



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2026



Modalidade A | 20 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2026

Gabarito rápido — Parte I

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

Sobre este gabarito

Não há gabarito oficial publicado para a OBQ 2026 até a data de compilação deste documento. As quinze alternativas acima foram obtidas *resolvendo* cada questão de forma independente, e o raciocínio completo está exposto adiante — inclusive a checagem cruzada de cada distratora, para que o leitor possa auditar qualquer resposta.

Três questões mereceram leitura ampliada dos gráficos originais antes da resolução: a **Questão 1** (diagrama de fases do HgS), a **Questão 10** (curvas de solubilidade) e a **Questão 20** (diagrama de fases do clorofórmio). Os valores lidos estão registrados no texto.

Uma questão admite ambiguidade genuína de enunciado: a **Questão 2**. A discussão está na própria resolução, com as duas leituras possíveis e o argumento que sustenta a escolha adotada.

Formato desta prova

A OBQ 2026, Fase III, Modalidade A tem **20 questões**:

- **Parte I** — questões 1 a 15, múltipla escolha;
- **Parte II** — questões 16 a 20, analítico-expositivas, com cinco itens cada.

O caderno de prova utilizado como fonte começa na página 2; a página de rosto, que normalmente traz a tabela periódica e a lista de constantes, não estava disponível. As constantes e massas molares adotadas estão listadas abaixo.

Convenções adotadas

Massas molares (em g mol^{-1}): H=1,008; C=12,011; N=14,007; O=15,999; Na=22,99; S=32,06; Cl=35,45; K=39,10; Cs=132,91.

Constantes: $R = 0,08206 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$; $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$; $m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$; $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Os dados específicos de cada questão são reproduzidos junto dela.

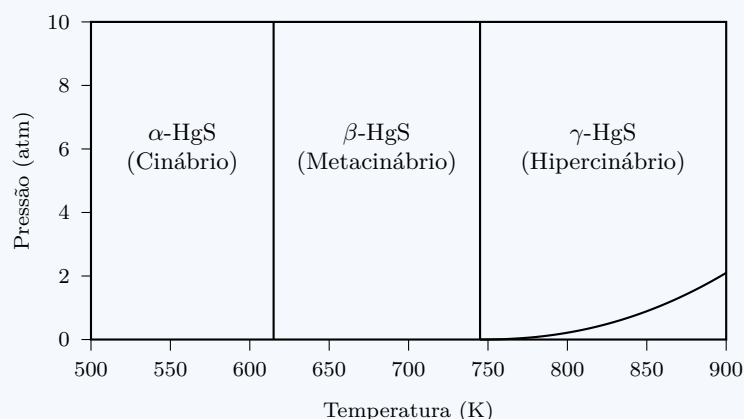
Parte I

Questões de Múltipla Escolha · 01 a 15

Questão 1

O pigmento sulfeto de mercúrio, conhecido como **vermelhão** ou **cinábrio**, foi amplamente utilizado por artistas da Antiguidade Clássica. Uma das aplicações artísticas mais marcantes foi a coloração em vermelho de boa parte da obra “Assunzione della Vergine”, de Tiziano Vecellio (entre 1516 e 1518). Físico-quimicamente, o pigmento vermelhão nada mais é do que a fase α -HgS. Ao mesmo tempo, sabe-se que o HgS pode se manifestar em mais duas fases: β -HgS (de cor preta-acinzentada) e γ -HgS (de cor preta profunda). O diagrama para esse

sistema é descrito a seguir.



Com base nessas informações, avalie as seguintes afirmações, assinalando-as com **V**, se forem verdadeiras, e com **F**, se forem falsas.

1. A uma temperatura de 600 K, uma amostra de HgS apresentará coloração preta.
2. Sob pressões inferiores a 1,0 atm, a 900 K, o sistema deve apresentar um tom vermelho profundo.
3. O vermelhão é um pigmento estável nas condições de pressão e temperatura ambiente.
4. O aumento gradativo de temperatura de uma amostra de vermelhão, sob 1,0 atm, conduz a amostra a uma cor vermelha, passando pelo preto acinzentado até o preto profundo, sem sublimação.
5. Acima de 3,0 atm de pressão e 850 K de temperatura, a amostra exibirá uma pigmentação preta profunda.

A sequência CORRETA, de cima para baixo, é:

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| a) V – F – F – V – F. | d) F – F – V – F – V. |
| b) F – V – V – F – V. | e) V – V – F – F – F. |
| c) F – F – V – V – F. | |

Resolução comentada

Como ler este diagrama

Duas famílias de linhas coexistem aqui, e confundi-las é o erro mais caro da questão.

As duas retas verticais em ≈ 615 K e ≈ 745 K separam as três fases *sólidas*. Sendo verticais, as transições $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ dependem **apenas da temperatura** — a pressão não as desloca. Cada faixa vertical tem, portanto, uma cor bem definida:

Faixa	Fase	Cor
500 a 615 K	α -HgS (cinábrio)	vermelho (vermelhão)
615 a 745 K	β -HgS (metacinábrio)	preto acinzentado
745 a 900 K	γ -HgS (hipercinábrio)	preto profundo

A **curva ascendente** no canto inferior direito é a curva de *sublimação*: ela marca a pressão de vapor do sólido. Acima dela existe sólido; **abaixo dela, o HgS está na fase vapor**. Ela parte de ≈ 745 K a pressão nula e chega a $\approx 2,1$ atm em 900 K, cruzando 1,0 atm por volta de 856 K.

Afirmção 1 — FALSA

A 600 K estamos na primeira faixa, do α -HgS. E como a fronteira é vertical, isso vale *para qualquer pressão*. O cinábrio é justamente o **vermelho** — o pigmento do Ticiano. A afirmação diz “preta”. ✕

Afirmção 2 — FALSA

Aqui há dois erros sobrepostos.

Primeiro, a fase. A 900 K, a curva de sublimação está em $\approx 2,1$ atm. Sob pressões **inferiores a 1,0 atm** estamos *abaixo* da curva, isto é, na região de **vapor**. Não há sólido, e portanto não há pigmento nenhum a exibir cor.

Segundo, a cor. Ainda que houvesse sólido a 900 K, a fase seria γ , descrita no enunciado como **preta profunda** — e não “vermelho profundo”. A afirmação troca as duas coisas. ✕

Afirmção 3 — VERDADEIRA

O diagrama começa em 500 K, mas a extrapolação para temperaturas menores é imediata: a fronteira α/β é vertical em 615 K, logo *tudo* o que estiver à esquerda dela é α -HgS — inclusive 298 K e 1 atm.

E há a confirmação empírica mais eloquente possível: a “Assunzione della Vergine” foi pintada entre 1516 e 1518 e o vermelhão continua vermelho cinco séculos depois. ✓

Afirmção 4 — FALSA

A trajetória térmica está correta: aquecendo sob 1,0 atm, a amostra percorre α (vermelho) $\rightarrow \beta$ (preto acinzentado) $\rightarrow \gamma$ (preto profundo). O erro está nas duas últimas palavras: “**sem sublimação**”.

Continuando a aquecer sob 1,0 atm, cruza-se a curva de sublimação por volta de 856 K, ainda dentro da faixa do gráfico. A partir daí o sólido **sublima**. A afirmação nega exatamente o que o diagrama mostra. ✕

Afirmção 5 — VERDADEIRA

Duas checagens independentes, ambas favoráveis:

- **Temperatura:** 850 K cai na terceira faixa (745 a 900 K) $\Rightarrow$ fase $\gamma \Rightarrow$ **preta profunda**. ✓
- **Pressão:** a 850 K a curva de sublimação está em $\approx 0,9$ atm. A 3,0 atm estamos *muito acima* dela, em pleno domínio do sólido. ✓

Sequência: F – F – V – F – V.

Resposta

F – F – V – F – V $\Rightarrow$ Alternativa (d)

Por que o vermelhão às vezes escurece nos quadros

A afirmação 3 é verdadeira *no eixo temperatura–pressão*, e é isso que a questão pede. Mas vale o registro: obras com vermelhão de fato escurecem, e não por causa da transição $\alpha \rightarrow \beta$ térmica.

O mecanismo real é **fotoquímico** e exige um terceiro agente ausente do diagrama — íons haleto. Na presença de Cl^- (de sais marinhos, de restauros antigos ou do próprio processo de fabricação) e sob luz, o cinábrio converte-se superficialmente em metacinábrio negro e em cloretos de mercúrio. É um diagrama de fases de *duas* variáveis descrevendo um sistema que, na prática, tem uma terceira.

Questão 2

Considere as moléculas das espécies químicas CO_2 , SO_2 , BF_3 , NH_3 e H_2O em fase gasosa e sob condições em que as interações intermoleculares possam ser desprezadas. Sobre essas moléculas, analise as afirmativas:

- I. Apenas duas das moléculas possuem geometria eletrônica igual à geometria molecular.
- II. A molécula que apresenta o menor ângulo de ligação também possui par(es) de elétrons não ligantes **no átomo central**.
- III. A molécula cuja geometria molecular é piramidal trigonal apresenta o átomo central com hibridização sp^3 e momento dipolar resultante não nulo.
- IV. Entre as moléculas polares, aquela que possui a maior quantidade de pares de elétrons não ligantes apresenta ligação(ões) envolvendo orbitais do tipo $p\pi-p\pi$.

Considerando as informações citadas, quais afirmativas estão CORRETAS?

- a) Apenas as afirmativas I, II e III.
- b) Apenas as afirmativas I, II e IV.
- c) Apenas as afirmativas I, III e IV.
- d) Apenas as afirmativas II, III e IV.
- e) Todas as afirmativas estão corretas.

Resolução comentada**Passo 1 — montar a tabela VSEPR de uma vez**

Toda a questão se resolve a partir desta tabela. DE = domínios eletrônicos (ligações σ + pares isolados no átomo central).

Molécula	DE	PI	Geom. eletrônica	Geom. molecular	Ângulo	μ
CO ₂	2	0	linear	linear	180°	0
SO ₂	3	1	trigonal plana	angular	≈ 119°	1,63 D
BF ₃	3	0	trigonal plana	trigonal plana	120°	0
NH ₃	4	1	tetraédrica	piramidal trigonal	≈ 107°	1,47 D
H ₂ O	4	2	tetraédrica	angular	≈ 104,5°	1,85 D

Afirmativa I — VERDADEIRA

Geometria eletrônica e molecular coincidem exatamente quando **não há pares isolados** no átomo central — pois só então todos os domínios são ocupados por átomos. Pela coluna PI, isso ocorre em CO₂ (0) e BF₃ (0).

São **exatamente duas**. ✓

Afirmativa II — VERDADEIRA

Ordenando a coluna dos ângulos:

$$\text{H}_2\text{O} (104,5^\circ) < \text{NH}_3 (107^\circ) < \text{SO}_2 (119^\circ) < \text{BF}_3 (120^\circ) < \text{CO}_2 (180^\circ)$$

O menor ângulo é o da **água**, e o oxigênio da água carrega **dois** pares isolados. ✓

A causa é a mesma que produz a ordem: pares isolados ocupam mais espaço angular que pares ligantes, comprimindo os ângulos. Por isso o H₂O (2 PI) fecha mais que o NH₃ (1 PI), que por sua vez fecha mais que o tetraedro ideal (109,5°).

Afirmativa III — VERDADEIRA

Só uma molécula da lista é piramidal trigonal: a **amônia**. Verificando as duas exigências:

- **Hibridização** sp^3 : 4 domínios eletrônicos no nitrogênio $\Rightarrow sp^3$. ✓
- **Dipolo não nulo**: os três vetores N–H têm componentes que se somam ao longo do eixo da pirâmide, e o par isolado reforça o momento no mesmo sentido. Resultado: $\mu = 1,47 \text{ D} \neq 0$. ✓

Afirmativa IV — VERDADEIRA

Esta é a afirmativa decisiva, e exige atenção ao que exatamente está escrito.

Primeiro filtro: moléculas polares. Pela última coluna, são SO₂, NH₃ e H₂O. (O CO₂ é linear simétrico e o BF₃ é trigonal plano simétrico: em ambos os vetores de dipolo se cancelam.)

Segundo filtro: qual delas tem mais pares isolados? Note que a afirmativa IV **não** diz “no átomo central” — ao contrário da afirmativa II, que faz essa restrição *explicitamente*. A contagem é, portanto, de **todos** os pares isolados da molécula:

Molécula	PI no central	PI nos terminais	Total	
SO ₂	1 (no S)	2 + 2 (nos dois O)	5	← maior
H ₂ O	2 (no O)	0 (os H não têm)	2	
NH ₃	1 (no N)	0	1	

O SO_2 vence com folga.

Terceiro filtro: o SO_2 tem ligações $p\pi-p\pi$? Tem. A estrutura é $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, com o enxofre sp^2 . Os orbitais $3p$ não hibridizados do enxofre superpõem-se lateralmente aos orbitais $2p$ dos oxigênios, formando um sistema π deslocalizado de 4 elétrons sobre os 3 centros. Como *ambos* os orbitais envolvidos são do tipo p , a ligação é $p\pi-p\pi$. ✓

As quatro afirmativas são verdadeiras.

Resposta

Alternativa (e) — todas as afirmativas estão corretas

A ambiguidade da afirmativa IV, e por que (e) prevalece

Esta é a única questão da prova cuja resposta depende de uma decisão de leitura, e o leitor merece ver as duas.

Leitura A — pares isolados no átomo central. Então a vencedora entre as polares seria a **água** (2 PI, contra 1 do SO_2 e 1 do NH_3). E a água *não* possui ligação π alguma: o oxigênio faz apenas duas ligações σ com hidrogênios. A afirmativa IV seria **falsa** e a resposta cairia na **alternativa (a)**.

Leitura B — todos os pares isolados da molécula. Vence o SO_2 (5), que tem $p\pi-p\pi$. IV é verdadeira e a resposta é a **alternativa (e)**.

Por que adotamos a leitura B. O argumento é textual, não químico. A afirmativa II escreve, com todas as letras, “pares de elétrons não ligantes *no átomo central*”. A afirmativa IV, redigida pelo mesmo autor logo abaixo, **omite** a restrição. Em uma prova em que cada palavra é deliberada, incluir a qualificação em uma e suprimi-la na seguinte é uma distinção intencional, não um descuido.

Há ainda um argumento de propósito: mencionar “ $p\pi-p\pi$ ” só faz sentido como conceito a ser *testado*. Se a molécula visada fosse a água — que não tem ligação π — a menção seria puramente decorativa. Apontando para o SO_2 , ela cobra um conteúdo real e de nível olímpico.

Observe, por fim, que as alternativas (b), (c) e (d) estão descartadas de qualquer modo, pois cada uma delas exclui uma das afirmativas I, II ou III — todas demonstradamente verdadeiras. A disputa é só entre (a) e (e).

Sobre $p\pi-p\pi$ versus $d\pi-p\pi$ no dióxido de enxofre

Livros mais antigos descrevem as ligações π do SO_2 como $d\pi-p\pi$, invocando os orbitais $3d$ do enxofre para justificar a “expansão do octeto”.

O consenso computacional moderno é outro: a participação dos orbitais $3d$ é *marginal* — eles estão altos demais em energia e difusos demais para superpor-se efetivamente. A descrição aceita é a de um sistema π deslocalizado $p\pi-p\pi$ de três centros e quatro elétrons, com o enxofre carregando carga formal positiva.

É exatamente essa a nomenclatura que a afirmativa IV emprega — mais um indício de que o SO_2 é a molécula visada.

Questão 3

Considere as soluções preparadas, cada uma com 1,0 L de água: **(A)** solução com 58,5 g de NaCl e **(B)** solução com 180 g de glicose. Avalie as seguintes afirmações, assinalando-as com **V** se forem verdadeiras e com **F** se forem falsas.

1. As soluções A e B apresentam temperaturas de ebulição distintas, sendo a solução B a de

maior temperatura de ebulição.

2. A solução A apresenta a maior redução criométrica.
3. Ambos os solutos não alteram a pressão de vapor do solvente nas respectivas soluções.
4. Em geral, sais alteram menos as propriedades coligativas de um sistema do que os solutos não dissociáveis.
5. Solventes puros e solventes em solução apresentam as mesmas propriedades físico-químicas.

