsa

Dois erros. A molécula P_4 do fósforo branco é um **tetraedro**, não um quadrado plano: quatro átomos de fósforo nos vértices, cada um ligado aos outros três, com ângulos $P-P-P$ de apenas 60° .

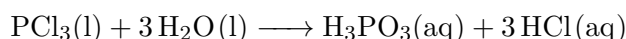


É *insolúvel* em água — o que a alternativa (e) explora corretamente. O fósforo branco é tão insolúvel e reativo com o ar que é armazenado **submerso em água**, justamente porque não se dissolve nela.

(b) — Falsa

O PCl_3 é uma substância **molecular covalente**. A diferença de eletronegatividade P–Cl ($3,16 - 2,19 = 0,97$) é pequena demais para transferência de elétrons.

Além disso, ele não “conduz corrente em meio aquoso” no sentido de um eletrólito dissolvido — ele **hidrolisa violentamente**:



A condutividade observada vem dos ácidos formados, não do PCl_3 . É destruição da substância, não dissolução.

(c) — Falsa

Erro sutil e interessante: a afirmação diz “**os íons**”, no plural, atribuindo octeto expandido a ambos. Verificando um por um:

Íon	Ligações	Elétrons no P	Situação
PCl_4^+	4	8	octeto normal
PCl_6^-	6	12	octeto expandido

O cátion PCl_4^+ tem apenas quatro ligações — octeto completo, sem expansão. Somente o ânion PCl_6^- expande. Como a afirmação generaliza, é falsa.

(d) — Falsa

Mesmo par de íons, agora pelo ângulo da hibridação. Contando domínios eletrônicos no fósforo:

Íon	Domínios	Geometria	Hibridação correta	Alternativa diz
PCl_4^+	4	tetraédrica	sp^3	sp^3d ✗
PCl_6^-	6	octaédrica	sp^3d^2	sp^3d^2 ✓

A hibridação do PCl_6^- está certa, mas a do PCl_4^+ está errada: quatro domínios exigem quatro orbitais híbridos (sp^3), não cinco (sp^3d). Basta um erro para invalidar a alternativa.

(e) — VERDADEIRA

Duas afirmações, ambas corretas, e ligadas pela mesma causa.

Apolaridade. A molécula P_4 é formada por átomos *idênticos*: todas as ligações P–P são apolares. Somado a isso, o tetraedro é perfeitamente simétrico. Momento de dipolo resultante:

$$\vec{\mu}_{\text{resultante}} = \vec{0}$$

Solubilidade. Vale a regra “semelhante dissolve semelhante”: apolares se dissolvem em apolares, através de forças de dispersão de London.

Solvente	Polaridade	Dissolve P ₄ ?
CCl ₄	apolar (tetraédrico, simétrico)	sim
CS ₂	apolar (linear, S=C=S)	sim, excelente
benzeno	apolar	sim
H ₂ O	polar	não

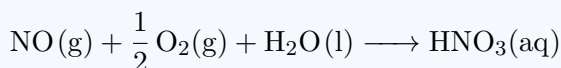
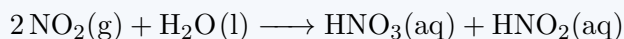
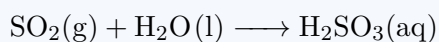
O dissulfeto de carbono é, de fato, o solvente clássico para o fósforo branco em laboratório. Ambas as moléculas são apolares e volumosas, com forte polarizabilidade — condições ideais para interação dispersiva.

Resposta

Alternativa (e)

Questão 14

O fenômeno da chuva ácida é exacerbado pela emissão de óxidos de enxofre e de nitrogênio, que ao reagirem com a água na atmosfera formam ácidos:



Dadas as reações químicas e os impactos da chuva ácida, qual das seguintes afirmações é **incorreta**?

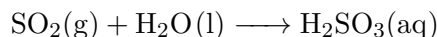
- O dióxido de enxofre reage com a água para formar ácido sulfúrico, contribuindo para a acidez da chuva.
- Os óxidos de nitrogênio reagem com a água para formar ácido nítrico e ácido nitroso, ambos componentes da chuva ácida.
- Reduzir as emissões de NO_x e SO₂ é uma estratégia eficaz para diminuir a formação de chuva ácida.
- O ácido nítrico é formado pela reação do óxido nítrico com oxigênio e água, um processo que também contribui para a chuva ácida.
- O uso de combustíveis que não emitem óxidos de enxofre ou nitrogênio quando queimados pode reduzir significativamente a formação de chuva ácida.

Resolução comentada

Onde procurar. As três equações estão dadas no enunciado. A alternativa incorreta será aquela que *contradiz* uma delas — e é isso que a torna identificável sem qualquer cálculo.

(a) — INCORRETA

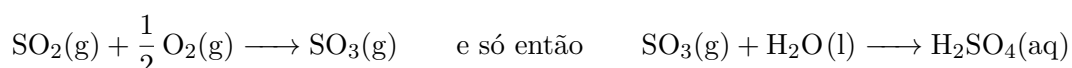
Confronte com a primeira equação:



O produto é o **ácido sulfuroso**, H_2SO_3 , e não o ácido sulfúrico. São substâncias distintas:

Nome	Fórmula	Nox do S	Origem
Ácido sulfuroso	H_2SO_3	+4	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	+6	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

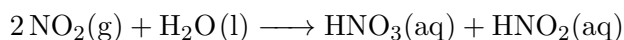
Para chegar ao H_2SO_4 é preciso primeiro *oxidar* o enxofre de +4 a +6:

**O que acontece de fato na atmosfera**

Ironicamente, o ácido sulfúrico é o principal componente da chuva ácida — mas por uma rota que a alternativa (a) não descreve. Na atmosfera, o SO_2 é oxidado por radicais $\bullet\text{OH}$ e por peróxidos, chegando a H_2SO_4 . A afirmação (a) está incorreta porque atribui ao *passo direto* $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ um produto que ele não forma — contradizendo a própria equação fornecida no enunciado. É uma questão de fidelidade aos dados, não de química atmosférica.

(b) — Correta

Confere com a segunda equação:



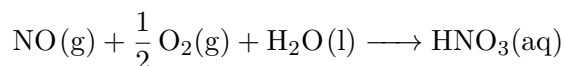
De fato formam-se ácido nítrico e ácido nitroso simultaneamente. Trata-se de um **desproporcionamento**: o nitrogênio parte de +4 e vai para +5 (no HNO_3) e +3 (no HNO_2).

(c) — Correta

Consequência lógica direta. Se SO_2 e NO_x são os precursores, reduzir sua emissão reduz a formação dos ácidos. É a base das políticas de controle: dessulfurização de combustíveis, lavadores de gases, catalisadores automotivos de três vias.

(d) — Correta

Confere com a terceira equação:



Óxido nítrico + oxigênio + água $\rightarrow$ ácido nítrico. Exatamente o que a alternativa descreve.

(e) — Correta

Se o combustível não contém enxofre e é queimado sem gerar NO_x , os precursores não existem. É o argumento a favor do hidrogênio, de células a combustível e da eletrificação.