A sequência CORRETA, de cima para baixo, é:

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| a) F – V – V – V – V. | d) F – V – V – V – F. |
| b) F – V – F – F – F. | e) V – F – F – F – V. |
| c) V – F – V – F – V. | |

Resolução comentada

Passo 1 — a única conta que a questão exige

Propriedades coligativas dependem do **número de partículas** dissolvidas, não de sua identidade. Basta, portanto, comparar $i \times n$.

$$(A) \quad n(\text{NaCl}) = \frac{58,5 \text{ g}}{58,5 \text{ g mol}^{-1}} = 1,0 \text{ mol} \quad \text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \quad i = 2$$

$$(B) \quad n(\text{glicose}) = \frac{180 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} = 1,0 \text{ mol} \quad \text{não dissocia} \quad i = 1$$

Solução	mol de soluto	i	mol de partículas
(A) NaCl	1,0	2	2,0
(B) glicose	1,0	1	1,0

Os dois números foram escolhidos a dedo: 58,5 é exatamente a massa molar do NaCl e 180 a da glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Cada solução tem 1,0 mol de soluto — mas **A tem o dobro de partículas de B**.

Guardado isso, os cinco itens caem.

Afirmção 1 — FALSA

A ebulioscopia cresce com o número de partículas:

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

Com o dobro de partículas, **A** tem a maior elevação e, portanto, a **maior** temperatura de ebulição. A afirmação atribui esse posto a B — inverte a ordem. ✗

Afirmção 2 — VERDADEIRA

A criometria segue exatamente a mesma dependência:

$$\Delta T_f = K_f \cdot W \cdot i$$

Mais partículas $\Rightarrow$ maior abaixamento do ponto de congelamento. A solução A, com 2,0 mol de partículas, tem a maior redução criométrica. ✓

Afirmção 3 — FALSA

Ambos abaixam a pressão de vapor — é a **tonoscopia**, descrita pela lei de Raoult:

$$p = x_{\text{solvente}} \cdot p^0$$

Qualquer soluto não volátil reduz a fração molar do solvente e, com ela, a pressão de vapor. Aliás, a tonoscopia é a *causa* das outras duas: é porque a pressão de vapor cai que o líquido precisa de mais temperatura para ferver e menos para congelar. ✕

Afirmção 4 — FALSA

Exatamente o oposto. Sais **dissociam-se**, multiplicando o número de partículas por *i*, e por isso alteram *mais* as propriedades coligativas que solutos moleculares de mesma quantidade de matéria.

É a própria comparação desta questão: mesmo 1,0 mol dos dois, o NaCl produz o dobro do efeito da glicose. ✕

Afirmção 5 — FALSA

Se fosse verdadeira, o capítulo inteiro de propriedades coligativas não existiria. Solvente puro e solvente em solução diferem em pressão de vapor, temperatura de ebulição, temperatura de congelamento e pressão osmótica. ✕

Sequência: F – V – F – F – F.

Resposta

F – V – F – F – F ⇒ Alternativa (b)

Um detalhe que a questão evita de propósito

O enunciado diz “cada uma com 1,0 L de *água*” — e não “1,0 L de solução”. A diferença importa: propriedades coligativas dependem da **molalidade** *W* (mol de soluto por kg de *solvente*), não da molaridade.

Ao fixar o volume de água, o enunciado fixa a massa de solvente ($\approx 1,0$ kg) e torna *W* imediatamente calculável, sem precisar corrigir pelo volume ocupado pelo soluto. É uma redação cuidadosa: se dissesse “1,0 L de solução”, a comparação exigiria conhecer as densidades das duas soluções.

Questão 4

Durante a operação de um laboratório de controle ambiental, técnicos precisam preparar soluções aquosas que não sofram variações de pH, pois serão usadas para calibrar sensores de condutividade. Em uma das etapas, é necessário escolher uma substância inorgânica que se dissolva em água sem alterar significativamente o pH, de modo que a solução permaneça **neutra**.

Considerando o comportamento das substâncias em solução, qual das opções a seguir representa uma substância adequada para essa finalidade?

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| a) Sulfato de sódio | d) Carbonato de sódio |
| b) Óxido de sódio | e) Ácido nítrico |
| c) Hidróxido de lítio | |

Resolução comentada

O critério: de onde vem cada íon

Um sal produz solução neutra quando **ambos** os seus íons derivam de eletrólitos fortes — pois então nenhum deles hidrolisa de forma apreciável. A regra prática:

Cátion vem de	Ânion vem de	pH da solução
base forte	ácido forte	neutro
base forte	ácido fraco	básico
base fraca	ácido forte	ácido

(a) Sulfato de sódio — correta



O cátion Na^+ é o ácido conjugado do NaOH , base forte. Ácido conjugado de base forte é *desprezivelmente* ácido — o Na^+ não hidrolisa.

O ânion SO_4^{2-} é a base conjugada do HSO_4^- , que é um ácido razoavelmente forte ($K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$). Sua basicidade é, portanto, mínima:

$$K_b(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,2 \times 10^{-2}} = 8,3 \times 10^{-13}$$

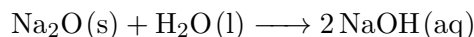
Um K_b da ordem de 10^{-13} é praticamente nulo. Para uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C} = \sqrt{(8,3 \times 10^{-13})(0,1)} = 2,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} \approx 7,5$$

Ou seja: mesmo na estimativa mais desfavorável, o desvio da neutralidade é de meia unidade — e na prática ainda menor, porque nesse regime a autoionização da água domina. ✓

Por que as demais falham

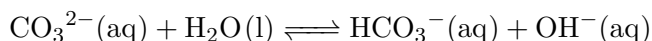
- **(b) Óxido de sódio.** Na_2O é um óxido básico; não apenas se dissolve, ele *reage* com a água:



O produto é hidróxido de sódio — base forte. A solução fica fortemente alcalina. É o pior candidato da lista.

- **(c) Hidróxido de lítio.** Base forte por definição ($\text{LiOH} \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{OH}^-$, dissociação essencialmente completa). Solução fortemente alcalina.
- **(d) Carbonato de sódio.** O cátion é inofensivo, mas o CO_3^{2-} é a base conjugada do HCO_3^- , um ácido *muito* fraco ($K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$):

$$K_b(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,7 \times 10^{-11}} = 2,1 \times 10^{-4}$$



Esse K_b é **oito ordens de grandeza maior** que o do sulfato. Uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 tem $\text{pH} \approx 11,7$ — é a barrilha, usada justamente como alcalinizante.

- (e) **Ácido nítrico.** Ácido forte, ionização completa. Solução fortemente ácida.

Esta é a comparação que a questão realmente cobra:

$$\underbrace{K_b(\text{SO}_4^{2-}) = 8,3 \times 10^{-13}}_{\text{irrelevante}} \quad \text{contra} \quad \underbrace{K_b(\text{CO}_3^{2-}) = 2,1 \times 10^{-4}}_{\text{decisivo}}$$

Ambos são “sais de sódio de um oxianion”. O que os separa é a força do ácido de origem.

Resposta

Alternativa (a) — sulfato de sódio, Na_2SO_4

Por que a aplicação importa: calibrar condutivímetro

O enunciado não escolheu o contexto por acaso. Um padrão de condutividade precisa de duas propriedades simultâneas: **conduzir bem** (logo, ser um eletrólito forte e bem dissociado) e **não deslocar o pH** (para não introduzir H_3O^+ e OH^- , que são os íons de *maior* condutividade molar de todos, por causa do mecanismo de Grotthuss).

Um erro de pH contaminaria a leitura duas vezes: pela condutividade extra dos próprios íons e pela corrosão do eletrodo. Daí a exigência de um sal neutro.

Na prática metrológica o padrão consagrado é o KCl — cátion de base forte, ânion de ácido forte, neutro e tabelado com precisão. O Na_2SO_4 é o análogo disponível nesta lista.

Questão 5

Uma determinada substância A se interconverte em B, em primeira ordem, de modo que, passados 1000 s, a concentração de A se reduz à metade, gerando B em uma concentração $[\text{B}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Diante disso, avalie as seguintes afirmações, assinalando-as com **V**, se forem verdadeiras, e com **F**, se forem falsas.

1. A lei empírica de velocidade para essa transformação é dada por $v_{\text{dir}} = k_{\text{dir}}[\text{A}]$.
2. A velocidade empírica da reação é $6,93 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
3. A constante de velocidade da reação é $693 \mu\text{Hz}$.
4. A constante de velocidade dessa reação independe da temperatura.
5. A concentração inicial de A é $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A sequência CORRETA, de cima para baixo, é:

- a) F – F – F – V – V.
 b) V – V – F – F – F.
 c) V – V – V – F – F.

- d) F – V – F – V – F.
 e) V – F – F – F – V.

Resolução comentada

Passo 1 — extrair $[A]_0$ do enunciado

Este é o ponto de entrada, e quem o erra derruba dois itens de uma vez.

A estequiometria é 1:1 ($A \rightarrow B$), então cada mol de A consumido gera um mol de B. Em $t = 1000$ s:

$$[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0 \quad (\text{"se reduz à metade"})$$

$$[B]_t = [A]_0 - [A]_t = \frac{1}{2}[A]_0 = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [A]_0 = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$$

E, como 1000 s é o tempo para cair à metade, esse é justamente a **meia-vida**: $t_{1/2} = 1000$ s.

Passo 2 — a constante de velocidade

Para primeira ordem, a meia-vida independe da concentração:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{1000 \text{ s}} = 6,93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Afirmção 1 — VERDADEIRA

"Primeira ordem" significa, por definição, que a velocidade é proporcional à primeira potência da concentração do reagente:

$$v_{dir} = k_{dir}[A]^1$$

✓

Afirmção 2 — VERDADEIRA

Aplicando a lei de velocidade no instante inicial, com $[A]_0 = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ obtido no Passo 1:

$$v_0 = k[A]_0 = (6,93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(1,0 \text{ mol L}^{-1}) = 6,93 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

✓

Repare na coincidência numérica que o enunciado montou: como $[A]_0$ vale exatamente $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a velocidade inicial tem o *mesmo valor numérico* de k — mudando apenas a unidade. Quem não calculou $[A]_0$ pode achar que a afirmação confunde v com k ; não confunde.

Afirmção 3 — VERDADEIRA

Pura conversão de unidade. Como o hertz é definido como s^{-1} :

$$k = 6,93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 693 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} = 693 \text{ } \mu\text{Hz}$$

✓

Afirmção 4 — FALSA

A dependência de k com a temperatura é a equação de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \text{ou} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

É precisamente por isso que k é chamada de constante *a uma dada temperatura* — o que não depende da temperatura é a *ordem* da reação, não a constante. ✗

Afirmção 5 — FALSA

Pelo Passo 1, $[A]_0 = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O valor $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ é o que *sobra* de A em $t = 1000 \text{ s}$ — e também, por coincidência da estequiometria 1:1, o que se *formou* de B. A afirmação toma um desses valores pelo inicial. ✗

Sequência: V – V – V – F – F.

Resposta

V – V – V – F – F $\Rightarrow$ Alternativa (c)

A unidade de k entrega a ordem da reação

Um reflexo que vale treinar: a unidade da constante de velocidade determina univocamente a ordem global da reação. Como v tem sempre unidade $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $v = k C^n$:

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

Ordem	Unidade de k	Meia-vida
0	$\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$t_{1/2} = C_0/2k$ (depende de C_0)
1	s^{-1}	$t_{1/2} = \ln 2/k$ (<i>não</i> depende)
2	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$t_{1/2} = 1/kC_0$ (depende de C_0)

A primeira ordem é a única em que a meia-vida é uma constante da reação — e é por isso que ela é a linguagem natural da radioatividade, da farmacocinética e da datação por carbono-14.

Questão 6

Durante uma investigação sobre a estrutura da matéria, uma pesquisadora obteve quatro evidências experimentais independentes, cada uma proveniente de um experimento distinto.

Experimento 1: Um feixe de partículas α atravessa uma fina lâmina metálica, e apenas uma pequena fração sofre desvios superiores a 90° .

Experimento 2: Um metal, quando iluminado por radiação de frequência suficientemente elevada, emite elétrons instantaneamente.

Experimento 3: Um feixe de elétrons produz um padrão de difração ao atravessar um cristal.

Experimento 4: O espectro de emissão do hidrogênio consiste em linhas discretas e não em um contínuo de frequências.

Considerando exclusivamente as conclusões que podem ser extraídas dessas evidências, é possível inferir que os experimentos:

- a) 2 e 3 fornecem evidências complementares de que a radiação eletromagnética e a matéria não podem ser descritas exclusivamente pelos modelos clássicos de onda ou de partícula.

- b) 1 e 3 demonstram que elétrons e partículas α possuem natureza exclusivamente ondulatória.
- c) 2 e 4 demonstram que a energia associada aos elétrons em um átomo pode variar continuamente.
- d) 1 e 4 são suficientes para concluir que os elétrons possuem comportamento dual onda-partícula.
- e) 1, 2, 3 e 4 demonstram que a posição e a velocidade de uma partícula podem ser determinadas simultaneamente com precisão arbitrária.

Resolução comentada

Passo 1 — etiquetar cada experimento com o que ele realmente prova

A questão é de *epistemologia experimental*: não basta reconhecer o experimento, é preciso saber exatamente qual conclusão ele autoriza — e qual não autoriza.

#	Experimento	O que prova
1	Espalhamento de α (Rutherford, 1911)	O átomo é majoritariamente vazio, com a carga positiva e quase toda a massa concentradas em um núcleo minúsculo. Nada diz sobre ondas.
2	Efeito fotoelétrico (Einstein, 1905)	A radiação eletromagnética é quantizada em fótons : a energia chega em pacotes $h\nu$, não espalhada continuamente pela frente de onda. Prova caráter <i>corpuscular</i> da luz.
3	Difração de elétrons (Davisson–Germer, 1927)	Elétrons produzem interferência — comportamento ondulatório da matéria , confirmando $\lambda = h/p$ de de Broglie.
4	Espectro de linhas do H	A energia do elétron no átomo é quantizada : só certos níveis são permitidos. Não é, por si só, evidência de dualidade.

Passo 2 — o par que se completa

Note a simetria entre os experimentos 2 e 3, que é o coração da questão:

Experimento 2: a luz (onda clássica) comporta-se como **partícula**

Experimento 3: o elétron (partícula clássica) comporta-se como **onda**

São as duas metades do mesmo enunciado, aplicadas a objetos opostos. Juntos, demolem a dicotomia clássica dos dois lados: nem a radiação eletromagnética nem a matéria podem ser descritas *exclusivamente* por um dos dois modelos. É exatamente o que diz a alternativa (a).

✓

Por que as demais falham

- (b) Dois erros. O Experimento 1 evidencia comportamento *corpuscular* (as α ricocheteiam como projéteis em um alvo maciço), não ondulatório. E a palavra “**exclusivamente**” inverte a própria lição da mecânica quântica: o ponto não é substituir “partícula” por “onda”, é reconhecer que *nenhum* dos dois rótulos clássicos basta sozinho.
- (c) Diz o oposto do que as evidências mostram. O Experimento 4 prova que a energia é **discreta** — linhas espectrais separadas em vez de um contínuo — e o Experimento 2 prova que a energia da radiação vem em pacotes. Ambos apontam para quantização; a alternativa conclui continuidade.
- (d) Nenhum dos dois experimentos citados trata do elétron como onda. O Experimento 1 é sobre a estrutura nuclear e usa partículas α ; o Experimento 4 estabelece quantização de energia, que Bohr conseguiu descrever *sem* qualquer hipótese ondulatória, apenas postulando órbitas estáveis. Faltaria a difração — o Experimento 3. Não são “suficientes”.
- (e) Afirma a negação do **princípio da incerteza** de Heisenberg:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

E o faz apoiando-se justamente nos experimentos que o *sustentam*: é porque o elétron tem natureza ondulatória (Exp. 3) que ele não pode ter posição e momento simultaneamente definidos, já que um pacote de ondas localizado exige superpor muitos comprimentos de onda, isto é, muitos momentos.

Resposta

Alternativa (a)

A cronologia da ruptura

Os quatro experimentos, em ordem histórica, contam a construção da mecânica quântica:

1900–05	Planck, Einstein	Exp. 2 — a energia da radiação é quantizada
1911	Rutherford	Exp. 1 — existe o núcleo
1913	Bohr	Exp. 4 — os níveis eletrônicos são quantizados
1924–27	de Broglie, Davisson–Germer	Exp. 3 — a matéria também é onda

Repare que o Experimento 3 é o *último* da série e o mais radical: até 1924, a quantização podia ser vista como uma esquisitice da luz e dos átomos. Quando o elétron difrata, a dualidade deixa de ser exceção e passa a ser regra geral da natureza — e é justamente esse fecho que a alternativa (a) captura ao emparelhar 2 com 3.