Um detalhe sobre o NO_x

Vale notar que a maior parte do NO_x veicular *não* vem do combustível: forma-se a partir do N_2 e do O_2 do próprio ar, nas altas temperaturas da câmara de combustão ($\text{N}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}$, favorecida acima de 1500°C). Por isso combustíveis “limpos” quanto ao enxofre ainda podem produzir NO_x — a solução aqui é controlar a temperatura de queima e usar catalisadores de redução.

Resposta

Alternativa (a) (a incorreta)

Questão 15

A teoria de Arrhenius foca na dissociação de ácidos e bases em solução aquosa; a de Brønsted-Lowry define ácidos como doadores de prótons e bases como aceitadoras; a de Lewis aborda a transferência de pares de elétrons; e a de Usanovich oferece definição ainda mais abrangente. Avalie as seguintes afirmações e marque-as como verdadeiras (V) ou falsas (F).

1. Ácidos de Lewis são espécies que podem aceitar um par de elétrons. Um exemplo comum é o BF_3 , que pode aceitar um par de elétrons de uma base de Lewis para formar um sal complexo.
2. Bases de Arrhenius aumentam a concentração de íons hidróxido (OH^-) pela doação de um par de elétrons para um íon hidrogênio em solução.
3. Um sal como o cloreto de sódio (NaCl) pode atuar como um ácido de Lewis se fornecer um par de elétrons durante uma reação.
4. Óxidos ácidos, tais como SO_2 , aumentam sua acidez com o aumento do número de oxidação do elemento central, neste caso, o enxofre.
5. Óxidos básicos, como o óxido de sódio (Na_2O), reagem com ácidos para formar sais, em que a acidez do ácido reagente é um fator crítico para determinar o produto da reação.
6. A reação entre um ácido de Lewis e uma base de Lewis sempre resulta na formação de um sal como único produto, independentemente da acidez ou basicidade de Arrhenius dos reagentes.

Assinale a alternativa que apresenta a sequência correta, de 1 a 6:

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

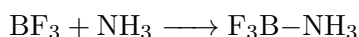
Resolução comentada

Referência — as três definições

Teoria	Ácido	Base
Arrhenius	libera H^+ em água	libera OH^- em água
Brønsted-Lowry	doa próton	aceita próton
Lewis	aceita par de e^-	doa par de e^-

1 — VERDADEIRA

A definição está correta, e o exemplo é o mais canônico possível. O boro do BF_3 tem apenas seis elétrons de valência — octeto incompleto, com um orbital $2p$ vazio. Ele é um ácido de Lewis avidamente receptor:

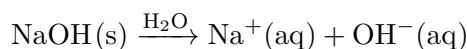


O nitrogênio doa seu par isolado e forma-se uma **ligação covalente dativa**. O aduto resultante é um sólido cristalino estável.

2 — FALSA

Erro de *teoria trocada*. A primeira metade está certa (bases de Arrhenius aumentam $[OH^-]$), mas o mecanismo descrito — “doação de um par de elétrons para um íon hidrogênio” — é a definição de **Lewis**, não a de Arrhenius.

Segundo Arrhenius, a base simplesmente se *dissocia*, liberando hidroxila já pronta:



Nenhum par de elétrons é doado a próton algum nessa descrição.

3 — FALSA

Erro de *sinhal invertido*. Quem **fornece** par de elétrons é a **base** de Lewis, não o ácido. A frase se autocontradiz.

(Como observação química adicional: o $NaCl$ tampouco seria um bom exemplo. O Cl^- até pode agir como base de Lewis fraca — é o que ocorre em $AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow AlCl_4^-$ — mas jamais como ácido.)

4 — VERDADEIRA

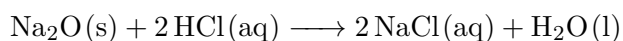
Tendência bem estabelecida: quanto maior o Nox do elemento central, mais forte o oxiácido correspondente.

Óxido	Nox do S	Ácido	Força
SO_2	+4	H_2SO_3	fraco ($K_{a1} = 1,4 \times 10^{-2}$)
SO_3	+6	H_2SO_4	forte ($K_{a1} \gg 1$)

Por quê. Nox mais alto significa átomo central mais deficiente em elétrons, que puxa densidade eletrônica das ligações O–H, enfraquecendo-as. Além disso, a base conjugada resultante tem sua carga negativa distribuída por mais átomos de oxigênio — maior estabilização por ressonância, portanto ácido mais forte. A mesma lógica ordena $HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$.

5 — VERDADEIRA

Óxidos básicos reagem com ácidos formando sal e água:



E a afirmação de que “a acidez do ácido reagente é um fator crítico para determinar o produto” também procede: o ânion do sal formado é a base conjugada do ácido empregado. Com HCl obtém-se cloreto; com H_2SO_4 , sulfato. Além disso, ácidos polipróticos permitem neutralização parcial, gerando sais ácidos (NaHSO_4 em vez de Na_2SO_4), a depender da proporção.

6 — FALSA

O “sempre” e o “único produto” condenam a afirmação.

A reação entre ácido e base de Lewis forma um **aduto** — uma única espécie unida por ligação dativa — que na maioria das vezes *não* é um sal:



E nem sempre há produto único: a neutralização de Arrhenius, que é um caso particular de reação de Lewis, produz sal e água — dois produtos.

Sequência final

$$1 = \text{V}, \quad 2 = \text{F}, \quad 3 = \text{F}, \quad 4 = \text{V}, \quad 5 = \text{V}, \quad 6 = \text{F}$$

O padrão dos erros

As três afirmações falsas seguem o mesmo molde: cada uma *troca as teorias de lugar* ou *inverte o sentido* da definição. A (2) atribui a Arrhenius o mecanismo de Lewis; a (3) inverte doador e receptor; a (6) generaliza indevidamente o resultado de Arrhenius (sal + água) para toda a química de Lewis. Dominar as três definições no quadro do início resolve a questão inteira.

Resposta

Alternativa (a) V, F, F, V, V, F

Parte II

Questões Analítico-Expositivas

Questão 16

No laboratório de química muitas vezes é necessário realizar diluições consecutivas de uma amostra para sua análise. Suponha que 100,0 mL de uma solução aquosa de CaCO_3 0,250 mol L⁻¹ foi diluída duas vezes. Na primeira diluição, 20,0 mL desta solução foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada. Em seguida, transferiu-se 10,0 mL desta solução diluída para outro balão de 100,0 mL e completou-se com água destilada.

- Quantos mols de CaCO_3 foram retirados da solução original para a primeira diluição?
- Qual a concentração de CaCO_3 na solução II?
- Qual a concentração de CaCO_3 na amostra III?
- Quantas vezes a solução III é menos concentrada que a solução I?
- Para obter 500,0 mL de uma solução de CaCO_3 com concentração final de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, qual deveria ser o volume da alíquota da amostra original?

Resolução comentada

O princípio que governa toda a questão. Numa diluição, adiciona-se solvente sem alterar a quantidade de soluto:

$$n_{\text{antes}} = n_{\text{depois}} \quad \Rightarrow \quad C_1 V_1 = C_2 V_2$$

(a) Mols retirados para a primeira diluição

A alíquota tem 20,0 mL da solução original, cuja concentração é $0,250 \text{ mol L}^{-1}$:

$$n = C \times V = (0,250 \text{ mol L}^{-1})(0,0200 \text{ L})$$

$$n = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol de } \text{CaCO}_3$$

(b) Concentração na solução II

Esses mesmos $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ passam a ocupar 100,0 mL:

$$C_{\text{II}} = \frac{n}{V} = \frac{5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,1000 \text{ L}}$$

$$C_{\text{II}} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Verificação pelo fator de diluição: o volume passou de 20,0 para 100,0 mL — diluição de 5 vezes. E de fato $0,250/5 = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ ✓

(c) Concentração na solução III

Agora retiram-se 10,0 mL da solução II:

$$n = (5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})(0,0100 \text{ L}) = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Diluídos a 100,0 mL:

$$C_{\text{III}} = \frac{5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0,1000 \text{ L}}$$

$$C_{\text{III}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Segunda diluição de 10 vezes (10,0 → 100,0 mL) ✓

(d) Quantas vezes III é menos concentrada que I

$$\frac{C_{\text{I}}}{C_{\text{III}}} = \frac{0,250 \text{ mol L}^{-1}}{5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}$$

50 vezes

Conferência pelo produto dos fatores: $5 \times 10 = 50 \checkmark$ — os fatores de diluição sucessivos se *multiplicam*, não se somam. É por isso que diluições em série são a técnica padrão para atingir concentrações muito baixas com vidraria comum: duas etapas modestas dão fator 50; três dariam 500.

(e) Alíquota para preparar 500,0 mL a 0,1 mol/L

Item ANULADO pela organização

O gabarito oficial registra apenas “**ANULADA**” neste item, sem resolução. A razão é aritmética, e fica evidente ao tentar resolvê-lo.

Aplicando a relação de diluição a partir da solução **original** ($C_I = 0,250 \text{ mol L}^{-1}$):

$$C_I V_{\text{alíquota}} = C_{\text{final}} V_{\text{final}}$$

$$(0,250) V_{\text{alíquota}} = (0,100)(0,500 \text{ L})$$

$$V_{\text{alíquota}} = \frac{0,0500}{0,250} = 0,200 \text{ L} = 200,0 \text{ mL}$$

$$V_{\text{alíquota}} = 200,0 \text{ mL}$$

Onde está o problema. O enunciado diz, logo na primeira linha, que se dispõe de 100,0 mL da solução original. Não há como retirar dela uma alíquota de 200,0 mL.

O item é, portanto, *fisicamente impossível* com os dados fornecidos — daí a anulação. Bastaria que a solução original tivesse $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ (exigindo 100,0 mL de alíquota) ou que o volume final pedido fosse 200,0 mL (exigindo 80,0 mL) para o problema fechar.

Se a alíquota viesse da solução II

Vale registrar a leitura alternativa: se a alíquota fosse retirada da solução II ($5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), seriam necessários

$$V = \frac{(0,100)(0,500)}{5,00 \times 10^{-2}} = 1,00 \text{ L}$$

— pior ainda, pois só existem 100,0 mL de solução II. Nenhuma das leituras salva o item: para obter uma solução *mais* concentrada ($0,100 \text{ mol L}^{-1}$) do que qualquer das diluídas disponíveis, seria preciso partir da solução I, e não há volume suficiente dela.

Resposta

(a) $n = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$

(b) $C_{II} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

(c) $C_{III} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

(d) 50 vezes menos concentrada

(e) **ANULADO** — o cálculo exige alíquota de 200,0 mL, mas só há 100,0 mL de solução original.

Questão 17

O íon fluoreto é uma espécie química importante para o ser humano, mas seu excesso no ambiente é tóxico para plantas, animais e humanos.

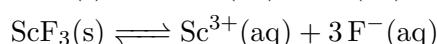
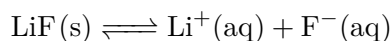
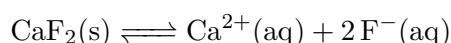
- Escreva a equação química que representa o processo de dissociação, em solução aquosa, de cada uma das substâncias listadas.
- Calcule a concentração mássica (g L^{-1}) da solução aquosa saturada de cada uma das substâncias listadas.
- No Brasil, os teores ótimos de fluoreto na água tratada variam entre 0,6 e 0,9 mg L^{-1} . Qual das três substâncias gera menor impacto ambiental, caso seja descartada no ambiente? Justifique.
- Calcule a solubilidade do fluoreto de escândio em uma solução aquosa de 0,100 mol L^{-1} de fluoreto de sódio.
- O íon fluoreto é isoeletrônico dos íons O^{2-} e Na^+ . Coloque esses íons em ordem crescente de raio iônico e justifique.

Dados

Substância	K_{ps}	Uso(s)
Fluoreto de cálcio	$3,45 \times 10^{-11}$	Suplementos alimentares, revestimentos antirreflexo
Fluoreto de lítio	$1,84 \times 10^{-3}$	Fundente para a produção de cerâmicas
Fluoreto de escândio	$5,81 \times 10^{-24}$	Revestimentos ópticos, catalisador, filtros ópticos

Resolução comentada

(a) Equações de dissociação



Note as três estequiometrias diferentes — 1:2, 1:1 e 1:3. É isso que faz a relação entre K_{ps} e solubilidade ser distinta em cada caso, e é a armadilha central do item (b).

(b) Solubilidade e concentração mássica das soluções saturadas

Fluoreto de cálcio. Sendo S a solubilidade molar, $[\text{Ca}^{2+}] = S$ e $[\text{F}^{-}] = 2S$:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = S(2S)^2 = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,45 \times 10^{-11}}{4}} = \sqrt[3]{8,63 \times 10^{-12}} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Com $M(\text{CaF}_2) = 40,08 + 2(19,00) = 78,08 \text{ g mol}^{-1}$:

$$C(\text{CaF}_2) = 1,60 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$$

Fluoreto de lítio. Aqui $[\text{Li}^+] = [\text{F}^-] = S$:

$$K_{ps} = S^2 \implies S = \sqrt{1,84 \times 10^{-3}} = 4,29 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Com $M(\text{LiF}) = 6,94 + 19,00 = 25,94 \text{ g mol}^{-1}$:

$$C(\text{LiF}) = 1,11 \text{ g L}^{-1}$$

Fluoreto de escândio. Com $[\text{Sc}^{3+}] = S$ e $[\text{F}^-] = 3S$:

$$K_{ps} = S(3S)^3 = 27S^4$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{5,81 \times 10^{-24}}{27}} = \sqrt[4]{2,15 \times 10^{-25}} = 6,81 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Com $M(\text{ScF}_3) = 44,96 + 3(19,00) = 101,96 \text{ g mol}^{-1}$:

$$C(\text{ScF}_3) = 6,94 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$$

Substância	K_{ps}	$S / \text{mol L}^{-1}$	$C / \text{g L}^{-1}$
LiF	$1,84 \times 10^{-3}$	$4,29 \times 10^{-2}$	1,11
CaF ₂	$3,45 \times 10^{-11}$	$2,05 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^{-2}$
ScF ₃	$5,81 \times 10^{-24}$	$6,81 \times 10^{-7}$	$6,94 \times 10^{-5}$

Por que não se pode comparar K_{ps} diretamente

Neste caso a ordem de K_{ps} coincide com a de solubilidade, mas isso é coincidência favorável — as estequiometrias diferem, e comparar K_{ps} de sais de tipos diferentes é ilegítimo em geral. Um contraexemplo clássico: $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$ é *maior* que $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \times 10^{-12}$, mas o cromato de prata é **mais** solúvel ($6,5 \times 10^{-5}$ contra $1,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). A comparação só é direta entre sais de mesma proporção iônica.