Questão 7

A prednisolona é um fármaco do grupo dos anti-inflamatórios esteroidais. Sua fórmula molecular é $C_{21}H_{28}O_5$. Há disponível um frasco com 80 mL desse medicamento, constituído por uma solução na concentração de $18,02 \text{ g L}^{-1}$. Para ser administrada a um paciente, a

solução precisa ser diluída e, para isso, foram adicionados 40,00 mL de água. Considerando que os volumes são aditivos, a concentração em quantidade de substância (mol L^{-1}) da solução, após a diluição, é de:

- a) 0,01 b) 0,02 c) 0,03 d) 0,04 e) 0,05

Resolução comentada

Passo 1 — massa molar da prednisolona

$$\begin{aligned} M(\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5) &= 21(12,011) + 28(1,008) + 5(15,999) \\ &= 252,23 + 28,22 + 80,00 \\ &= 360,45 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

Passo 2 — quantidade de matéria no frasco

A diluição **não altera** a quantidade de matéria do soluto — só o volume. Então calculamos n uma única vez, antes da diluição:

$$\begin{aligned} m &= C \cdot V = (18,02 \text{ g L}^{-1})(0,08000 \text{ L}) = 1,4416 \text{ g} \\ n &= \frac{m}{M} = \frac{1,4416 \text{ g}}{360,45 \text{ g mol}^{-1}} = 4,000 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

O valor sai redondo — sinal de que os números do enunciado foram escolhidos para fechar exatamente em 4,00 mmol.

Passo 3 — volume final

$$V_{\text{final}} = 80,00 + 40,00 = 120,00 \text{ mL} = 0,12000 \text{ L}$$

Passo 4 — concentração após a diluição

$$C_{\text{final}} = \frac{n}{V_{\text{final}}} = \frac{4,000 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,12000 \text{ L}} = 3,333 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{final}} \approx 0,03 \text{ mol L}^{-1}$$

Caminho alternativo, em uma linha

Vale conhecer o atalho. A concentração *em massa* depois da diluição sai direto de $C_1 V_1 = C_2 V_2$:

$$C_2 = \frac{(18,02)(80,00)}{120,00} = 12,01 \text{ g L}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \frac{12,01}{360,45} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Mesma resposta, sem passar por gramas absolutos. Repare que 18,02 diluído a dois terços dá exatamente 12,01 — o enunciado é generoso com quem percebe que $V_2/V_1 = 3/2$.

A distratora perigosa

As alternativas formam uma escala simples de 0,01 a 0,05, e apenas duas correspondem a erros de procedimento identificáveis:

	Valor	Erro correspondente
(e)	0,05	Esqueceu de diluir: usou $V = 80 \text{ mL}$ ($4,00 \text{ mmol} / 0,080 \text{ L} = 0,050$).
(d)	0,04	Usou $V = 100 \text{ mL}$ ($4,00 \text{ mmol} / 0,100 \text{ L} = 0,040$).

A alternativa (e) é a mais perigosa da questão: é a resposta de quem faz toda a química corretamente — massa molar, quantidade de matéria, conversão de unidades — e ignora a única frase operacional do enunciado, a adição dos 40,00 mL de água.

Vale notar que 0,05 é exatamente a concentração *antes* da diluição:

$$\frac{18,02 \text{ g L}^{-1}}{360,45 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$$

o que confirma que a distratora foi construída para capturar precisamente esse esquecimento.

Resposta

$$C = 0,03 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{Alternativa (c)}$$

Questão 8

Reações metabólicas ocorrem em um ambiente de pH regulado (tamponado), o que é vital para evitar alterações drásticas e impedir o colapso do nosso organismo. Contudo, um fluido biológico essencial para a nossa sobrevivência foge a essa regra. Essa exceção é o(a)

- a) bile.
- b) linfa.
- c) líquido pleural.
- d) sangue.
- e) suco gástrico.

Resolução comentada**O critério**

A questão pede o fluido que *não* é tamponado em torno da neutralidade — aquele cujo pH é deliberadamente extremo, porque a sua **função** exige isso.

Fluido	pH	Sistema tamponante / função
Sangue	7,35–7,45	Bicarbonato ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$), fosfato e proteínas. O tampão mais rigidamente controlado do corpo.
Linha	$\approx 7,4$	Ultrafiltrado do plasma; herda seus tampões.
Líquido pleural	7,60–7,64	Também derivado do plasma, ligeiramente mais alcalino.
Bile	7,5–8,5	Alcalinizada por HCO_3^- ; neutraliza o quimo ácido no duodeno.
Suco gástrico	1,0–2,0	Sem tampão. É HCl livre, secretado pelas células parietais.

Por que o estômago não pode ser tamponado

Um tampão existe para *resistir* a variações de pH. O suco gástrico precisa do oposto: manter o pH tão baixo quanto possível, e voltar rapidamente a ele depois de cada refeição.

A acidez extrema tem três funções, todas incompatíveis com tamponamento:

- **Ativar o pepsinogênio.** O zimogênio inativo só se converte em **pepsina** abaixo de $\text{pH} \approx 5$, e a pepsina tem atividade máxima em $\text{pH} \approx 2$. É a única protease humana que funciona nessa faixa.
- **Desnaturar proteínas da dieta**, expondo as ligações peptídicas ao ataque enzimático.
- **Barreira antimicrobiana**, esterilizando boa parte do que é ingerido.

Se houvesse tampão, o pH subiria e as três funções falhariam.

Como o estômago sobrevive a si mesmo

A proteção não vem de tampão *no lúmen*, e sim de uma **barreira física**: a camada de muco e bicarbonato secretada pelas células epiteliais superficiais. Dentro dessa camada de gel, junto à mucosa, o pH é ≈ 7 ; a poucos micrômetros dali, no lúmen, é ≈ 2 . É um gradiente de cinco unidades de pH em uma distância microscópica.

O rompimento dessa barreira — por *Helicobacter pylori* ou por anti-inflamatórios não esteroidais, que inibem as prostaglandinas responsáveis pela secreção de muco — é o mecanismo clássico da úlcera péptica.

Resposta

Alternativa (e) — suco gástrico

Questão 9

Em 1986, a cidade de Pripyat (vizinha de Chernobyl) foi palco do maior acidente nuclear da história. Relatórios oficiais dão conta de que cerca de 27 kg do isótopo 137 do césio (Cs-137) foram envolvidos no acidente. No ano seguinte, em Goiânia, 19 g de Cs-137 foram suficientes para gerar pânico e provocar mortes. Passados 24 anos desde o incidente em Goiânia, um tsunami causou o superaquecimento e a vaporização de cerca de 4,7 kg de Cs-137 , colocando

Fukushima como o segundo maior acidente nuclear da história. O decaimento radioativo do Cs-137 pode ser representado pelas equações nucleares:



O tempo de meia-vida do Cs-137 é de aproximadamente 30 anos, enquanto o do bário nuclearmente excitado (metabário, ${}^{137m}_{56}\text{Ba}$) é de aproximadamente 2,55 minutos. A massa molar do Cs-137 é $136,91 \text{ g mol}^{-1}$.

Diante dos dados apresentados, avalie as seguintes afirmações sobre estes sistemas radioativos, assinalando-as com **V**, se forem verdadeiras, e com **F**, se forem falsas:

1. Se em 1986 toda a massa de 27 kg do Cs-137 fosse distribuída no ambiente de Pripyat, em 2026 espera-se observar cerca de 13,5 kg de ${}^{137m}_{56}\text{Ba}$.
2. Cerca de 197,22 mol de Cs-137 ainda estão presentes em Pripyat.
3. Passados trinta anos, não há mais Cs-137 em Pripyat, ao contrário do observado em Fukushima.
4. Para a quantidade de Cs-137 envolvida no acidente radiológico de Goiânia, é esperado que todo o material tenha sofrido decaimento.
5. Em todos os casos, as quantidades de Cs-137 já sofreram degradação total.

A sequência CORRETA, de cima para baixo, é:

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| a) F – V – V – F – V. | d) V – V – V – V – V. |
| b) V – V – F – V – F. | e) F – F – F – F – F. |
| c) F – F – F – V – V. | |

Resolução comentada

Passo 1 — a única conta necessária

Todas as afirmações se decidem com a lei do decaimento exponencial:

$$m(t) = m_0 \left(\frac{1}{2} \right)^{t/t_{1/2}}$$

De 1986 a 2026 passaram-se 40 anos, com $t_{1/2} = 30$ anos:

$$n = \frac{40}{30} = 1,333 \text{ meias-vidas} \quad \implies \quad \left(\frac{1}{2} \right)^{1,333} = 0,3969$$

$$m_{2026} = 27 \text{ kg} \times 0,3969 = \mathbf{10,7 \text{ kg de Cs-137}}$$

Guardemos também a quantidade de matéria inicial, que será cobrada:

$$n_0 = \frac{27\,000 \text{ g}}{136,91 \text{ g mol}^{-1}} = 197,21 \text{ mol}$$

Afirmção 1 — FALSA

Há **dois** erros independentes, e qualquer um deles já a derruba.

Erro na aritmética. 13,5 kg é exatamente metade de 27 kg, ou seja, o que restaria após **uma** meia-vida — em 2016, não em 2026. Passados 40 anos, decaíram $27 - 10,7 = 16,3 \text{ kg}$.

Erro conceitual, mais grave. A afirmação fala em acumular ^{137m}Ba — o **metabário**, cuja meia-vida é de 2,55 *minutos*. Um núcleo com meia-vida de minutos não se acumula ao longo de décadas: ele emite o fóton γ e vira ^{137}Ba estável quase no mesmo instante em que é formado.

O que se estabelece é um **equilíbrio radioativo secular**, em que a quantidade instantânea do intermediário é fixada pela razão das meias-vidas:

$$\frac{N(^{137m}\text{Ba})}{N(^{137}\text{Cs})} = \frac{t_{1/2}(^{137m}\text{Ba})}{t_{1/2}(^{137}\text{Cs})} = \frac{2,55 \text{ min}}{30 \text{ anos}} = \frac{2,55}{1,577 \times 10^7} \approx 1,6 \times 10^{-7}$$

Sobre 10,7 kg de cézio, isso dá menos de 2 **miligramas** de metabário presentes a qualquer momento — e não 13,5 kg. O produto acumulado é o ^{137}Ba *estável*. ✗

| Afirmação 2 — FALSA

O número 197,22 mol é precisamente a quantidade **inicial**, calculada no Passo 1. Afirmar que ela “ainda está presente” é dizer que nada decaiu em 40 anos.

O valor correto:

$$n_{2026} = \frac{10\,716 \text{ g}}{136,91 \text{ g mol}^{-1}} = 78,3 \text{ mol}$$

que é $197,21 \times 0,3969$, como tinha de ser. ✗

| Afirmação 3 — FALSA

Esta é a confusão mais comum sobre meia-vida. Passados trinta anos — isto é, *uma* meia-vida — resta exatamente **metade** do material: 13,5 kg. Meia-vida é o tempo para cair pela metade, não o tempo até desaparecer.

O decaimento é exponencial e, como tal, **nunca** atinge zero em tempo finito. ✗

| Afirmação 4 — FALSA

Goiânia foi em 1987; até 2026 são 39 anos, ou 1,3 meia-vida:

$$m = 19 \text{ g} \times \left(\frac{1}{2}\right)^{39/30} = 19 \times 0,4061 = 7,7 \text{ g}$$

Ainda restam mais de 40 % da massa original. A massa *pequena* não acelera o decaimento — a fração remanescente depende só do tempo decorrido, não da quantidade inicial. ✗

| Afirmação 5 — FALSA

Generaliza o erro das afirmações 3 e 4. Consolidando os três casos em 2026:

Evento	Ano	m_0	Anos	Meias-vidas	m_{2026}
Chernobyl	1986	27 kg	40	1,33	10,7 kg
Goiânia	1987	19 g	39	1,30	7,7 g
Fukushima	2011	4,7 kg	15	0,50	3,3 kg

Em nenhum deles houve “degradação total”. ✗

Sequência: F – F – F – F – F.

Resposta

F – F – F – F – F $\Rightarrow$ Alternativa (e)

Por que o Cs-137 é o radionuclídeo que mais preocupa

Três propriedades se combinam da pior maneira possível.

Meia-vida na faixa crítica. Trinta anos é longo o bastante para contaminar o ambiente por gerações, e curto o bastante para que a atividade específica seja alta. Um radionuclídeo de meia-vida muito longa é pouco ativo; um de meia-vida muito curta desaparece antes de causar dano difuso. O Cs-137 está no pior ponto intermediário.

Química de metal alcalino. O céσιο segue o potássio no grupo 1. O organismo não distingue bem os dois: o Cs-137 é absorvido pelo trato digestório e distribuído pelo *músculo*, o tecido mais abundante do corpo. O antídoto — o azul da Prússia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ — funciona exatamente por sequestrar Cs^+ no intestino, interrompendo a recirculação êntero-hepática.

O γ vem do bário, não do céσιο. O céσιο emite apenas β^- , de baixa penetração. É o ^{137m}Ba que emite o fóton γ de 662 keV — o mesmo que atravessa paredes e que, em Goiânia, permitiu a detecção da contaminação a distância. Sendo o metabário formado continuamente pelo céσιο, a fonte γ persiste enquanto houver céσιο.

Questão 10

No preparo de uma solução, foram utilizados 80 g de uma determinada substância para produzir 130 g de uma solução aquosa a uma temperatura de 50 °C. Essa solução **não pode conter sólidos em equilíbrio**.

Com base no diagrama de solubilidade apresentado na figura, quais substâncias seriam candidatas à preparação da solução desejada?

- a) NH_4NO_3 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ e NaOH
- b) NaI, NaBr e KCl
- c) Sacarose, NaOH e $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
- d) NH_4NO_3 , NaI e sacarose
- e) NaBr, KCl e $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$

Resolução comentada

| Passo 1 — traduzir o enunciado para a unidade do gráfico

O eixo vertical do diagrama está em **gramas de soluto por 100 g de água** — e não por 100 g de solução. É preciso, portanto, separar as duas massas.

$$m(\text{solução}) = 130 \text{ g}$$

$$m(\text{soluto}) = 80 \text{ g}$$

$$m(\text{água}) = 130 - 80 = 50 \text{ g}$$

Passo 2 — converter para a base de 100 g de água

$$\frac{80 \text{ g de soluto}}{50 \text{ g de H}_2\text{O}} = \frac{160 \text{ g de soluto}}{100 \text{ g de H}_2\text{O}}$$

Coeficiente de solubilidade exigido a 50 °C : $S \geq 160$

A condição “não pode conter sólidos em equilíbrio” significa que a solução tem de ser **insaturada ou, no limite, exatamente saturada** — todo o soluto dissolvido, nada de corpo de fundo. Logo o coeficiente de solubilidade da substância a 50 °C precisa ser *no mínimo* 160.

Passo 3 — ler o gráfico a 50 °C

Traçando a vertical em 50 °C e a horizontal em $S = 160$:

Substância	S a 50 °C	Serve?
NH_4NO_3	≈ 350	Sim
Sacarose	≈ 255	Sim
NaI	≈ 245	Sim
NaOH	≈ 145	Não
NaBr	≈ 118	Não
KCl	≈ 42	Não
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	< 5	Não

Três substâncias ultrapassam a linha dos 160: **nitrato de amônio, sacarose e iodeto de sódio**.

Onde está a armadilha

No NaOH. Sua curva passa a 50 °C em torno de 145 — abaixo da linha exigida, mas *por pouco*. Quem estimar a olho, sem traçar a horizontal em 160, tende a incluí-lo e cair na alternativa (a) ou (c).

Essa é toda a discriminação da questão: a linha de corte foi posicionada deliberadamente entre o NaI (≈ 245) e o NaOH (≈ 145), na única lacuna larga do gráfico naquela temperatura.

Conferindo as demais alternativas

- (a) Inclui $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, cuja solubilidade é praticamente nula — e *decrecente* com a temperatura. Descartada de imediato.
- (b) NaBr e KCl ficam muito abaixo de 160.
- (c) Acerta a sacarose, mas erra nos outros dois.
- (e) As três substâncias menos solúveis da lista.

Resposta

Alternativa (d) — NH_4NO_3 , NaI e sacarose

O sulfato de cério e a solubilidade que cai com a temperatura

Entre as sete curvas, a do $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ é a única com inclinação **negativa**: dissolve-se *menos* a quente. O sinal da inclinação é dado pela entalpia de dissolução, via van't Hoff:

$$\frac{d(\ln K_{ps})}{dT} = \frac{\Delta_{sol}H^\ominus}{RT^2}$$

Para a esmagadora maioria dos sais, $\Delta_{sol}H > 0$ (endotérmica) e a solubilidade cresce com T — é o que o princípio de Le Chatelier prevê ao tratar o calor como reagente.