(c) Qual gera menor impacto ambiental

Fluoreto de escândio, ScF_3

Justificativa. O que importa ambientalmente não é a massa de sal, mas a concentração de **íon fluoreto** que ele libera. Calculando $[\text{F}^-]$ em cada solução saturada:

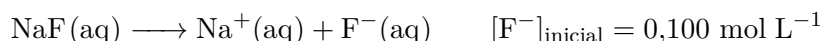
Substância	$[\text{F}^-] / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{F}^-] / \text{mg L}^{-1}$	<i>versus</i> 0,6–0,9 mg L ⁻¹
LiF	$S = 4,29 \times 10^{-2}$	815	$\approx 1000\times$ acima
CaF ₂	$2S = 4,10 \times 10^{-4}$	7,8	$\approx 10\times$ acima
ScF ₃	$3S = 2,04 \times 10^{-6}$	0,039	abaixo

O ScF_3 é o único cujo descarte, mesmo em regime de saturação, mantém o fluoreto *abaixo* da faixa considerada ótima para consumo humano — portanto muito abaixo do limiar de toxicidade. Sua insolubilidade extrema ($K_{ps} \sim 10^{-24}$) faz com que praticamente todo o fluoreto permaneça imobilizado na fase sólida.

Já o LiF liberaria cerca de mil vezes o teor ótimo, e ainda acrescentaria lítio ao ambiente.

(d) Solubilidade do ScF_3 em NaF 0,100 mol/L

Efeito do íon comum. O NaF é eletrólito forte e já fornece fluoreto ao meio:



Pelo Princípio de Le Chatelier, o excesso de F^- desloca o equilíbrio de dissolução do ScF_3 para a esquerda, **reduzindo** sua solubilidade.

Montando a expressão. Sendo S' a nova solubilidade:

$$K_{ps} = [\text{Sc}^{3+}][\text{F}^-]^3 = S' (3S' + 0,100)^3$$

A aproximação. Como o ScF_3 já era pouquíssimo solúvel em água pura ($6,8 \times 10^{-7}$), na presença de íon comum será ainda menos. Logo $3S' \lll 0,100$, e o termo pode ser desprezado:

$$K_{ps} \approx S' (0,100)^3 = S' \times 1,00 \times 10^{-3}$$

$$S' = \frac{5,81 \times 10^{-24}}{1,00 \times 10^{-3}}$$

$$S' = 5,81 \times 10^{-21} \text{ mol L}^{-1}$$

Validando a aproximação: $3S' = 1,7 \times 10^{-20} \lll 0,100 \checkmark$ — desprezível por vinte ordens de grandeza.

A magnitude do efeito:

$$\frac{S}{S'} = \frac{6,81 \times 10^{-7}}{5,81 \times 10^{-21}} = 1,2 \times 10^{14}$$

A solubilidade caiu por um fator de cem trilhões. O efeito é tão dramático porque o expoente do íon comum é 3: cada aumento de dez vezes em $[\text{F}^-]$ reduz a solubilidade em mil vezes.

(e) Ordem crescente de raio iônico



Justificativa. As três espécies são **isoeletrônicas**: todas possuem 10 elétrons, com a configuração do neônio, $1s^2 2s^2 2p^6$.

Íon	Z (prótons)	e^-	Razão Z/e^-	Raio / pm
Na^+	11	10	1,10	102
F^-	9	10	0,90	133
O^{2-}	8	10	0,80	140

Com o *mesmo* número de elétrons e a mesma blindagem interna, o que diferencia os três é exclusivamente a **carga nuclear**. Quanto mais prótons, maior a atração sobre a nuvem eletrônica e mais contraída ela fica:

$$Z_{\text{ef}} \uparrow \implies r \downarrow$$

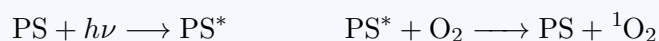
O sódio, com 11 prótons puxando os mesmos 10 elétrons, tem a nuvem mais comprimida; o óxido, com apenas 8, a mais expandida. Ordem crescente de raio é, portanto, a ordem *decrecente* de Z .

Resposta

- (a) $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$; $\text{LiF} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{F}^-$; $\text{ScF}_3 \rightleftharpoons \text{Sc}^{3+} + 3\text{F}^-$
 (b) CaF_2 : $1,60 \times 10^{-2}$; LiF : 1,11; ScF_3 : $6,94 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$
 (c) ScF_3 — libera apenas $0,039 \text{ mg L}^{-1}$ de fluoreto, abaixo da faixa ótima.
 (d) $S' = 5,81 \times 10^{-21} \text{ mol L}^{-1}$ (efeito do íon comum)
 (e) $\text{Na}^+ < \text{F}^- < \text{O}^{2-}$ — isoeletrônicos, maior Z implica menor raio.

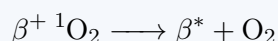
Questão 18

A terapia fotodinâmica (TFD) utiliza uma fonte de luz que excita moléculas de um fotossensibilizador (PS). Essas moléculas excitadas (PS^*) convertem o oxigênio atmosférico (O_2) em uma espécie excitada e mais reativa, o **oxigênio singlete** ($^1\text{O}_2$), que ataca as células nocivas:



O fotossensibilizador absorve fótons de luz vermelha em 635 nm; o oxigênio singlete decai por cinética de 1ª ordem emitindo fótons no infravermelho, a 1270 nm.

- O O_2 do ar está em seu estado fundamental e é chamado de oxigênio *triplete*, pois há dois elétrons desemparelhados. Forneça a fórmula de Lewis dessa molécula e indique se essa representação permite explicar os elétrons desemparelhados. Justifique.
- Ao comparar o tempo de meia-vida do $^1\text{O}_2$ em duas pessoas, uma saudável e uma com febre, em qual delas será maior? Considere apenas a diferença de temperatura.
- Em um estudo cinético, gerou-se oxigênio singlete por um pulso de laser. Em $t = 20 \mu\text{s}$ a emissão era de $2,56 \times 10^8$ fótons por segundo; em $t = 52 \mu\text{s}$, era 10^6 fótons por segundo. Qual era a emissão quando o tempo começou a ser medido?
- Calcule a diferença de energia entre os dois estados eletrônicos do oxigênio singlete, em kJ mol^{-1} . Dados: $h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J s}$; $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- O β -caroteno (simbolizado β) suprime o oxigênio singlete:



Ao se dobrar a concentração de β -caroteno, a velocidade da reação é duplicada. Foi proposto o mecanismo:



Encontre a lei de velocidade e avalie se ela está de acordo com o dado experimental.

Resolução comentada

| (a) A fórmula de Lewis do O_2 e sua limitação

Cada oxigênio traz 6 elétrons de valência, num total de 12 (6 pares). Para que ambos

completem o octeto, é necessária uma **ligação dupla**:



todos os 12 elétrons emparelhados

Resposta: **não**, essa representação *não* permite explicar os elétrons desemparelhados.

Justificativa. Na estrutura de Lewis, todos os 12 elétrons de valência aparecem em pares: quatro pares isolados (dois em cada oxigênio) e dois pares ligantes formando a dupla. Não sobra nenhum elétron solitário.

A previsão da teoria de Lewis é, portanto, que o O_2 seja **diamagnético**. O experimento diz o contrário: oxigênio líquido é atraído por um ímã — comportamento **paramagnético**, indicando dois elétrons desemparelhados.

O que a Teoria do Orbital Molecular mostra

A explicação correta exige a TOM. Distribuindo os 12 elétrons de valência do O_2 nos orbitais moleculares, em ordem crescente de energia, chega-se a:

$$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^2$$

Os dois últimos elétrons ocupam os orbitais **antiligantes** $\pi_{2p_y}^*$ e $\pi_{2p_z}^*$, que são *degenerados* — de mesma energia. Pela Regra de Hund, eles se distribuem **um em cada orbital, com spins paralelos**, em vez de emparelharem num só.

Daí resultam os dois elétrons desemparelhados, o estado **triplete** ($^3\Sigma_g^-$) e o paramagnetismo observado. A ordem de ligação continua 2:

$$\text{OL} = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

consistente com a “ligação dupla” de Lewis.

O **oxigênio singleto** ($^1\Delta_g$) é o estado em que esses dois elétrons se emparelham num único orbital π^* — arranjo de energia mais alta e muito mais reativo. É exatamente essa espécie que a terapia fotodinâmica gera.

(b) Meia-vida na pessoa saudável *versus* com febre

Maior na pessoa saudável

Justificativa. A pessoa febril tem temperatura corporal mais alta. Pela Teoria das Colisões e pela equação de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Aumentar T aumenta k por dois mecanismos: maior frequência de colisões e, sobretudo, maior *fração* de colisões com energia suficiente para vencer E_a .

Para cinética de primeira ordem, a meia-vida é inversamente proporcional a k :

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

Logo:

$$T \uparrow \implies k \uparrow \implies t_{1/2} \downarrow$$

Na pessoa com febre o $^1\text{O}_2$ decai mais rápido, e sua meia-vida é **menor**. Na saudável, portanto, é maior.

(c) Emissão de fótons no instante inicial

A ligação entre emissão e concentração. A intensidade de emissão é proporcional à quantidade de $^1\text{O}_2$ presente, pois cada molécula que decai emite um fóton. Assim, a curva de emissão decai com a mesma cinética de primeira ordem da concentração.

Passo 1 — quantas meias-vidas entre as duas medidas.

$$\frac{I_{20}}{I_{52}} = \frac{2,56 \times 10^8}{1,00 \times 10^6} = 256 = 2^8$$

Uma queda por fator 2^8 significa 8 **meias-vidas** decorridas.

Passo 2 — o valor da meia-vida.

$$\Delta t = 52 - 20 = 32 \mu\text{s} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{32 \mu\text{s}}{8} = 4 \mu\text{s}$$

Passo 3 — retroceder de $t = 20 \mu\text{s}$ até $t = 0$.

$$\frac{20 \mu\text{s}}{4 \mu\text{s}} = 5 \text{ meias-vidas}$$

Retroceder cinco meias-vidas significa *multiplicar* por $2^5 = 32$:

$$I_0 = I_{20} \times 2^5 = (2,56 \times 10^8)(32)$$

$$I_0 = 8,19 \times 10^9 \text{ fótons por segundo}$$

Conferência pela lei integrada:

$$I = I_0 e^{-kt}, \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{4 \mu\text{s}} = 0,173 \mu\text{s}^{-1}$$

$$I_{52} = (8,19 \times 10^9) e^{-(0,173)(52)} = (8,19 \times 10^9)(1,22 \times 10^{-4}) = 1,0 \times 10^6 \quad \checkmark$$

(d) Diferença de energia entre os estados eletrônicos

O oxigênio singleto decai emitindo um fóton de $\lambda = 1270 \text{ nm}$; a energia desse fóton é exatamente o intervalo entre os dois estados.

Passo 1 — energia de um fóton.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,6 \times 10^{-34} \text{ J s})(3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{1270 \times 10^{-9} \text{ m}}$$

$$E = \frac{1,98 \times 10^{-25}}{1,27 \times 10^{-6}} = 1,56 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Passo 2 — por mol.

$$E_m = E \times N_A = (1,56 \times 10^{-19} \text{ J})(6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 9,39 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta E \approx 94 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Sobre o valor oficial

A resolução oficial arredonda $1,56 \times 10^{-19}$ para $1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ antes de multiplicar por N_A , e chega a 96 kJ mol^{-1} . A diferença de 2 % é puro arredondamento intermediário; ambos os valores estão corretos dentro da precisão dos dados.

Para dimensionar: 94 kJ mol^{-1} é comparável à energia de uma ligação química fraca — e explica por que o oxigênio singleto é tão reativo. Ele carrega, em excesso, energia da ordem de uma ligação inteira.

(e) Lei de velocidade e teste do mecanismo

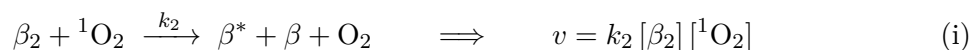
Parte 1 — o que diz o experimento. Dobrando $[\beta]$, a velocidade dobra. Determinando a ordem x :

$$v = k [\beta]^x \quad \Rightarrow \quad \frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{[\beta]_2}{[\beta]_1} \right)^x$$

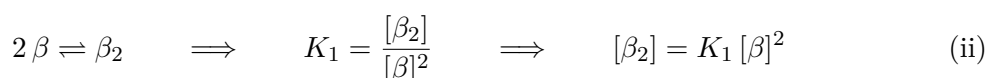
$$2 = 2^x \quad \Rightarrow \quad \boxed{x = 1}$$

A reação é de **primeira ordem** em β -caroteno.

Parte 2 — o que prevê o mecanismo. A etapa lenta determina a velocidade:



Mas β_2 é um **intermediário** — não aparece na equação global e sua concentração não é controlável experimentalmente. É preciso eliminá-lo usando o equilíbrio rápido que o precede:



Substituindo (ii) em (i):

$$\boxed{v = k_2 K_1 [\beta]^2 [{}^1\text{O}_2]}$$

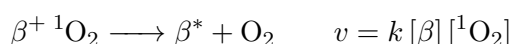
Parte 3 — o veredito.