No sulfato de cério, $\Delta_{sol}H < 0$: a energia de hidratação do Ce^{3+} , íon pequeno e de carga +3, é tão grande que supera a energia reticular, tornando a dissolução exotérmica. Aquecer desloca o equilíbrio no sentido de precipitar. Os sulfatos de cálcio e de lítio e o $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ formam o pequeno clube dos sais de solubilidade retrógrada.

Questão 11

Conhecer os diferentes modelos propostos para o átomo é essencial, pois cada um revela, à sua maneira, como a ciência evolui ao explicar a estrutura da matéria. Leia cada uma das afirmativas a seguir e assinale-as com **V**, se forem verdadeiras, e com **F**, se forem falsas.

1. O experimento conduzido por Robert Andrews Millikan permitiu determinar diretamente a carga e a massa do elétron.
2. No modelo proposto por Niels Bohr, o elétron do átomo de hidrogênio pode ocupar **orbitais** estacionários com energia quantizada.
3. Conforme estabelecido por Joseph John Thomson, o átomo possui cargas positivas e negativas, o que permite explicar a condutividade dos metais.
4. A reação de formação de dióxido de carbono a partir das respectivas substâncias elementares pode ser entendida com base no modelo atômico de Dalton.
5. Segundo Rutherford, poucas partículas alfa foram fortemente desviadas do seu trajeto devido à repulsão exercida pelo núcleo dos átomos que compõem as folhas metálicas testadas.

A sequência CORRETA é:

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

Resolução comentada

Afirmativa 1 — FALSA

O experimento da gota de óleo (1909) mediu **apenas a carga** elementar. Millikan equilibrou o peso de gotículas carregadas contra um campo elétrico e observou que todas as cargas eram múltiplos inteiros de

$$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

A **massa** não foi medida diretamente. Ela veio da combinação com o resultado anterior de **Thomson** (1897), que determinara a razão carga/massa em tubos de raios catódicos:

$$\frac{e}{m} = 1,759 \times 10^{11} \text{ C kg}^{-1} \quad \Rightarrow \quad m = \frac{e}{(e/m)} = \frac{1,602 \times 10^{-19}}{1,759 \times 10^{11}} = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

A palavra que torna a afirmativa falsa é “**diretamente**”: a massa é obtida *indiretamente*, e só porque um segundo experimento, de outro autor, já existia. ✕

■ Afirmativa 2 — FALSA

Aqui a armadilha é de uma única palavra: **orbitais**.

Órbita (Bohr, 1913)	Trajétoria circular <i>definida</i> , de raio fixo $r_n = n^2 a_0$. O elétron é uma partícula com posição e velocidade simultaneamente conhecidas.
Orbital (Schrödinger, 1926)	Região do espaço descrita por uma função de onda ψ , cujo quadrado $ \psi ^2$ dá a <i>densidade de probabilidade</i> . Não há trajetória.

Bohr propôs **órbitas** estacionárias, não orbitais. A quantização da energia está certa na afirmativa; o termo, não. E a distinção não é preciosismo: o conceito de orbital só é possível *depois* do princípio da incerteza, que proíbe a trajetória definida do modelo de Bohr. ✕

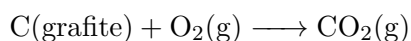
■ Afirmativa 3 — VERDADEIRA

O modelo do “pudim de passas” (1904) descreve o átomo como uma esfera de carga positiva difusa com elétrons imersos nela. Duas consequências corretas:

- o átomo, embora neutro, possui cargas de **ambos** os sinais em sua constituição — a primeira vez que o átomo deixa de ser indivisível;
- os elétrons, sendo partículas móveis e destacáveis (Thomson já os havia arrancado nos raios catódicos), fornecem os portadores de carga que explicam a **condutividade elétrica dos metais**.

✓

■ Afirmativa 4 — VERDADEIRA



Os postulados de Dalton (1808) bastam para dar conta dessa reação:

- substâncias elementares são formadas por átomos de um só tipo;
- compostos resultam da união de átomos em **proporções fixas de números inteiros** — aqui 1:2 entre C e O;
- na reação os átomos apenas se rearranjam, sem se criar ou destruir — o que dá a conservação da massa.

Não é preciso invocar elétrons, núcleo ou orbitais: a **estequiometria** é um fenômeno de nível daltoniano. ✓

■ Afirmativa 5 — VERDADEIRA

Descreve com exatidão o experimento da folha de ouro (1911) e sua interpretação:

- “**poucas**” — a fração de grandes desvios era da ordem de 1 em 20 000, o que revelou que o núcleo é minúsculo comparado ao átomo;
- “**repulsão**” — as partículas α têm carga $+2$ e o núcleo é positivo; a interação é coulômbica repulsiva;
- “**núcleo**” — só uma concentração de carga e massa em volume muito pequeno produz desvios superiores a 90° , impossíveis no modelo difuso de Thomson.

✓

Sequência: F, F, V, V, V.

Resposta

F, F, V, V, V $\Rightarrow$ Alternativa (b)

Duas afirmativas falsas, dois tipos de erro

Vale separar o que aconteceu em cada uma, porque são armadilhas de naturezas diferentes.

Na afirmativa 1, o erro é de **atribuição experimental**: o fato está correto (conhecemos a massa do elétron), mas o crédito e o método estão errados.

Na afirmativa 2, o erro é de **vocabulário técnico**: a física descrita está correta (energia quantizada, estados estacionários), mas o termo empregado pertence a um modelo posterior e incompatível.

Provas de olimpíada exploram muito esse segundo tipo, e ele é traiçoeiro justamente porque a frase “soa” certa.

Questão 12

A Termodinâmica explica muitos fenômenos físicos e químicos por meio de seu conceito central: a energia. Sobre este tema, analise as afirmativas a seguir.

- I. A entropia estatística (S) pode ser calculada pela fórmula de Boltzmann, $S = k \ln W$, em que k é a constante de Boltzmann, relacionada à constante dos gases pela expressão $R = kN_A$, e W é o número de microestados que as partículas constituintes de uma amostra podem assumir com a mesma energia total.
- II. O aumento de entalpia de uma substância quando a temperatura cresce depende de sua capacidade calorífica sob pressão constante, e pode ser determinado pela lei de Kirchhoff segundo a equação integrada $\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + (T_2 - T_1)\Delta C_p$, considerando ΔC_p praticamente constante.
- III. Segundo a lei de Hess, a variação de entalpia de uma reação é igual à soma das variações de entalpia das etapas em que a reação pode ser decomposta, **não se aplicando** às reações intermediárias ou à reação global que não possam ser realizadas na prática.
- IV. O teorema da equipartição indica que a energia interna molar de um gás monoatômico ideal na temperatura T é $U_m = \frac{3}{2}RT$, e que a variação na energia interna molar quando a temperatura se altera em ΔT é $\Delta U_m = \frac{3}{2}R\Delta T$.
- V. Substâncias elementares em seu estado padrão e forma alotrópica mais estável, como

$\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{C}(\text{grafite})$, têm entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^\circ$) igual a zero, enquanto a energia livre padrão de formação ($\Delta_f G^\circ$) **pode ou não** ser igual a zero.

São VERDADEIRAS somente as afirmativas

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

Resolução comentada

Afirmativa I — VERDADEIRA

Os três componentes estão corretos.

A fórmula. $S = k \ln W$ é a equação gravada na lápide de Boltzmann, em Viena. Ela conecta a grandeza macroscópica S à contagem microscópica W .

A relação entre constantes. A constante de Boltzmann é a constante dos gases *por partícula*:

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314}{6,022 \times 10^{23}} = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad \Longleftrightarrow \quad R = k N_A$$

A definição de W . É o número de microestados compatíveis com o mesmo macroestado — em particular, com a mesma energia total. Quanto mais maneiras de distribuir a energia, maior a entropia. ✓

Afirmativa II — VERDADEIRA

A base é $dH = C_p dT$ a pressão constante. Integrando entre T_1 e T_2 e supondo C_p constante no intervalo, obtém-se a **lei de Kirchhoff**:

$$\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \xrightarrow{\Delta C_p \text{ const.}} \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

A equação está escrita corretamente, a hipótese simplificadora está explicitada, e o nome está certo. ✓

Afirmativa III — FALSA

A primeira metade é a lei de Hess, e está certa. A **segunda metade inverte exatamente o valor da lei**.

A lei de Hess vale porque a entalpia é uma **função de estado**: ΔH depende apenas dos estados inicial e final, não do caminho — nem mesmo de o caminho ser *realizável*. É precisamente por isso que ela é útil.

Toda a Questão 16 desta mesma prova é um exemplo: a entalpia de formação do CaC_2 é obtida combinando cinco equações auxiliares justamente porque a reação $\text{Ca}(\text{s}) + 2 \text{C}(\text{grafite}) \longrightarrow \text{CaC}_2(\text{s})$ **não** pode ser conduzida diretamente em calorímetro. Se a restrição da afirmativa III fosse verdadeira, a Questão 16 seria insolúvel. ✗

Afirmativa IV — VERDADEIRA

O teorema da equipartição atribui $\frac{1}{2}RT$ por mol a cada grau de liberdade quadrático. Um gás monoatômico tem apenas os três graus translacionais (x, y, z) :

$$U_m = 3 \times \frac{1}{2}RT = \frac{3}{2}RT \quad \Longrightarrow \quad \Delta U_m = \frac{3}{2}R \Delta T$$

A segunda expressão segue da primeira por diferença, já que $\frac{3}{2}R$ é constante. Consistente também com $C_{V,m} = \frac{3}{2}R = 12,47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, valor experimentalmente confirmado para os gases nobres. ✓

Afirmativa V — FALSA

A primeira metade está correta: $\Delta_f H^\circ = 0$ para elementos no estado padrão e na forma alotrópica de referência.

A segunda metade é falsa. **A mesma convenção se aplica à energia de Gibbs**, e pelo mesmo motivo: $\Delta_f G^\circ$ é definido como a variação de energia de Gibbs na reação que forma a substância a partir de seus elementos nos estados de referência. Para o próprio elemento, essa “reação” é a identidade — não há transformação alguma:



Consultando qualquer tabela termodinâmica: $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 0$; $\Delta_f G^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0$; $\Delta_f G^\circ(\text{C, grafite}) = 0$. Sem exceção.

O “pode ou não” é o que torna a afirmativa falsa. ✕

Verdadeiras: I, II e IV.

Resposta

I, II e IV $\Rightarrow$ Alternativa (e)

Onde a entropia padrão *não* é zero — e por que isso confunde

A afirmativa V provavelmente foi construída sobre uma confusão real e comum, que vale desfazer. Para um elemento no estado padrão:

$$\Delta_f H^\circ = 0 \quad \Delta_f G^\circ = 0 \quad \text{mas} \quad S^\circ \neq 0$$

A diferença é que $\Delta_f H^\circ$ e $\Delta_f G^\circ$ são grandezas **relativas** — medem uma *variação* a partir de um referencial que nós escolhemos, e escolhemos o elemento. Já S° é uma grandeza **absoluta**, ancorada na Terceira Lei: a entropia só é zero para um cristal perfeito a 0 K. A 298 K, $S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Quem sabe que “a entropia do elemento não é zero” pode transferir a ressalva para o lugar errado e concluir, incorretamente, que $\Delta_f G^\circ$ também poderia não ser nulo — afinal $G = H - TS$. Mas o que entra em $\Delta_f G^\circ$ é o ΔS da reação de formação, que para o elemento é zero, porque nada acontece.

Questão 13

A estabilidade da dupla hélice do DNA depende da atuação simultânea de ligações intramoleculares e interações intermoleculares. Qual a natureza das ligações e das interações responsáveis pela estabilidade citada?

- | | |
|---|--------------------------------------|
| a) Covalentes e dipolo induzido. | d) Dipolo-dipolo e forças de London. |
| b) Covalentes e ligações metálicas. | e) Iônicas e ligações de hidrogênio. |
| c) Covalentes e ligações de hidrogênio. | |

Resolução comentada

| O enunciado já separa as duas perguntas

Ao dizer “ligações **intramoleculares** e interações **intermoleculares**”, o enunciado pede duas respostas distintas — e a alternativa correta precisa acertar as duas.

| Intramolecular — o esqueleto covalente

Cada fita de DNA é **uma única molécula**, um polímero mantido por ligações covalentes:

- ligações **fosfodiéster** unindo o carbono 3' de um açúcar ao carbono 5' do seguinte, através do grupo fosfato;
- ligações **N-glicosídicas** prendendo cada base nitrogenada ao carbono 1' da desoxirribose;
- as ligações covalentes internas dos próprios anéis de purina e pirimidina.

São elas que dão à molécula sua integridade química. Nenhuma outra opção de ligação intramolecular faz sentido aqui: o DNA não é um sal nem um metal.

| Intermolecular — o pareamento por ligações de hidrogênio

As **duas** fitas são moléculas separadas. O que as mantém unidas na dupla hélice são **ligações de hidrogênio** entre bases complementares, no padrão de Watson e Crick visível na figura do enunciado:

Par de bases	Nº de ligações de H	Sítios
Adenina ... Timina	2	N–H...O e N...H–N
Guanina ... Citosina	3	duas N–H...O e uma N...H–N

Os três requisitos da ligação de hidrogênio estão presentes: hidrogênio ligado a N ou O (doador), par isolado em N ou O (aceptor) e geometria que permite o alinhamento.

| Por que as demais falham

- (a) Dipolo induzido (forças de London) existe entre as bases empilhadas, mas não é o que *pareia* as fitas — e não explica a **especificidade** A–T e G–C.
- (b) Não há ligação metálica em biomoléculas: ela exige uma rede de cátions em mar de elétrons deslocalizados.
- (d) Erra a parte intramolecular. Dipolo-dipolo e London são *ambas* interações intermoleculares; a questão pede uma ligação intramolecular, que é covalente.
- (e) Acerta as ligações de hidrogênio, mas erra o esqueleto: as ligações do polímero são covalentes, não iônicas. (Os fosfatos são aniônicos e atraem contraíons Mg^{2+} e proteínas básicas, mas isso não constitui a ligação intramolecular do DNA.)

Resposta

Alternativa (c) — covalentes e ligações de hidrogênio

O que realmente segura a dupla hélice

A resposta da questão é a esperada e está correta. Mas a bioquímica moderna acrescenta uma nuance que vale conhecer.

Em termos **energéticos**, a maior contribuição para a estabilidade da hélice não vem das ligações de hidrogênio entre bases pareadas, e sim do **empilhamento de bases** (*base stacking*): as interações de London entre os anéis aromáticos superpostos, empilhados a 3,4 Å ao longo do eixo, somadas ao efeito hidrofóbico que os empurra para o interior, longe da água.

O motivo é sutil: ao separar as fitas, as ligações de hidrogênio entre bases não são simplesmente perdidas — são *trocadas* por ligações de hidrogênio com a água, que é um doador eceptor excelente. O saldo energético dessa troca é pequeno.

O papel das ligações de hidrogênio é, então, menos de *estabilidade* e mais de **especificidade**: é o padrão de doadores e aceptores que garante que A pareie só com T e G só com C. E é por isso que pares G–C, com três ligações, elevam a temperatura de desnaturação: sequências ricas em GC exigem mais calor para separar. O DNA de organismos termófilos é notoriamente rico em GC.

Questão 14

Os metais de transição ocupam a região central da Tabela Periódica e apresentam propriedades químicas e físicas que os diferenciam dos metais representativos. Com base nas propriedades dos metais de transição, assinale a alternativa que apresenta uma afirmação **INCORRETA**.

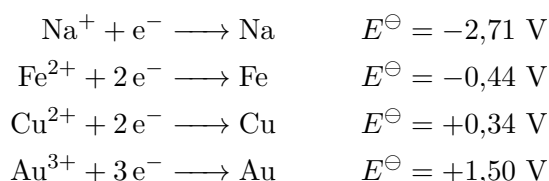
- Muitos metais de transição apresentam propriedades químicas semelhantes entre si, podendo formar ligas metálicas com elevada resistência mecânica e à corrosão.
- Os metais de transição dissolvem-se prontamente em água à temperatura ambiente, formando soluções fortemente alcalinas devido à formação de hidróxidos metálicos solúveis.
- Os elementos de transição podem apresentar diferentes estados de oxidação, característica relacionada à participação dos elétrons dos orbitais **d** nas ligações químicas.
- Diversas substâncias de metais de transição apresentam colorações intensas, sendo utilizadas na fabricação de pigmentos, vidros coloridos e fogos de artifício.
- Em um mesmo grupo de metais de transição, a reatividade química não segue uma tendência simples e uniforme ao longo do grupo, dependendo de fatores como a configuração eletrônica, a energia de ionização e o potencial de redução.

Resolução comentada

A alternativa (b) — INCORRETA

A afirmação descreve o comportamento dos **metais alcalinos**, e o atribui aos metais de transição. Ela erra em três pontos encadeados.

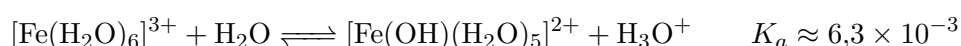
Primeiro: eles não se dissolvem prontamente em água. Comparando os potenciais de redução:



Sódio é oxidado violentamente pela água. Ferro reage apenas lentamente e na presença de O_2 (é a corrosão, não dissolução). Cobre, prata, platina e ouro têm potencial *positivo* — não são oxidados nem por ácidos não oxidantes, quanto mais por água neutra. É exatamente por isso que se chamam **metais nobres**, e por isso o ouro sobrevive milênios enterrado.

Segundo: os hidróxidos não são solúveis. $Fe(OH)_3$ ($K_{ps} \approx 10^{-39}$), $Cu(OH)_2$ ($\approx 10^{-20}$), $Cr(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ — todos precipitados. É justamente essa insolubilidade que sustenta a marcha analítica clássica de separação de cátions. Compare com $NaOH$ e KOH , que são dos sólidos mais solúveis que existem.

Terceiro: as soluções não são alcalinas — são ácidas. Quando um sal de metal de transição é dissolvido, o cátion pequeno e de carga alta polariza suas águas de hidratação a ponto de torná-las ácidas:



Esse K_a é comparável ao do ácido fosfórico. Uma solução de $FeCl_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tem $pH \approx 1,7$ — o oposto exato de “fortemente alcalina”.

Por que as demais estão corretas

- **(a) Correta.** A semelhança horizontal é a marca do bloco *d*: os elétrons diferenciais entram numa camada *interna*, blindando o efeito do aumento de *Z* e mantendo raios e eletronegatividades próximos. Daí a facilidade de formar soluções sólidas substitucionais — os aços inoxidáveis ($Fe-Cr-Ni$) e as superligas de turbina.
- **(c) Correta.** As energias dos subníveis $(n-1)d$ e ns são muito próximas, de modo que ambos participam das ligações. O manganês exibe todos os estados de $+2$ a $+7$; o vanádio, de $+2$ a $+5$ — cada um com cor própria em solução.
- **(d) Correta.** A cor vem de duas origens: transições *d-d* dentro do campo cristalino, cuja separação Δ cai na faixa da luz visível, e transferências de carga (como no MnO_4^- , intensamente violeta). Daí os pigmentos — azul da Prússia, verde de cromo, amarelo de cádmio — e as cores dos fogos de artifício.
- **(e) Correta.** A tendência vertical no bloco *d* é irregular, e a **contração lantanídica** é a principal responsável: os elementos do quinto e do sexto período acabam com raios quase idênticos (Zr/Hf , Nb/Ta , Mo/W). Some-se a isso o aumento da energia de ionização descendo o grupo — contrário ao que ocorre nos representativos — e a reatividade deixa de seguir uma regra simples. É exatamente o tema da Questão 19 desta prova.

Resposta

Alternativa (b)

Questão 15

As técnicas de destilação são essenciais porque permitem a separação seletiva de componentes voláteis com base em diferenças de pressão de vapor. Considerando o fenômeno físico que

ocorre na coluna, o tipo de mistura e as funções das vidrarias utilizadas, analise as afirmações a seguir.

- I. A destilação fracionada é adequada para separar líquidos miscíveis com temperaturas de ebulição relativamente próximas.
- II. A coluna de fracionamento é fundamental para aumentar a eficiência do processo de separação ao promover ciclos sucessivos de vaporização e condensação.
- III. O condensador tem a função de resfriar e condensar os vapores provenientes da coluna de fracionamento, permitindo o recolhimento do líquido destilado.
- IV. Ao realizar o processo de destilação fracionada o líquido com **menor pressão de vapor** é destilado primeiro, porque tem a **menor temperatura de ebulição**.
- V. No balão de vidro, é necessário que haja pérolas de vidro que promovam a formação contínua e controlada de bolhas de vapor, evitando o superaquecimento localizado.

O número de afirmações CORRETAS é igual a

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

Resolução comentada

Afirmção I — CORRETA

É exatamente a razão de existir do fracionamento. Se os pontos de ebulição diferem bastante (por convenção, mais de $\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), a destilação *simples* basta. Quando são próximos, um único ciclo de vaporização-condensação não separa o suficiente, e é preciso repeti-lo muitas vezes — que é o que a coluna faz. ✓

Afirmção II — CORRETA

A coluna funciona como uma pilha de destilações simples encadeadas. Ao subir, o vapor condensa nas superfícies frias da coluna; o líquido formado escorre e é reevaporado pelo vapor quente que sobe. Cada ciclo enriquece o vapor no componente mais volátil.

Cada ciclo equivale a um **prato teórico**, e a eficiência da coluna se mede pelo número deles. É por isso que colunas de fracionamento são altas e recheadas — mais superfície, mais pratos. ✓

Afirmção III — CORRETA

Descreve corretamente o condensador de Liebig, visível no esquema: o vapor passa pelo tubo interno enquanto água fria circula pela camisa externa, em contracorrente. A entrada de água fria fica na extremidade inferior e a saída na superior — para que o tubo se mantenha cheio e a troca térmica seja máxima. ✓

Afirmção IV — INCORRETA

Esta afirmação é **internamente contraditória**, e é isso que a denuncia antes mesmo de qualquer conhecimento de destilação.

Pressão de vapor e temperatura de ebulição são grandezas **inversamente** relacionadas: um líquido ferve quando sua pressão de vapor iguala a pressão externa. Se a pressão de vapor é baixa, é preciso *mais* temperatura para alcançá-la.

$$\uparrow p_{\text{vapor}} \iff \text{mais volátil} \iff \downarrow T_{\text{ebulição}} \iff \text{destila primeiro}$$

A afirmação junta “menor pressão de vapor” com “menor temperatura de ebulição” — impossível. O que destila primeiro é o de **maior** pressão de vapor. ✕

Afirmção V — CORRETA

As pérolas de vidro (ou pedras porosas) fornecem **sítios de nucleação** para as bolhas. Sem elas, o líquido pode ultrapassar o ponto de ebulição sem ferver — o estado metaestável de **líquido superaquecido** —, até que uma perturbação desencadeie a vaporização de uma vez só, projetando líquido quente para fora do balão. É o fenômeno do *bumping*, um acidente clássico de laboratório. ✓

São corretas as afirmações **I, II, III e V**: quatro no total.

Resposta

4 afirmações corretas (I, II, III e V) $\Rightarrow$ Alternativa (d)

O limite do método: azeótropos

A afirmação I diz que o fracionamento serve para separar líquidos miscíveis de ebulições próximas. Verdadeiro — mas com um limite importante, que nenhuma coluna vence.

Certas misturas formam **azeótropos**: composições em que vapor e líquido têm a *mesma* composição. Nesse ponto, vaporizar e condensar deixa de enriquecer coisa alguma, e a destilação estaciona por mais pratos teóricos que se acrescenta.

O exemplo brasileiro é o etanol: a mistura etanol-água forma azeótropo em 95,6 % (m/m) de etanol, fervendo a 78,2 °C — abaixo dos dois componentes puros. É por isso que o álcool hidratado de posto tem exatamente essa concentração: é onde a destilação para. Para obter o álcool anidro necessário à mistura com gasolina, recorre-se a peneiras moleculares ou à destilação extrativa com um terceiro componente.

Parte II

Questões Analítico-Expositivas · 16 a 20

Questão 16 — Efeito fotoelétrico

Dois metais diferentes, denominados **S** e **T**, com diferentes funções trabalho (Φ), são utilizados separadamente em experimentos de efeito fotoelétrico. A ejeção de fotoelétrons nesses metais se inicia quando os fótons da radiação incidente possuem um comprimento de onda de 540,0 nm e 264,0 nm, respectivamente.

- Considerando o espectro eletromagnético, indique qual dos metais (S ou T) pode ser usado para construir uma fotocélula que funcione com luz na região do visível.
- Calcule a frequência da radiação que provoca o efeito fotoelétrico em cada um desses metais.

- c) Esboce um gráfico de energia cinética (E_c) *versus* frequência (ν), para ambos os metais. Utilize a escala de frequência corretamente.
- d) Considere que uma radiação de 217,0 nm incide sobre o metal T. Calcule a velocidade (em km s^{-1}) dos fotoelétrons ejetados por esse metal. Para isso, considere que $E_{\text{incidente}} = \Phi + E_c$.
- e) Ao se dobrar a intensidade da radiação incidente sobre o metal T, indique o que deve ocorrer com a energia cinética dos fotoelétrons ejetados. Justifique sua resposta.

Dados

$$E = h\nu; \quad c = \lambda\nu; \quad E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \quad m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

Resolução comentada**a) Qual metal serve para uma fotocélula de luz visível**

O critério físico. O efeito fotoelétrico só ocorre quando a energia do fóton iguala ou supera a função trabalho:

$$h\nu \geq \Phi \quad \Longleftrightarrow \quad \lambda \leq \lambda_0$$

Note a inversão: como $E = hc/\lambda$, a condição de *energia mínima* corresponde a um *comprimento de onda máximo*. O λ_0 dado para cada metal é, portanto, o limiar superior de comprimento de onda.

A faixa visível vai de ≈ 400 nm (violeta) a ≈ 700 nm (vermelho).

Metal	λ_0	Região	Funciona no visível?
S	540,0 nm	verde-amarelo	Sim — toda luz de 400 a 540 nm ejeta elétrons
T	264,0 nm	ultravioleta	Não — exige UV; nenhuma luz visível tem energia suficiente

O metal S tem limiar dentro do próprio visível: violeta, azul e verde o ativam. O metal T exige radiação de 264 nm ou menos, já no ultravioleta — a luz visível mais energética (400 nm) ainda seria insuficiente.

Metal S
b) Frequência limiar de cada metal

De $c = \lambda\nu$:

$$\nu_0 = \frac{c}{\lambda_0}$$

Metal S:

$$\nu_{0,S} = \frac{2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{540,0 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5,552 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

Metal T:

$$\nu_{0,T} = \frac{2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{264,0 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1,136 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

$$\nu_{0,S} = 5,55 \times 10^{14} \text{ Hz} \quad \nu_{0,T} = 1,14 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

As funções trabalho correspondentes (necessárias nos itens seguintes):

$$\Phi_S = h\nu_{0,S} = (6,626 \times 10^{-34})(5,552 \times 10^{14}) = 3,679 \times 10^{-19} \text{ J} = 2,30 \text{ eV}$$

$$\Phi_T = h\nu_{0,T} = (6,626 \times 10^{-34})(1,136 \times 10^{15}) = 7,525 \times 10^{-19} \text{ J} = 4,70 \text{ eV}$$

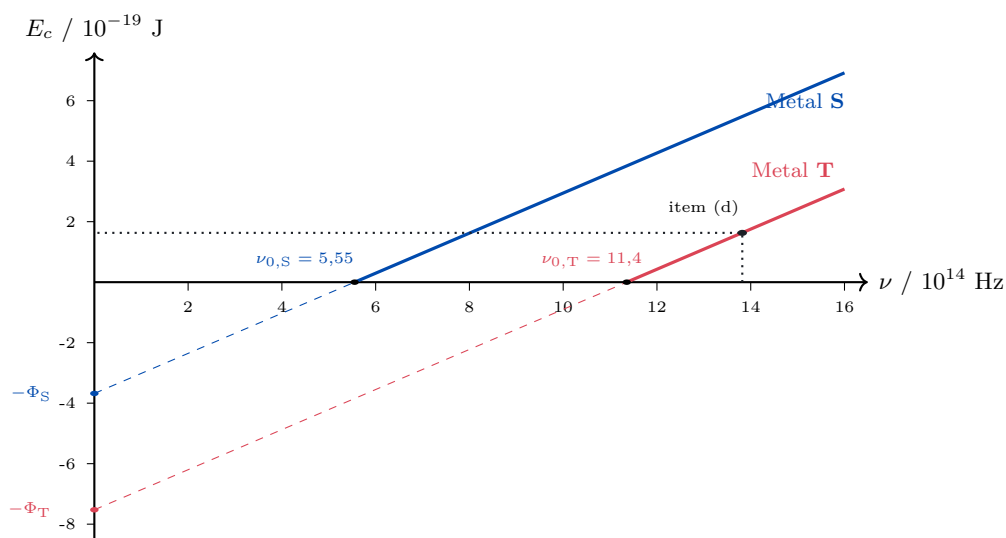
c) Gráfico de E_c versus ν

A equação fotoelétrica de Einstein, reorganizada, é a equação de uma **reta**:

$$E_c = h\nu - \Phi \quad \Longleftrightarrow \quad \underbrace{E_c}_y = \underbrace{h}_{\text{coef. angular}} \cdot \underbrace{\nu}_x - \underbrace{\Phi}_{\text{coef. linear}}$$

Três consequências governam o desenho:

- o **coeficiente angular** é h para os dois metais — as retas são **paralelas**. Essa universalidade da inclinação foi a confirmação experimental mais forte da hipótese do fóton;
- o **intercepto no eixo ν** é a frequência limiar ν_0 ;
- o **intercepto no eixo E_c** é $-\Phi$ (fisicamente inacessível: abaixo de ν_0 não há emissão alguma, e por isso essa parte é tracejada).



Observe que a reta do metal S está sempre **acima** da do metal T: para uma mesma frequência incidente, o metal de menor função trabalho entrega mais energia cinética ao elétron, porque gasta menos para arrancá-lo.

d) Velocidade dos fotoelétrons ejetados do metal T a 217,0 nm

Passo 1 — energia do fóton incidente.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2,998 \times 10^8}{217,0 \times 10^{-9}} = 1,382 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

$$E_{\text{inc}} = h\nu = (6,626 \times 10^{-34})(1,382 \times 10^{15}) = 9,154 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Passo 2 — descontar a função trabalho.

$$E_c = E_{\text{inc}} - \Phi_T = 9,154 \times 10^{-19} - 7,525 \times 10^{-19} = 1,630 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Repare que sobra apenas 18 % da energia do fóton: a maior parte é gasta apenas para vencer a barreira de 4,70 eV.

Passo 3 — converter energia cinética em velocidade.

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad \Rightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}}$$

$$v = \sqrt{\frac{2(1,630 \times 10^{-19} \text{ J})}{9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}}} = \sqrt{3,578 \times 10^{11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}} = 5,982 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$$

$$v \approx 5,98 \times 10^5 \text{ m s}^{-1} = 598 \text{ km s}^{-1}$$

Checagem de consistência: precisa de correção relativística?

Uma velocidade de 598 km s^{-1} impressiona, mas convém verificar se a mecânica clássica ainda vale:

$$\frac{v}{c} = \frac{5,98 \times 10^5}{2,998 \times 10^8} = 0,002$$

O elétron viaja a 0,2 % da velocidade da luz. O fator de Lorentz é $\gamma = 1,000002$ — correção na sexta casa decimal. O tratamento clássico está plenamente justificado.

Para comparação: fotoelétrons só exigiriam tratamento relativístico com fótons de raios X moles, milhares de vezes mais energéticos.

e) Efeito de dobrar a intensidade da radiação

A energia cinética dos fotoelétrons **não se altera**.

Justificativa. A energia cinética é dada por

$$E_c = h\nu - \Phi$$

e nessa expressão **a intensidade não aparece**. Ela depende apenas de duas coisas: a frequência da radiação e a natureza do metal.

O que a intensidade determina é o **número de fótons** que chegam por segundo. Dobrá-la significa dobrar o fluxo de fótons — mas cada fóton continua carregando exatamente $h\nu$ de energia. Como a interação é **um fóton para um elétron**, cada elétron ejetado recebe a mesma energia de antes.