	Ordem em β	Ao dobrar $[\beta]$
Experimento	1	v dobra
Mecanismo proposto	2	v quadruplica

O mecanismo não está de acordo com o dado experimental

Por que isso importa. Um mecanismo é uma *hipótese* sobre como a reação ocorre, e a lei de velocidade experimental é o teste mais direto dessa hipótese. Quando as ordens não coincidem, o mecanismo deve ser rejeitado — por mais razoável que pareça no papel.

Neste caso, o dado experimental sugere que a espécie que reage com o ${}^1\text{O}_2$ é o **monômero** β , e não o dímero β_2 . Um mecanismo compatível seria simplesmente



em uma única etapa bimolecular — que é, de fato, o mecanismo aceito para a supressão de oxigênio singlete por carotenoides, via transferência de energia.

A aproximação do estado estacionário leva ao mesmo lugar

Tratando β_2 pela hipótese do estado estacionário ($d[\beta_2]/dt \approx 0$) em vez do pré-equilíbrio, obtém-se

$$[\beta_2] = \frac{k_1 [\beta]^2}{k_{-1} + k_2 [{}^1\text{O}_2]}$$

que, no limite $k_{-1} \gg k_2 [{}^1\text{O}_2]$ (equilíbrio rápido), reduz-se exatamente a $K_1 [\beta]^2$. A dependência quadrática em $[\beta]$ persiste, e a conclusão não muda. O gabarito oficial registra explicitamente que essa via alternativa também é aceita.

Resposta

- (a) O=O com dois pares isolados em cada átomo; **não** explica os elétrons desemparelhados — todos aparecem emparelhados. É preciso a TOM, com dois elétrons em orbitais π^* degenerados.
- (b) Maior na pessoa **saudável**: menor T implica menor k e maior $t_{1/2}$.
- (c) $t_{1/2} = 4 \mu\text{s}$; $I_0 = 8,19 \times 10^9 \text{ fótons s}^{-1}$
- (d) $\Delta E \approx 94 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (e) $v = k_2 K_1 [\beta]^2 [\text{O}_2]$ — segunda ordem em β , **em desacordo** com a primeira ordem observada.

Questão 19

Em calorimetria são usadas as relações

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{perdido}} + q_{\text{adquirido}} = 0 \quad q = m c \Delta T \quad C = m c$$

Sob pressão constante, o calor perdido por uma reação é igual à variação de entalpia, $\Delta_r H = -q$.

- Descreva a equação balanceada para a formação de óxido de magnésio, cuja variação de entalpia é $\Delta_f H^\circ$.
- Para determinar a capacidade térmica do calorímetro, 49,6 mL de HCl 1,01 mol L⁻¹ reagem com 50,1 mL de NaOH 0,998 mol L⁻¹. A temperatura da solução aumenta 6,40 °C. Determine a capacidade térmica do calorímetro. Assuma calor específico da solução 4,025 J g⁻¹ °C⁻¹, entalpia de neutralização -55,9 kJ por mol de H₂O e densidade da solução 1,00 g mL⁻¹.
- Quando 0,221 g de aparas de magnésio são adicionados a 49,9 mL de HCl 1,01 mol L⁻¹ e 49,7 mL de H₂O no mesmo calorímetro, a temperatura aumenta 9,67 °C. Escreva a equação balanceada e calcule o ΔH por mol de magnésio. Suponha calor específico 3,862 J g⁻¹ °C⁻¹.
- Quando 0,576 g de MgO reagem com 51,0 mL de HCl 1,01 mol L⁻¹ e 50,1 mL de H₂O no mesmo calorímetro, a temperatura aumenta 4,72 °C. Escreva a equação balanceada e calcule seu ΔH por mol de MgO.
- Use os resultados acima e $\Delta_f H^\circ$ de H₂O(l) (-285,8 kJ mol⁻¹) para calcular $\Delta_f H^\circ$ do óxido de magnésio.

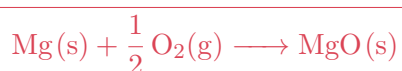
Resolução comentada

O plano. Não se pode queimar magnésio dentro de um copo de café. A saída é medir três reações *fáceis* e combiná-las por Lei de Hess até chegar à reação de formação. Esta questão é, na prática, um experimento clássico de laboratório reproduzido no papel.

(a) Equação de formação do MgO

A reação de formação produz 1 mol do composto a partir dos elementos em seus estados

padrão:



O coeficiente fracionário é obrigatório: a definição exige exatamente 1 mol de produto.

(b) Capacidade térmica do calorímetro

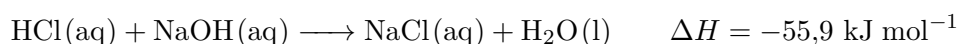
Passo 1 — reagente limitante.

$$n(\text{HCl}) = (1,01)(0,0496) = 5,01 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{NaOH}) = (0,998)(0,0501) = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Estequiometria 1:1, logo o **NaOH** é o limitante (por margem mínima — o experimento foi montado quase exatamente equimolar).

Passo 2 — calor liberado pela reação.



$$q_{\text{reação}} = (5,00 \times 10^{-2} \text{ mol})(-55,9 \text{ kJ mol}^{-1}) = -2,795 \text{ kJ} = -2795 \text{ J}$$

Esses 2795 J são liberados e repartidos entre *dois* destinos: a solução e o próprio calorímetro.

Passo 3 — quanto a solução absorveu.

$$m_{\text{solução}} = (49,6 + 50,1) \text{ mL} \times 1,00 \text{ g mL}^{-1} = 99,7 \text{ g}$$

$$q_{\text{solução}} = m c \Delta T = (99,7)(4,025)(6,40) = 2568 \text{ J}$$

Passo 4 — o resto ficou com o calorímetro.

$$q_{\text{cal}} = 2795 - 2568 = 227 \text{ J}$$

$$C_{\text{cal}} = \frac{q_{\text{cal}}}{\Delta T} = \frac{227 \text{ J}}{6,40 \text{ }^{\circ}\text{C}}$$

$$C_{\text{cal}} = 35,5 \text{ J }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

Por que calibrar o calorímetro

O copo de café absorve apenas 8 % do calor liberado — pouco, mas não desprezível. Ignorá-lo introduziria erro sistemático de mesma ordem em todas as medidas seguintes. Note que C_{cal} é uma capacidade térmica *total* (em $\text{J }^{\circ}\text{C}^{-1}$), não específica: ela caracteriza *aquele* aparato, com sua massa e seus materiais.