O resultado observável é, portanto:

Grandeza	Ao dobrar a intensidade
Energia cinética máxima dos fotoelétrons	inalterada
Número de fotoelétrons por segundo	dobra
Corrente fotoelétrica	dobra
Potencial de corte ($V_0 = E_c/e$)	inalterado

Por que essa é a observação que derrubou a física clássica

Na teoria ondulatória clássica, a energia de uma onda é proporcional ao quadrado da amplitude — isto é, à intensidade. A previsão clássica era inequívoca:

- luz mais intensa deveria ejetar elétrons *mais rápidos*;
- luz de qualquer frequência deveria funcionar, bastando esperar o tempo necessário para acumular energia;
- deveria haver um **atraso** mensurável entre iluminar e emitir.

Os três pontos foram desmentidos. A energia cinética depende só da frequência; abaixo de ν_0 nada acontece por mais intensa que seja a luz; e a emissão é instantânea (o Experimento 2 da Questão 6 desta mesma prova registra exatamente isso).

A explicação de Einstein, em 1905, foi que a energia não chega distribuída pela frente de onda, mas concentrada em quanta de valor $h\nu$, absorvidos individualmente. Foi por este trabalho — e não pela relatividade — que ele recebeu o Nobel de 1921.

Questão 17 — Hibridação e compostos de coordenação

Quando discutimos ligações químicas sob a ótica da teoria da hibridação de orbitais, é comum observarmos mudanças na hibridação dos orbitais de um átomo central de uma molécula neutra em função da adição de ligantes negativamente carregados. Por exemplo, tomemos a formação da espécie BF_4^- (geometria molecular tetraédrica) a partir de BF_3 (geometria molecular trigonal plana). Esta mudança ocorre porque o par de elétrons do ligante F^- é adicionado a um orbital p vazio do átomo de boro da molécula BF_3 , fazendo com que a hibridação, antes sp^2 , passe a sp^3 .

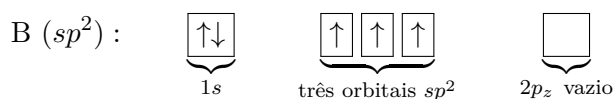
A substância tetracloroplatinato(II) de potássio, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, é um composto de coordenação (precursor do quimioterápico cis-platina), cuja geometria associada ao íon $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ é **quadrada**. Diante dessas informações, responda aos itens a seguir.

- Esquematize a configuração eletrônica hibridada e a geometria dos orbitais ao redor do átomo de boro em BF_3 .
- Esquematize a configuração eletrônica hibridada e a geometria dos orbitais ao redor do átomo de boro em BF_4^- .
- Sabendo que a platina possui configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$, apresente a configuração eletrônica do íon Pt^+ .
- Apresente a configuração eletrônica do íon Pt^{2+} .
- Apresente e explique a hibridação dos orbitais ao redor do átomo de platina no íon $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Resolução comentada**a) O boro em BF_3 — hibridação sp^2**

Ponto de partida. O boro tem $Z = 5$: $1s^2 2s^2 2p^1$. No estado fundamental haveria apenas

um elétron desemparelhado — insuficiente para três ligações. A hibridação resolve isso em duas etapas conceituais: promoção de um elétron $2s$ para o $2p$, e mistura de $2s$ com dois orbitais $2p$.

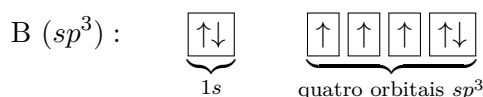


Geometria dos orbitais. Os três orbitais sp^2 são coplanares e apontam para os vértices de um triângulo equilátero, separados por 120° — arranjo **trigonal plano**. Cada um forma uma ligação σ com um flúor.

O orbital $2p_z$ **não hibridado** permanece **vazio** e **perpendicular ao plano** da molécula. É ele o protagonista do item seguinte: é o sítio que faz do BF_3 um ácido de Lewis, e o boro tem apenas 6 elétrons de valência — octeto incompleto.

b) O boro em BF_4^- — hibridação sp^3

Ao aproximar-se, o F^- doa um par isolado para o orbital $2p_z$ vazio, formando uma **ligação covalente dativa**. Com quatro domínios eletrônicos, o boro rehibrida:



Os três primeiros sp^3 contêm os elétrons do próprio boro (ligações normais com três F); o quarto, destacado, aloja o **par doado pelo F^-** .

Geometria dos orbitais. Quatro orbitais sp^3 dirigidos aos vértices de um **tetraedro**, com ângulos de $109,5^\circ$.

	Hibridação	Domínios	Geometria	Ângulo	Octeto do B
BF_3	sp^2	3	trigonal plana	120°	incompleto ($6e^-$)
BF_4^-	sp^3	4	tetraédrica	$109,5^\circ$	completo ($8e^-$)

O ganho de estabilidade é evidente: o boro completa o octeto. É por isso que BF_3 é um ácido de Lewis tão forte, e a razão de ser dos ácidos tetrafluorobóricos.

c) Configuração eletrônica do Pt^+

A platina ($Z = 78$) é uma das exceções da regra de preenchimento: sua configuração é $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$, e não $5d^8 6s^2$ — o subnível $5d$ quase completo é energeticamente favorecido.

A regra de remoção. Em cátions de metais de transição, os elétrons saem *primeiro* do subnível de maior número quântico principal, isto é, do ns antes do $(n-1)d$. Aqui, portanto, sai o único elétron $6s$:



Conferência: $54(\text{Xe}) + 14 + 9 = 77 = 78 - 1$. ✓

d) Configuração eletrônica do Pt^{2+}

Removido o $6s$, o segundo elétron sai do $5d$:



Conferência: $54 + 14 + 8 = 76 = 78 - 2$. ✓

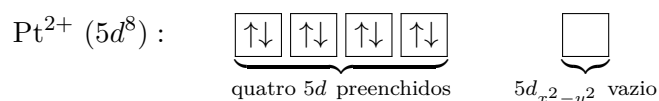
O Pt^{2+} é, portanto, um íon d^8 — e é essa configuração que determina toda a química do item seguinte.

e) A hibridação da platina em $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

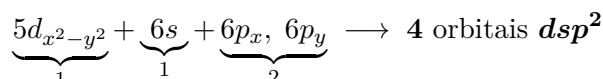
Hibridação dsp^2 — quadrada plana

Passo 1 — quantos orbitais são necessários. Quatro ligantes cloreto doam quatro pares de elétrons. A platina precisa de **quatro orbitais vazios** dirigidos aos vértices de um quadrado.

Passo 2 — o emparelhamento forçado dos elétrons d . O Pt^{2+} é d^8 : distribuídos nos cinco orbitais $5d$ pela regra de Hund, ocupariam quatro orbitais com pares e um com dois elétrons desemparelhados. Mas o Cl^- , combinado ao **campo cristalino intenso** característico dos metais $5d$, produz um desdobramento Δ tão grande que o custo de emparelhar é menor que o de promover elétrons ao nível superior. Os oito elétrons emparelham-se em **quatro** orbitais, deixando **um orbital $5d$ vazio**:



Passo 3 — a mistura. O orbital vago é justamente o $5d_{x^2-y^2}$, cujos lóbulos apontam ao longo dos eixos x e y . Combinado com o $6s$ e com os $6p_x$ e $6p_y$, gera quatro orbitais híbridos equivalentes:



Passo 4 — a geometria resultante. Os quatro híbridos dsp^2 são coplanares e apontam para os vértices de um **quadrado**, a 90° entre si. Cada um recebe um par isolado de um Cl^- , formando as quatro ligações coordenadas — exatamente a geometria informada pelo enunciado. ✓

Duas consequências verificáveis

Diamagnetismo. Como todos os elétrons d estão emparelhados, o $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ é **diamagnético**. A medida de susceptibilidade magnética é o teste experimental que distingue o arranjo quadrado plano (dsp^2 , diamagnético) do tetraédrico (sp^3 , que teria dois elétrons desemparelhados e seria paramagnético). Complexos d^8 quadrados planos — Pt(II) , Pd(II) , Ni(II) com ligantes fortes, Au(III) — são sistematicamente diamagnéticos.

Isomeria cis-trans. Um complexo tetraédrico MA_2B_2 não tem isômeros geométricos; um quadrado plano tem dois, *cis* e *trans*. É por isso que a **cisplatina**, $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, existe separada da transplatina — e a diferença é decisiva: apenas o isômero *cis* tem atividade antitumoral, pois só ele consegue formar a ligação cruzada intrafita com duas guaninas adjacentes do DNA, distorcendo a dupla hélice e disparando a apoptose. A transplatina, com os cloretos a 180° , não alcança essa geometria e é clinicamente inativa.

O $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ citado no enunciado é justamente o precursor industrial da cisplatina: a substituição sucessiva de dois cloretos por amônia, governada pelo *efeito trans*, produz seletivamente o isômero *cis*.

Nomenclatura: orbitais internos e externos

A hibridação dsp^2 usa um orbital d da camada *anterior* ($5d$, com $n - 1 = 5$ para uma platina de camada de valência 6), e por isso o complexo é chamado de **orbital interno** (*inner orbital*), ou de campo forte, ou spin baixo — os três termos descrevem a mesma situação.

Quando o campo do ligante é fraco, o metal prefere não emparelhar e usa orbitais d da camada *externa*, resultando em hibridação sp^3d^2 e complexo de **orbital externo**, spin alto. A ordem de força dos ligantes é a **série espectroquímica**:



O Cl^- está entre os campos fracos dessa série — mas com a platina isso não importa: os metais da terceira série de transição têm orbitais $5d$ tão extensos que Δ é grande com *qualquer* ligante. Complexos de Pt(II) são invariavelmente quadrados planos e spin baixo.

Questão 18 — O núcleo do Sol

A vida na Terra é possível graças à energia emitida pelo Sol, produzida em seu núcleo por meio da fusão nuclear. O núcleo do Sol é constituído por aproximadamente 36 % de hidrogênio (1H) e 64 % de hélio (4He) **em massa**. Devido às elevadas temperaturas e pressões, os átomos encontram-se completamente ionizados: esse estado da matéria é denominado **plasma** e é formado por prótons, núcleos de hélio e elétrons livres.

Considere que, no núcleo do Sol, a densidade é igual a 158 g cm^{-3} e a pressão é igual a $2,5 \times 10^{11} \text{ atm}$.

- Calcule o número total de quantidade de substância de partículas (prótons, núcleos de hélio e elétrons) presentes em 1 cm^3 do núcleo do Sol.
- Calcule a porcentagem do volume efetivamente ocupado pelas partículas nas seguintes situações: hidrogênio gasoso (H_2), a 300 K e 1 atm; e hidrogênio líquido, cuja densidade é $0,09 \text{ g cm}^{-3}$.
- Considere que o volume de uma molécula de H_2 é igual ao dobro do volume de um átomo de hidrogênio, e que o átomo de hidrogênio pode ser considerado uma esfera de raio igual ao raio de Bohr, $r_B = 0,53 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Compare os valores obtidos para os dois estados físicos.
- Calcule a porcentagem do volume ocupado pelas partículas em 1 cm^3 de plasma solar (despreze o volume dos elétrons).
- Considere que o raio de um núcleo atômico é dado por $r = (1,4 \times 10^{-13} \text{ cm}) A^{1/3}$, em que A é o número de massa. Utilizando $PV = nRT$, estime a temperatura do núcleo do Sol e compare com a temperatura necessária para a fusão nuclear do hidrogênio em hélio, $1,5 \times 10^7 \text{ K}$. Comente o resultado.

Dados

$$R = 0,08206 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Massas molares adotadas: $M(^1H) = 1 \text{ g mol}^{-1}$; $M(^4He) = 4 \text{ g mol}^{-1}$ (números de massa,

como indicado no enunciado).

Resolução comentada

a) Quantidade de matéria de partículas em 1 cm^3

Passo 1 — massa de cada elemento. Um centímetro cúbico do núcleo pesa 158 g:

$$m(^1\text{H}) = 0,36 \times 158 = 56,88 \text{ g}$$

$$m(^4\text{He}) = 0,64 \times 158 = 101,12 \text{ g}$$

Passo 2 — quantidade de matéria de cada núcleo.

$$n(^1\text{H}) = \frac{56,88}{1} = 56,88 \text{ mol} \Rightarrow \mathbf{56,88 \text{ mol de prótons}}$$

$$n(^4\text{He}) = \frac{101,12}{4} = 25,28 \text{ mol} \Rightarrow \mathbf{25,28 \text{ mol de núcleos de He}}$$

Passo 3 — os elétrons livres. Aqui está o detalhe que a questão cobra: o plasma está **completamente ionizado**, e a matéria é eletricamente neutra. Cada átomo de hidrogênio liberou 1 elétron; cada átomo de hélio, **2**:

$$n(e^-) = 1(56,88) + 2(25,28) = 56,88 + 50,56 = 107,44 \text{ mol}$$

Passo 4 — total.

$$n_{\text{total}} = \underbrace{56,88}_{\text{prótons}} + \underbrace{25,28}_{\text{núcleos He}} + \underbrace{107,44}_{\text{elétrons}}$$

$$\boxed{n_{\text{total}} = 189,6 \text{ mol em } 1 \text{ cm}^3}$$

Note que **os elétrons são a maioria** — 57 % das partículas — embora contribuam com menos de 0,03 % da massa.

b) Fração do volume ocupada no H_2 gasoso e líquido

Passo 1 — volume de uma molécula de H_2 (usando os dados do item c).

$$V_{\text{átomo}} = \frac{4}{3}\pi r_B^3 = \frac{4}{3}\pi(0,53 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 4,18879 \times 1,4888 \times 10^{-25} = 6,235 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{H}_2} = 2 \times 6,235 \times 10^{-25} = 1,247 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Passo 2 — volume próprio de 1 mol de moléculas. Este número serve aos dois casos:

$$V_{\text{ocupado}} = N_A \cdot V_{\text{H}_2} = (6,022 \times 10^{23})(1,247 \times 10^{-24}) = 0,7510 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Passo 3 — hidrogênio gasoso, 300 K e 1 atm.

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{(0,08206)(300)}{1} = 24,62 \text{ L mol}^{-1} = 24\,620 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\%_{\text{gás}} = \frac{0,7510}{24\,620} \times 100 \%$$

$$\boxed{\%_{\text{gás}} = 3,05 \times 10^{-3} \%}$$

Passo 4 — hidrogênio líquido, $\rho = 0,09 \text{ g cm}^{-3}$.

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{2 \text{ g mol}^{-1}}{0,09 \text{ g cm}^{-3}} = 22,22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\%_{\text{líquido}} = \frac{0,7510}{22,22} \times 100 \%$$

$$\%_{\text{líquido}} = 3,38 \%$$

c) Comparação entre os dois estados físicos

Estado	$V_m / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	% ocupada	Espaço vazio
H ₂ gasoso (300 K, 1 atm)	24 620	0,00305 %	99,997 %
H ₂ líquido	22,22	3,38 %	96,6 %

$$\frac{\%_{\text{líquido}}}{\%_{\text{gás}}} = \frac{3,38}{3,05 \times 10^{-3}} \approx 1,1 \times 10^3$$

Duas conclusões.

Primeira — o gás é quase inteiramente vazio. As moléculas ocupam três milésimos de um por cento do recipiente. É exatamente essa a justificativa microscópica da **lei dos gases ideais**: desprezar o volume próprio das partículas introduz um erro da ordem de $10^{-3} \%$ — imperceptível. A condensação em líquido reduz o volume por um fator de ≈ 1100 , e é essa razão que reaparece na comparação acima.

Segunda, mais surpreendente — o líquido também é majoritariamente vazio. Mesmo condensado, o hidrogênio tem 96,6 % de espaço não ocupado. Isso contraria a intuição de que um líquido seja um empacotamento compacto.

A explicação é que o **raio de Bohr subestima o tamanho efetivo** da molécula. $r_B = 0,53 \text{ Å}$ é o raio mais provável do orbital $1s$ do átomo isolado, não o alcance da repulsão entre moléculas vizinhas. O raio de van der Waals do hidrogênio é $1,2 \text{ Å}$ — 2,26 vezes maior. Como o volume vai com o cubo:

$$\left(\frac{1,2}{0,53}\right)^3 = 11,6 \quad \Rightarrow \quad 3,38 \% \times 11,6 \approx 39 \%$$

que é a ordem de grandeza real do fator de empacotamento de um líquido molecular. A conclusão qualitativa da questão permanece — há muito espaço vazio —, mas o modelo de esfera de raio de Bohr exagera esse vazio por uma ordem de grandeza.

d) Fração do volume ocupada no plasma

Agora as partículas não são átomos, e sim **núcleos nus**. É aqui que a diferença de escala se manifesta.

Passo 1 — volume de cada núcleo, pela fórmula do item (e):

$$r = (1,4 \times 10^{-13} \text{ cm}) A^{1/3} \quad \Rightarrow \quad V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (1,4 \times 10^{-13})^3 A$$

Repare que, como $r \propto A^{1/3}$, o volume é **diretamente proporcional a A** — isto é, a densidade da matéria nuclear é a mesma para todos os núcleos. É um dos fatos centrais da física nuclear.

$$V_{\text{próton}} (A = 1) = \frac{4}{3}\pi(1,4 \times 10^{-13})^3 = 1,149 \times 10^{-38} \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{He}} (A = 4) = 4 \times 1,149 \times 10^{-38} = 4,598 \times 10^{-38} \text{ cm}^3$$

Passo 2 — número de partículas em 1 cm³, do item (a):

$$N(\text{prótons}) = 56,88 \times 6,022 \times 10^{23} = 3,425 \times 10^{25}$$

$$N(\text{He}) = 25,28 \times 6,022 \times 10^{23} = 1,522 \times 10^{25}$$

Passo 3 — volume total das partículas.

$$V_{\text{prótons}} = (3,425 \times 10^{25})(1,149 \times 10^{-38}) = 3,937 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{He}} = (1,522 \times 10^{25})(4,598 \times 10^{-38}) = 6,999 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{total}} = 3,937 \times 10^{-13} + 6,999 \times 10^{-13} = \mathbf{1,094 \times 10^{-12} \text{ cm}^3}$$

Passo 4 — porcentagem, sobre 1 cm³.

$$\%_{\text{plasma}} = 1,09 \times 10^{-10} \%$$

O contraste é o ponto da questão. O plasma solar é 158 vezes mais denso que a água — e ainda assim suas partículas ocupam $10^{-10} \%$ do volume, isto é, **sete ordens de grandeza menos** que o hidrogênio gasoso rarefeito do item (b):

$$\frac{3,05 \times 10^{-3}}{1,09 \times 10^{-10}} \approx 2,8 \times 10^7$$

A razão é geométrica: ao ionizar-se, o átomo perde sua nuvem eletrônica, e o que resta é o núcleo — cerca de 10^5 vezes menor em raio, logo 10^{15} vezes menor em volume. A densidade altíssima do núcleo solar vem de empacotar *muitas* partículas, não de partículas grandes.

e) Temperatura do núcleo do Sol

Passo 1 — aplicar a lei dos gases ideais, com os valores dos itens anteriores para 1 cm³:

$$P = 2,5 \times 10^{11} \text{ atm}$$

$$V = 1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$n = 189,6 \text{ mol} \quad (\text{item a})$$

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{(2,5 \times 10^{11})(1 \times 10^{-3})}{(189,6)(0,08206)} = \frac{2,5 \times 10^8}{15,56}$$

$$T \approx 1,61 \times 10^7 \text{ K}$$

Passo 2 — comparação.

$$\frac{1,61 \times 10^7}{1,5 \times 10^7} = 1,07$$

A temperatura estimada é **cerca de 7 % superior** ao limiar de $1,5 \times 10^7 \text{ K}$ exigido para a fusão. E a concordância é ainda melhor do que isso sugere: o valor aceito pela astrofísica para o núcleo solar é $\approx 1,57 \times 10^7 \text{ K}$ — o resultado obtido erra por apenas 2 %.

Comentário — por que a lei dos gases ideais funciona aqui. À primeira vista é absurdo aplicá-la a um meio a 158 g cm^{-3} e $2,5 \times 10^{11} \text{ atm}$. Um gás molecular nessas condições estaria irremediavelmente fora do regime ideal.

Mas o item (d) explica o paradoxo. As duas hipóteses do modelo ideal são:

1. **volume próprio das partículas desprezível** — e vimos que ele é 10^{-10} % do total, uma aproximação *muito* melhor no plasma do que em qualquer gás comum;
2. **interações desprezíveis** — as partículas são carregadas, o que *a princípio* seria fatal. Mas a $1,6 \times 10^7$ K a energia cinética média é

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}(1,381 \times 10^{-23})(1,61 \times 10^7) = 3,3 \times 10^{-16} \text{ J} \approx 2,1 \text{ keV}$$

ordens de grandeza acima da energia de interação coulômbica típica à distância média entre partículas. O termo de energia térmica domina completamente.

Ou seja: o plasma solar é, de forma inesperada, um gás *mais* ideal que o ar que respiramos. O que o torna denso é a quantidade de partículas, não o tamanho delas nem a força entre elas. **Conclusão física.** O cálculo confirma que as condições no núcleo do Sol ultrapassam o limiar de temperatura para a fusão do hidrogênio em hélio — o que é consistente com o fato observado de que o Sol brilha.

O erro mais provável neste item: esquecer os elétrons

Vale isolar a decisão que define o resultado. O n usado em $PV = nRT$ é o **total de partículas do item (a)**, 189,6 mol — *incluindo os elétrons livres*. É tentador usar apenas os núcleos ($56,88 + 25,28 = 82,16$ mol), sob a intuição de que “elétron não é gás”. Isso está errado, por três razões.

Física. Em $PV = nRT$, o n conta *partículas livres que transferem momento nas colisões*, não moléculas. Pela equipartição, todo grau de liberdade translacional livre carrega a mesma energia média $\frac{3}{2}kT$, qualquer que seja a massa ou a carga da partícula. Um elétron livre exerce pressão exatamente como um próton — e aqui os elétrons são 57 % das partículas.

Numérica. A diferença é grosseira:

n adotado	Composição	T obtida	vs. $1,57 \times 10^7$ K
189,6 mol	núcleos + elétrons	$1,61 \times 10^7$ K	+2 %
82,16 mol	só os núcleos	$3,71 \times 10^7$ K	+136 %

Excluindo os elétrons, a estimativa erraria por um fator de 2,3 e daria 2,5 vezes o limiar de fusão.

Astrofísica. O peso molecular médio de um gás totalmente ionizado é $1/\mu = 2X + \frac{3}{4}Y$, com X e Y as frações de massa de H e He. O fator 2 do hidrogênio é o próton *mais* o elétron; o $\frac{3}{4}$ do hélio são 3 partículas por 4 unidades de massa:

$$\frac{1}{\mu} = 2(0,36) + 0,75(0,64) = 1,20 \text{ mol g}^{-1} \quad 158 \text{ g} \times 1,20 = 189,6 \text{ mol}$$

idêntico ao item (a) — e esses coeficientes existem *porque* os elétrons contam.

É também a razão de a prova pedir o item (a) antes do item (e): um alimenta o outro.

Uma ressalva honesta sobre a fusão a $1,5 \times 10^7$ K

Vale registrar o que o número $1,5 \times 10^7$ K realmente significa, porque ele esconde uma sutileza.

Se calcularmos a energia térmica necessária para dois prótons vencerem *classicamente* a barreira coulômbica, obtemos algo da ordem de 10^{10} K — mil vezes mais quente que o núcleo solar. Pela física clássica, o Sol não deveria funcionar.

A fusão ocorre pelo mesmo mecanismo que explica a emissão α : o **tunelamento quântico** através da barreira. Apenas uma fração ínfima dos prótons, na cauda de alta energia da distribuição de Maxwell-Boltzmann, consegue atravessar — e mesmo assim com probabilidade minúscula.

É por isso que o Sol queima tão devagar: a potência gerada por unidade de volume no núcleo solar é de cerca de 276 W m^{-3} , comparável à de uma pilha de composto orgânico em fermentação. O Sol é

brilhante não por ser intenso, mas por ser *enorme* — e é essa lentidão que lhe garante os 10 bilhões de anos de vida que tornaram possível a evolução na Terra.

Questão 19 — Três projetos e a Química Verde

Suponha que uma cidade costeira pretenda investir recursos públicos em **apenas um** dos seguintes projetos:

Projeto I: Instalação de painéis fotovoltaicos.

Projeto II: Dessalinização de água do mar por osmose reversa.

Projeto III: Planta industrial para produção de biocombustíveis de segunda geração a partir de resíduos lignocelulósicos.

Como consultor científico da prefeitura, responda corretamente às seguintes questões.

- a) Identifique os principais benefícios ambientais de cada projeto.
- b) Compare, quantitativamente e com contextualização, os três projetos com base nos dados apresentados.
- c) Indique e discuta as limitações químicas, energéticas e econômicas de cada projeto.
- d) Analise os possíveis impactos indiretos de cada projeto associados a: 1 — emissões de carbono ou ao uso de recursos naturais; 2 — geração de resíduos; e 3 — efeitos sobre os ecossistemas.
- e) Considerando exclusivamente os dados fornecidos e os princípios da Química Verde, indique qual projeto deveria receber prioridade de investimento e justifique sua decisão de forma quantitativa e qualitativa.

Tabela 1 — Indicadores médios obtidos a partir de estudos preliminares

Indicador	Projeto I (Fotovoltaico)	Projeto II (Dessalinização)	Projeto III (Biocombustíveis)
Pegada de carbono operacional	45 g CO ₂ -eq kW ⁻¹ h ⁻¹	1,80 kg CO ₂ -eq m ⁻³ de água produzida	22 g CO ₂ -eq MJ ⁻¹ de combustível
Consumo energético específico	—	4,5 kW h m ⁻³ de água dessalinizada	0,35 MJ consumidos por MJ produzido
Custo operacional unitário	R\$ 0,18 kW ⁻¹ h ⁻¹ gerado	R\$ 5,40 m ⁻³ de água produzida	R\$ 3,20 L ⁻¹ de combustível
Vida útil média	25 anos	20 anos	18 anos
Geração anual de resíduos sólidos	1,5 kg MW ⁻¹ h ⁻¹	12 kg MW ⁻¹ h ⁻¹	28 kg MW ⁻¹ h ⁻¹

Resolução comentada

a) Principais benefícios ambientais de cada projeto

Projeto I — Painéis fotovoltaicos.

- Geração elétrica com **emissão direta nula** durante a operação: não há combustão, portanto não há CO₂, SO₂, NO_x nem material particulado no ponto de geração.
- **Substituição de geração fóssil** na matriz: cada kWh solar desloca um kWh que seria gerado com carvão ou gás natural.
- **Não consome água** — vantagem relevante para uma cidade costeira, onde a água doce é justamente o recurso escasso. Termelétricas consomem grandes volumes para refrigeração.
- Operação silenciosa, modular e sem partes móveis, o que permite instalação em telhados e áreas já antropizadas.

Projeto II — Dessalinização por osmose reversa.

- Produz água potável a partir de uma fonte **praticamente ilimitada** — o oceano, ao lado da cidade.
- **Alivia a pressão sobre aquíferos e rios**, evitando a superexploração que provoca subsidência do terreno e, em zonas costeiras, *intrusão salina* nos poços.
- É essencialmente uma **medida de adaptação climática**: garante segurança hídrica frente a secas, cuja frequência tende a aumentar.
- O processo é **físico** (filtração por membrana sob pressão), não químico: não adiciona reagentes de tratamento à água produzida.

Projeto III — Biocombustíveis de segunda geração.

- **Valoriza resíduos lignocelulósicos** — bagaço, palha, resíduos florestais — que de outro modo seriam queimados a céu aberto ou destinados a aterro.

- **Carbono biogênico:** o CO₂ liberado na combustão foi retirado da atmosfera pela fotossíntese poucos meses ou anos antes, aproximando o ciclo da neutralidade — ao contrário do carbono fóssil, removido do ciclo há milhões de anos.
- Sendo de **segunda geração, não compete com a produção de alimentos**, superando a principal objeção ética aos biocombustíveis de primeira geração.
- Fornece **combustível líquido de alta densidade energética**, indispensável a setores de difícil eletrificação: aviação, navegação e transporte pesado de longa distância.

b) Comparação quantitativa

Os indicadores estão em unidades incompatíveis. O passo decisivo é **reduzi-los a uma base comum** — e a base natural é a energia.

Conversão 1 — a pegada do Projeto III para kWh. Como 1 kWh = 3,6 MJ:

$$22 \text{ g CO}_2\text{-eq MJ}^{-1} \times 3,6 \text{ MJ kWh}^{-1} = 79,2 \text{ g CO}_2\text{-eq kWh}^{-1}$$

Conversão 2 — a pegada implícita da energia do Projeto II. Este é o cálculo mais revelador da questão. A dessalinização emite 1,80 kg CO₂-eq por m³ e consome 4,5 kWh por m³. Dividindo:

$$\frac{1800 \text{ g CO}_2\text{-eq m}^{-3}}{4,5 \text{ kWh m}^{-3}} = 400 \text{ g CO}_2\text{-eq kWh}^{-1}$$

Ou seja: a pegada do Projeto II não é dele — é a **pegada da eletricidade que ele compra**. E 400 g kWh⁻¹ é o fator de emissão de uma rede predominantemente fóssil.

	g CO ₂ -eq kWh ⁻¹	Razão vs. Projeto I
Projeto I (geração fotovoltaica)	45	1,0×
Projeto III (biocombustível)	79,2	1,8×
Energia consumida pelo Projeto II	400	8,9×

A sinergia que os números revelam. Se o Projeto I alimentasse o Projeto II, a pegada da água dessalinizada passaria a:

$$4,5 \text{ kWh m}^{-3} \times 45 \text{ g kWh}^{-1} = 202,5 \text{ g} = 0,20 \text{ kg CO}_2\text{-eq m}^{-3}$$

$$\text{Redução} = \frac{1,80 - 0,20}{1,80} \times 100 \% = 89 \%$$

Sem trocar uma única membrana, apenas mudando a origem da eletricidade.

Retorno energético do Projeto III. Consumindo 0,35 MJ por MJ produzido:

$$\text{Energia líquida} = 1 - 0,35 = 0,65 \text{ MJ por MJ produzido} \quad \text{EROI} = \frac{1}{0,35} = 2,9$$

Um EROI de 2,9 é positivo, porém modesto: mais de um terço da energia produzida é reinvestida no próprio processo.

Custo, em base comum. Adotando a densidade energética do etanol, 21,2 MJ L⁻¹ = 5,89 kWh L⁻¹ (valor não fornecido pelo enunciado, assumido explicitamente):

$$\frac{\text{R\$ } 3,20 \text{ L}^{-1}}{5,89 \text{ kWh L}^{-1}} = \text{R\$ } 0,54 \text{ kWh}^{-1} \quad \text{contra} \quad \text{R\$ } 0,18 \text{ kWh}^{-1} \text{ do Projeto I}$$

O biocombustível custa **três vezes** mais por unidade de energia.

Já no Projeto II, a eletricidade responde por $4,5 \times 0,18 = \text{R\$ } 0,81$ dos R\$ 5,40 do custo operacional — apenas 15 %. Os outros 85 % são membranas, produtos químicos, manutenção e descarte de salmoura.

Resíduos e vida útil.

	Resíduos (kg MWh ⁻¹)	Razão vs. I	Vida útil
Projeto I	1,5	1,0×	25 anos
Projeto II	12	8,0×	20 anos
Projeto III	28	18,7×	18 anos

O Projeto I é o melhor nos dois critérios simultaneamente: gera menos resíduo e amortiza o impacto de fabricação por mais tempo.

c) Limitações químicas, energéticas e econômicas

Projeto I — Fotovoltaico.

- **Químicas.** A produção do silício de grau solar exige o *processo Siemens*, que reduz triclorossilano a 1100 °C — etapa intensiva em energia. Tecnologias de filme fino recorrem a elementos tóxicos ou escassos (Cd, Te, In, Ga). No fim da vida, o painel é um laminado colado de vidro, silício, prata, alumínio e EVA, de separação difícil; a infraestrutura de reciclagem ainda é incipiente.
- **Energéticas. Intermitência** é a limitação central: gera apenas de dia e sofre com nebulosidade. Exige armazenamento (baterias, com seu próprio passivo de lítio e cobalto) ou respaldo da rede. Baixa densidade de potência, exigindo grande área.
- **Econômicas.** Custo de capital inicial elevado, embora o custo operacional seja o menor dos três. A receita depende da irradiação local.

Projeto II — Dessalinização.

- **Químicas.** O passivo é a **salmoura**: efluente com cerca do dobro da salinidade do mar, acrescido de antiincrustantes, biocidas e coagulantes. Além disso, as membranas sofrem *fouling* biológico e incrustação por CaCO₃ e CaSO₄, exigindo limpezas químicas periódicas e substituição — origem de boa parte dos 12 kg MWh⁻¹ de resíduo sólido.
- **Energéticas.** O consumo de 4,5 kWh m⁻³ é **irreduzível** em grande medida: o mínimo termodinâmico para dessalinizar água do mar a 50 % de recuperação é de cerca de 1,1 kWh m⁻³. Não há inovação que o leve a zero.
- **Econômicas.** R\$ 5,40 m⁻³ é da ordem de cinco a dez vezes o custo do tratamento convencional de água superficial. Só se justifica onde a água doce é genuinamente escassa.