(c) Entalpia da reação **Mg + ácido**

A equação:



Massa total aquecida (a solução *mais* o magnésio dissolvido):

$$m = (49,9 + 49,7) \text{ g} + 0,221 \text{ g} = 99,821 \text{ g}$$

Calor absorvido pelos dois destinos:

$$q_{\text{solução}} = (99,821)(3,862)(9,67) = 3728 \text{ J}$$

$$q_{\text{cal}} = (35,5)(9,67) = 343 \text{ J}$$

$$q_{\text{total}} = 3728 + 343 = 4071 \text{ J}$$

Mols de magnésio:

$$n(\text{Mg}) = \frac{0,221 \text{ g}}{24,31 \text{ g mol}^{-1}} = 9,09 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Entalpia molar (negativa, pois a reação *liberou* o calor que a vizinhança absorveu):

$$\Delta H = \frac{-4071 \text{ J}}{9,09 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$\Delta H_{(c)} = -447,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Conferência de reagente limitante: $n(\text{HCl}) = (1,01)(0,0499) = 5,04 \times 10^{-2} \text{ mol}$, e a reação consome $2n(\text{Mg}) = 1,82 \times 10^{-2} \text{ mol}$. O ácido está em excesso de 2,8 vezes — todo o magnésio reagiu ✓

(d) Entalpia da reação $\text{MgO} + \text{ácido}$

A equação:



Massa total:

$$m = (51,0 + 50,1) \text{ g} + 0,576 \text{ g} = 101,676 \text{ g}$$

Calor:

$$q_{\text{solução}} = (101,676)(3,862)(4,72) = 1853 \text{ J}$$

$$q_{\text{cal}} = (35,5)(4,72) = 168 \text{ J}$$

$$q_{\text{total}} = 2021 \text{ J}$$

Mols de MgO , com $M = 24,31 + 16,00 = 40,31 \text{ g mol}^{-1}$:

$$n(\text{MgO}) = \frac{0,576}{40,31} = 1,43 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Delta H = \frac{-2021 \text{ J}}{1,43 \times 10^{-2} \text{ mol}}$$

$$\Delta H_{(d)} = -141,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(e) Montando a Lei de Hess

Objetivo: $\text{Mg(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MgO(s)}$

As três equações disponíveis:

Equação	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
(c) $\text{Mg(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$	-447,9
(d) $\text{MgO(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$	-141,3
(f) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$	-285,8

A combinação. O MgO precisa estar do lado dos *produtos*, logo a equação (d) deve ser **invertida** (e seu ΔH trocar de sinal):

Equação	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Mg(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$	-447,9
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{MgO(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq})$	+141,3
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$	-285,8
$\text{Mg(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MgO(s)}$	-592,4

Conferindo os cancelamentos: 2H^+ aparece à esquerda na primeira e à direita na segunda ✓; Mg^{2+} à direita na primeira e à esquerda na segunda ✓; H_2O à esquerda na segunda e à direita na terceira ✓; H_2 à direita na primeira e à esquerda na terceira ✓. Restam apenas Mg, O_2 e MgO.

$$\Delta_f H^\circ = -447,9 + 141,3 - 285,8$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{MgO}) = -592,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Confronto com o valor tabelado

O valor de referência é $\Delta_f H^\circ(\text{MgO}) = -601,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. O erro do experimento é

$$\%E = \frac{-592,4 - (-601,6)}{-601,6} \times 100 \% = -1,5 \%$$

Excelente para um calorímetro de copo de café, que perde calor pela boca aberta e pelas paredes. Note também que o método contorna elegantemente um problema real: a combustão direta do magnésio produz um pouco de Mg_3N_2 (reação com o N_2 do ar) e é difícil de conduzir quantitativamente. Medir três reações em solução aquosa é muito mais confiável.

Resposta

- (a) $\text{Mg(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MgO(s)}$
- (b) $C_{\text{cal}} = 35,5 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$
- (c) $\text{Mg} + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2$; $\Delta H = -447,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (d) $\text{MgO} + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta H = -141,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (e) $\Delta_f H^\circ(\text{MgO}) = -592,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (tabelado: $-601,6$; erro de 1,5 %)

Questão 20

Na indústria farmacêutica, a produção do ácido acetilsalicílico (AAS) é realizada através da reação de esterificação do ácido salicílico com anidrido acético, gerando também ácido acético como subproduto. Considerando a produção em meio aquoso acidificado e os dados abaixo, responda:

- a) Qual técnica simples de separação e outra de purificação podem ser empregadas para isolar os cristais de AAS dos reagentes e subprodutos restantes?
- b) Explique como cada técnica contribui para a obtenção de um produto puro.

- c) Quais são os riscos associados à manipulação de anidrido acético e como podem ser mitigados?
- d) Explique o papel do meio aquoso acidificado na reação de esterificação. Como a acidez influencia a reação?
- e) Além da recristalização, quais outras técnicas podem ser aplicadas para verificar a pureza do AAS produzido?

Dados

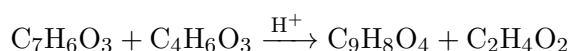
- **Ácido salicílico:** pouco solúvel em água. Solúvel em etanol a diferentes temperaturas.
- **Ácido acetilsalicílico:** quase insolúvel em água e em etanol a frio.
- **Anidrido acético e ácido acético:** solúveis em água e em solventes polares.

Três itens anulados

O gabarito oficial resolve apenas os itens (a) e (b); os itens (c), (d) e (e) constam como **ANULADOS**, sem resolução. Eles estão respondidos integralmente abaixo.

Resolução comentada

A reação em questão.



ácido salicílico + anidrido acético $\longrightarrow$ ácido acetilsalicílico + ácido acético

A hidroxila fenólica do ácido salicílico é acetilada, convertendo-se em éster.

(a) Técnicas de separação e purificação

Separação: **filtração** (simples ou a vácuo)

Purificação: **recristalização**

A escolha decorre diretamente dos dados fornecidos: o AAS é *quase insolúvel em água*, ao passo que o anidrido acético e o ácido acético são *solúveis*. Ao final da reação, portanto, o produto está em suspensão e tudo o mais está dissolvido — situação ideal para separação sólido-líquido.

(b) Como cada técnica contribui para a pureza

Filtração — separação grosseira. Retém o sólido no papel e deixa passar a solução com as impurezas solúveis:

Substância	Em água	Destino
AAS (produto)	quase insolúvel	fica retido no filtro
Anidrido acético	solúvel (hidrolisa)	passa no filtrado
Ácido acético	solúvel	passa no filtrado
Ácido salicílico	pouco solúvel	parcialmente retido

A filtração a vácuo (funil de Büchner) é preferível: além de mais rápida, ajuda a secar os cristais e a arrastar o líquido-mãe retido entre eles.

O problema que sobra. O ácido salicílico não reagido é *também* pouco solúvel em água e fica retido junto com o produto. A filtração sozinha não o remove — daí a necessidade da segunda etapa.

Recristalização — purificação fina. Explora a diferença de solubilidade **em função da temperatura**. O procedimento:

1. Dissolve-se o sólido bruto no **mínimo** de solvente quente (etanol, ou etanol/água). A quente, tudo se dissolve.
2. Resfria-se **lentamente**. A solubilidade do AAS despenca com a temperatura, e ele cristaliza; o ácido salicílico, que é solúvel em etanol “a diferentes temperaturas”, *permanece dissolvido*.
3. Filtra-se novamente. Os cristais recolhidos são de AAS puro; as impurezas saem no líquido-mãe.

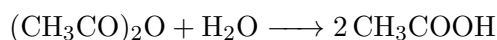
Por que o resfriamento tem de ser lento. A cristalização rápida forma cristais pequenos e desordenados, que *ocluem* moléculas de impureza dentro do retículo. O resfriamento gradual permite que o retículo se organize seletivamente, incorporando apenas moléculas de geometria compatível — é essa seletividade estrutural que torna a recristalização eficaz.

(c) Riscos do anidrido acético e mitigação

Item anulado — resolvido aqui

Os riscos.

- **Corrosividade.** É corrosivo para pele, olhos e mucosas. Ao contato com a umidade dos tecidos, hidrolisa gerando ácido acético *in situ*:



A queimadura é química e progressiva.

- **Vapores lacrimogêneos e irritantes.** O vapor irrita fortemente vias respiratórias e olhos, com efeito lacrimejante pronunciado.
- **Inflamabilidade.** Ponto de fulgor de 49 °C e temperatura de autoignição relativamente baixa.
- **Reação exotérmica violenta com água.** A hidrólise libera calor considerável; adicionar água rapidamente pode causar projeção do conteúdo.
- **Reatividade com álcoois e aminas.** Reage exotermicamente com qualquer nucleófilo protonável.
- **Controle legal.** É substância de uso controlado, por ser precursora na síntese de heroína a partir da morfina.

Mitigação.

- Manipular sempre em **capela** com exaustão adequada.
- EPI completo: luvas de nitrila, óculos de segurança ou protetor facial, jaleco de mangas longas.

- Manter afastado de fontes de ignição e de calor.
- Adicionar o anidrido **lentamente** e sob agitação, com banho de gelo quando necessário, para controlar a exotermia.
- Armazenar em frasco bem fechado, ao abrigo da umidade.
- Neutralizar resíduos com bicarbonato de sódio antes do descarte; chuveiro de emergência e lava-olhos acessíveis.

(d) Papel do meio aquoso acidificado

Item anulado — resolvido aqui

O ácido é catalisador, não reagente. Usa-se tipicamente H_2SO_4 concentrado ou H_3PO_4 em quantidade catalítica. Seu papel é acelerar a reação, e o mecanismo mostra exatamente como.

Como a acidez atua.

1. **Protonação da carbonila.** O H^+ protona um dos oxigênios carbonílicos do anidrido acético. Isso retira densidade eletrônica do carbono da carbonila, tornando-o **muito mais eletrofílico**.
2. **Ataque nucleofílico facilitado.** A hidroxila fenólica do ácido salicílico é um nucleófilo *fraco* — o par de elétrons do oxigênio está parcialmente deslocalizado no anel aromático. Só um eletrófilo bastante ativado consegue ser atacado por ela.
3. **Melhora do grupo abandonador.** A protonação também transforma o acetato que sai em ácido acético neutro, base conjugada mais estável e, portanto, melhor grupo de saída.

O efeito líquido. A catálise ácida **abaixa a energia de ativação** do processo. Ela é puramente *cinética*: não desloca o equilíbrio nem altera ΔG° — apenas permite que a reação, que a frio levaria horas, se complete em minutos.

Uma ressalva sobre “meio aquoso”

O enunciado fala em “meio aquoso acidificado”, mas na prática laboratorial a acetilação é conduzida com *excesso* de anidrido acético e apenas gotas de ácido, com pouca ou nenhuma água. A razão é que a água compete com o ácido salicílico pelo anidrido, hidrolisando-o e desperdiçando reagente:



A água é adicionada *depois* da reação, para precipitar o AAS e destruir o anidrido remanescente.

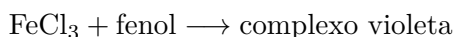
(e) Outras técnicas de verificação de pureza

Item anulado — resolvido aqui

1. **Ponto de fusão.** A técnica mais simples e informativa.
 - Uma amostra pura funde em faixa **estreita** ($1\text{--}2^\circ\text{C}$) e no valor tabelado: 135°C para o AAS.
 - Impurezas provocam **abaixamento e alargamento** da faixa de fusão — é crioscopia aplicada ao sólido.

- Comparação: o ácido salicílico funde a 159 °C; uma mistura funde abaixo de ambos.

2. Teste com cloreto férrico. Ensaio qualitativo específico e visual.



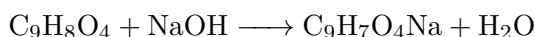
O ácido salicílico possui hidroxila **fenólica** livre e dá coloração violeta intensa. No AAS essa hidroxila foi esterificada, e a amostra pura **não** desenvolve cor. Qualquer tonalidade violeta denuncia reagente não convertido ou produto hidrolisado.

3. Cromatografia em camada delgada (CCD). Separa os componentes por diferença de afinidade entre fase estacionária (sílica) e fase móvel. Uma amostra pura revela **uma única mancha**, com R_f característico. Manchas adicionais indicam contaminantes. É rápida, barata e semiquantitativa.

4. Espectroscopia no infravermelho (IV). Identifica grupos funcionais pelas bandas de absorção:

Banda	Atribuição	Interpretação
$\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$	C=O de éster	presente no AAS
$\sim 1690 \text{ cm}^{-1}$	C=O de ácido	presente no AAS
$3200\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ largo	O–H fenólico	indica ácido salicílico residual

5. Titulação ácido-base. Quantitativa. Titula-se o AAS com NaOH padronizado e compara-se o resultado com o teor teórico:



$M(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = 180,2 \text{ g mol}^{-1}$. Um desvio no volume de titulante indica impureza — embora a técnica não distinga *qual*, já que o ácido salicílico também é titulável.

6. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE/HPLC). O padrão da indústria farmacêutica. Quantifica com precisão o teor de AAS e de cada impureza individualmente, com limites de detecção na faixa de ppm. É o método prescrito pelas farmacopeias para controle de qualidade.

Por que a pureza do AAS importa tanto

O ácido salicílico livre é bem mais agressivo à mucosa gástrica que o AAS — foi justamente para reduzir essa irritação que Felix Hoffmann sintetizou a aspirina em 1897. Além disso, o AAS hidrolisa lentamente com a umidade, regenerando ácido salicílico e ácido acético. É por isso que comprimidos de aspirina velhos exalam **cheiro de vinagre**: o odor é o do ácido acético liberado, e sinaliza produto degradado.

Resposta

- (a) Separação por **filtração**; purificação por **recristalização**.
- (b) A filtração retém o AAS insolúvel e descarta anidrido e ácido acético dissolvidos; a recristalização explora a variação de solubilidade com a temperatura para deixar o ácido salicílico no líquido-mãe.
- (c) **ANULADO** — corrosivo, vapores irritantes, inflamável, exotérmico com água. Capela, EPI, adição lenta sob resfriamento.
- (d) **ANULADO** — o H^+ é *catalisador*: protona a carbonila do anidrido, ativando-a para o ataque do fenol e melhorando o grupo abandonador. Efeito cinético, não termodinâmico.

(e) **ANULADO** — ponto de fusão, teste com FeCl_3 , CCD, infravermelho, titulação e CLAE.