Projeto III — Biocombustíveis 2G.

- **Químicas.** O obstáculo central é a **recalcitrância da lignocelulose**: a celulose está blindada por hemicelulose e lignina. O pré-tratamento necessário (ácido, alcalino, explosão a vapor ou organosolv) gera **inibidores** — furfural, HMF e compostos fenólicos — que envenenam as leveduras da fermentação. As celulasas da hidrólise enzimática são caras e lentas, e a lignina acaba majoritariamente queimada em vez de valorizada.
- **Energéticas.** O pior retorno dos três: 0,35 MJ consumidos por MJ produzido. A destilação de caldos diluídos de etanol é particularmente onerosa.
- **Econômicas.** R\$ 3,20 L⁻¹ não compete com o etanol de primeira geração nem com a gasolina sem subsídio. Soma-se a maior geração de resíduos (28 kg MWh⁻¹) e a menor vida útil (18 anos) — a planta se paga em menos tempo e gera mais passivo.

d) Impactos indiretos

Projeto I.

1. *Carbono e recursos.* A pegada de 45 g kWh^{-1} é quase toda **embutida na fabricação**, não na operação — e boa parte dos painéis é produzida em redes elétricas de alto teor de carvão. O tempo de retorno energético é tipicamente de 1 a 3 anos, restando mais de duas décadas de geração líquida limpa. Consome prata, alumínio e silício de alta pureza.
2. *Resíduos.* $1,5 \text{ kg MWh}^{-1}$, o menor dos três. Mas concentra-se ao final dos 25 anos, quando os painéis se tornam um fluxo volumoso contendo traços de Pb nas soldas.
3. *Ecossistemas.* Se instalado sobre vegetação nativa, há **mudança de uso do solo**, sombreamento e alteração do microclima. Se instalado em telhados ou áreas degradadas — a opção natural em uma cidade —, o impacto é praticamente nulo.

Projeto II.

1. *Carbono e recursos.* A pegada de $1,80 \text{ kg m}^{-3}$ é **integralmente indireta**: é a emissão da eletricidade comprada, como demonstrado no item (b). Some-se a pegada de fabricação dos insumos químicos.
2. *Resíduos.* 12 kg MWh^{-1} de membranas esgotadas, filtros e lodos — mais a **salmoura**, um efluente líquido que sequer aparece na tabela.
3. *Ecossistemas.* **O impacto mais severo dos três, e agravado pela localização costeira.** A salmoura é mais densa que a água do mar: em vez de se dispersar, afunda e forma plumas hipersalinas junto ao fundo, elevando a salinidade local e reduzindo o oxigênio dissolvido, com mortandade de comunidades bentônicas. A captação, por sua vez, provoca *impingimento e arrastamento* de plâncton, larvas e peixes juvenis.

Projeto III.

1. *Carbono e recursos.* Aos 22 g MJ^{-1} operacionais acrescenta-se a **logística**: os resíduos são volumosos e de baixa densidade, exigindo coleta e transporte a diesel. E há um efeito frequentemente esquecido — retirar a palha do campo **empobrece o carbono orgânico do solo**, exigindo fertilização compensatória cujas emissões de N_2O têm potencial de aquecimento 273 vezes o do CO_2 .
2. *Resíduos.* **O maior gerador:** 28 kg MWh^{-1} , quase o dobro do Projeto II. Cinzas, lignina não convertida, enzimas e catalisadores gastos, além de efluente líquido do tipo vinhaça, de elevadíssima DBO, capaz de causar eutrofização se lançado sem tratamento.
3. *Ecossistemas.* A remoção da cobertura vegetal residual aumenta a erosão e reduz a biodiversidade edáfica. Há demanda de água no processo. Em compensação, não há competição direta por terra agrícola, por se tratar de resíduos.

e) Qual projeto deve receber prioridade

Projeto I — instalação de painéis fotovoltaicos

Justificativa quantitativa. O Projeto I vence em *todos* os indicadores comparáveis:

Critério	Comparação	Vantagem de I
Pegada de carbono	45 contra 79,2 (III) e 400 (energia de II), em $\text{g CO}_2\text{-eq kWh}^{-1}$	$1,8\times$ e $8,9\times$
Resíduos sólidos	$1,5$ contra 12 e 28 kg MWh^{-1}	$8\times$ e $18,7\times$
Vida útil	25 contra 20 e 18 anos	$+25\%$ e $+39\%$
Custo operacional	R\$ 0,18 contra $\approx$ R\$ 0,54 kWh^{-1} (III)	$3,0\times$

Justificativa qualitativa — os princípios da Química Verde atendidos.

- **Princípio 1 — Prevenção.** “É melhor prevenir a formação de resíduo do que tratá-lo.” O Projeto I gera 1/8 do resíduo do II e 1/19 do III.
- **Princípio 6 — Eficiência energética.** Converte energia solar diretamente em elétrica, sem intermediário térmico e, portanto, sem o teto de eficiência de Carnot que limita qualquer rota de combustão.
- **Princípio 7 — Matérias-primas renováveis.** A radiação solar é o insumo renovável por excelência, e não se esgota nem compete por território produtivo quando instalada em telhados.
- **Princípio 5 — Solventes e auxiliares mais seguros.** A operação não emprega nenhum: o II depende de antiincrustantes e biocidas; o III, de ácidos, bases e enzimas de pré-tratamento.
- **Princípio 12 — Química inerentemente segura.** Sem reagentes tóxicos, sem alta pressão, sem efluente salino, sem risco de incêndio de combustível líquido.

O argumento decisivo — o Projeto I é habilitador. As três propostas não são apenas desiguais em desempenho: elas ocupam posições diferentes na cadeia. Água e combustível são *produtos finais*; eletricidade é um **insumo universal**.

Escolhendo o Projeto I, a cidade cria a condição para que os outros dois sejam implantados depois de forma limpa. Como calculado no item (b), a dessalinização alimentada por energia fotovoltaica emitiria 0,20 em vez de 1,80 kg CO₂-eq m⁻³ — uma redução de 89 % obtida sem alterar em nada a tecnologia de osmose reversa.

A ordem inversa não funciona: construir primeiro a dessalinizadora consolida vinte anos de consumo a 400 g CO₂-eq kWh⁻¹.

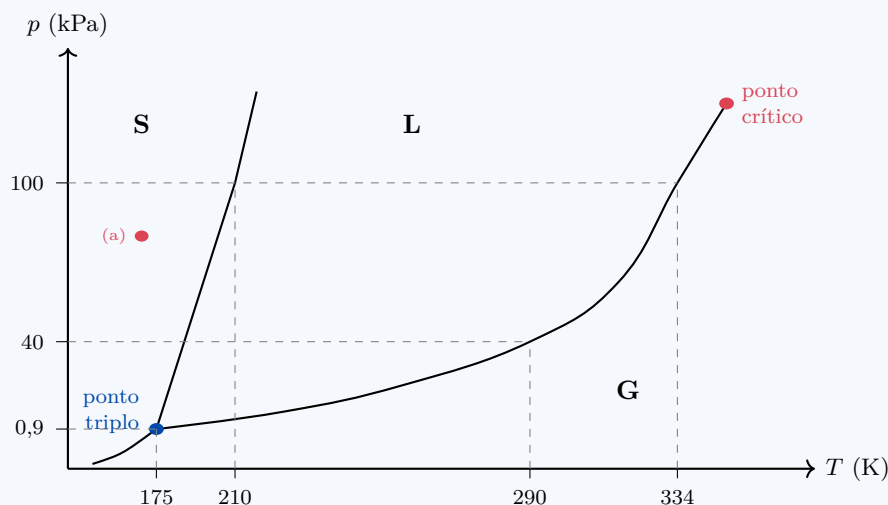
Uma ressalva que a resposta honesta exige

Os três projetos entregam **produtos distintos** — eletricidade, água potável e combustível líquido. Rigorosamente, não são comparáveis em uma única métrica, e a análise acima só é legítima porque o enunciado determina “considerando exclusivamente os dados fornecidos”. Se a restrição *efetiva* da cidade fosse a escassez de água, e não a de energia, o Projeto II passaria a ser uma questão de **saúde pública** e teria prioridade independentemente de sua pegada — não se substitui água potável por kWh. A recomendação pelo Projeto I pressupõe que a decisão está sendo tomada em bases técnico-ambientais, com as três necessidades igualmente atendidas hoje. Registrar essa condição de contorno faz parte da resposta de um consultor: a Química Verde ordena alternativas dentro de um mesmo objetivo, não substitui a definição de qual é o objetivo.

Questão 20 — Diagrama de fases do clorofórmio

O clorofórmio, ou triclorometano, é um solvente organoclorado de fórmula molecular CHCl₃, amplamente utilizado na indústria. Num passado muito distante foi usado na área médica como anestésico — a primeira utilização como anestésico cirúrgico ocorreu em 1847, pelo obstetra escocês James Young Simpson. O CHCl₃ era capaz de reduzir a temperatura da pele em poucos minutos, tornando temporariamente inativos os nervos sensitivos e reduzindo a sensação de dor. Hoje já se sabe que se trata de uma substância extremamente tóxica.

A seguir, analise o diagrama de fases do clorofórmio. Pode-se observar que, a 100 kPa de pressão, sua temperatura de fusão é de 210 K e sua temperatura de ebulição é de 334 K.



Considerando o diagrama de fases do clorofórmio, responda os itens a seguir.

- Qual é o estado de agregação dessa substância quando sua temperatura atinge 170 K à pressão de 80 kPa?
- Quais são os valores estimados da temperatura e da pressão no ponto crítico?
- Qual a temperatura de ebulição sob pressão de 40 kPa?
- Quais são os valores da temperatura e da pressão do ponto triplo?
- Qual a geometria molecular do clorofórmio? Indique o tipo de interação intermolecular predominante quando essa substância está no estado líquido.

Resolução comentada

a) Estado de agregação a 170 K e 80 kPa

Localizando o ponto. Duas verificações independentes convergem.

Pela temperatura. A 80 kPa estamos acima da pressão do ponto triplo (0,9 kPa), então a curva relevante é a de **fusão**, que vai de (175 K; 0,9 kPa) a (210 K; 100 kPa). Interpolando ao longo dela para 80 kPa:

$$T_{\text{fusão}}(80 \text{ kPa}) \approx 175 + (210 - 175) \cdot \frac{80 - 0,9}{100 - 0,9} \approx 203 \text{ K}$$

Como $170 \text{ K} < 203 \text{ K}$, o ponto está **à esquerda** da curva de fusão.

Pelo diagrama. O ponto marcado (a) cai claramente dentro do campo rotulado **S**.

Estado sólido

Observe que 170 K é inferior mesmo à temperatura do ponto triplo (175 K). Como a curva de fusão do clorofórmio tem inclinação *positiva*, aumentar a pressão só torna o sólido *mais* estável — não há pressão, dentro do diagrama, capaz de liquefazer o CHCl_3 a 170 K.

b) Ponto crítico

O ponto crítico é o **término** da curva de vaporização — o ponto além do qual líquido e vapor

deixam de ser distinguíveis e existe apenas o **fluido supercrítico**. É a extremidade superior direita da curva L/G, e não a intersecção de nenhuma linha.

Lendo o gráfico, ele se situa **acima** dos dois últimos valores marcados nos eixos (334 K e 100 kPa):

$$T_c \approx 340 \text{ K} \quad p_c \approx 140 \text{ kPa}$$

Cuidado com a leitura: o diagrama é esquemático

Este é o único item da prova cuja resposta não pode ser dada com precisão, e é justo dizer por quê.

Ao medir as posições dos traços nos eixos do diagrama original, verifica-se que eles **não estão em escala**: no eixo vertical, o intervalo de 0,9 a 40 kPa ocupa menos espaço que o de 40 a 100 kPa, embora corresponda a uma variação de 39,1 contra 60 kPa. Sem linearidade, qualquer extrapolação além do último valor marcado é aproximada.

Por isso o enunciado pede valores “**estimados**”, e por isso a resposta segura é: *o ponto crítico está acima de 334 K e acima de 100 kPa* — com a leitura gráfica indicando cerca de 340 K e 140 kPa.

Os valores reais. O clorofórmio tem, de fato, $T_c = 536,4 \text{ K}$ e $p_c = 5,47 \times 10^3 \text{ kPa}$ (54 atm) — muito além do que o gráfico comporta. O diagrama do caderno é uma representação *qualitativa*, construída para exercitar a leitura das regiões e das curvas, não para fornecer dados físicos do clorofórmio. Essa distinção é importante: a topologia do diagrama está correta; a escala, não.

c) Temperatura de ebulição a 40 kPa

A ebulição ocorre onde a **curva de vaporização** cruza a pressão dada. Traçando a horizontal em 40 kPa até encontrar a curva L/G e descendo a vertical:

$$T_{\text{ebulição}}(40 \text{ kPa}) = 290 \text{ K}$$

Compare com os 334 K a 100 kPa: reduzir a pressão para 40 % derruba o ponto de ebulição em 44 K. É a mesma física que faz a água ferver a $\approx 90^\circ\text{C}$ em La Paz — e a razão de existir do evaporador rotativo, que remove solventes a temperatura baixa o suficiente para não degradar o produto.

d) Ponto triplo

O ponto triplo é a **intersecção das três curvas** — sublimação, fusão e vaporização —, único ponto do diagrama em que sólido, líquido e gás coexistem em equilíbrio. Lendo as coordenadas:

$$T_{\text{triplo}} = 175 \text{ K} \quad p_{\text{triplo}} = 0,9 \text{ kPa}$$

Pela regra das fases de Gibbs, com $C = 1$ componente e $F = 3$ fases:

$$V = C - F + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

o sistema é **invariante**: não há nenhum grau de liberdade. Alterar T ou p , ainda que minimamente, faz ao menos uma fase desaparecer. É justamente essa reprodutibilidade absoluta que fez do ponto triplo da água o padrão de definição do kelvin até a revisão do SI em 2019.

e) Geometria molecular e interação intermolecular

Geometria. Aplicando VSEPR ao carbono central:

$$\text{DE} = \underbrace{4 \text{ ligações } \sigma}_{1 \text{ H} + 3 \text{ Cl}} + \underbrace{0 \text{ pares isolados}}_{\text{o C usa os 4 elétrons de valência}} = 4 \Rightarrow \text{AX}_4, sp^3$$

Geometria tetraédrica

A rigor, é um tetraedro **levemente distorcido**: como os quatro substituintes não são idênticos, os ângulos afastam-se do valor ideal de $109,5^\circ$. Os cloros, mais volumosos, repelem-se mais entre si:

$$\angle(\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}) \approx 111,3^\circ \quad \angle(\text{H}-\text{C}-\text{Cl}) \approx 107,6^\circ$$

Polaridade. Diferentemente do CCl_4 , que é tetraédrico *simétrico* e apolar, no CHCl_3 a substituição de um cloro por hidrogênio quebra a simetria. Os três vetores $\text{C} \rightarrow \text{Cl}$ têm resultante ao longo do eixo $\text{C}-\text{H}$, e não são cancelados pelo vetor $\text{C}-\text{H}$, muito menor:

$$\mu(\text{CHCl}_3) = 1,04 \text{ D} \neq 0 \quad \text{contra} \quad \mu(\text{CCl}_4) = 0$$

Interação intermolecular predominante. Sendo uma molécula **polar** sem hidrogênio ligado a N, O ou F, o clorofórmio líquido é mantido coeso por **interações dipolo-dipolo**.

Dipolo-dipolo (forças de Keesom)

Dois nuances que a resposta padrão simplifica

A resposta acima é a esperada e está correta na classificação. Mas dois pontos merecem registro. **Primeiro: as forças de London são quantitativamente relevantes.** Com $M = 119,4 \text{ g mol}^{-1}$ e três átomos de cloro — grandes e muito polarizáveis —, a contribuição dispersiva no CHCl_3 é comparável à dipolar, e possivelmente maior. A prova está na comparação com o CCl_4 , *apolar* e de massa molar próxima (153,8), que ferve a 77°C — *acima* dos 61°C do clorofórmio. Se o dipolo dominasse, a ordem seria inversa.

Segundo: o CHCl_3 é um doador de ligação de hidrogênio. O hidrogênio do clorofórmio é anormalmente ácido, porque os três cloros retiram densidade eletrônica por efeito indutivo. Isso o torna um doador fraco de ligação de hidrogênio — propriedade que define seu comportamento como solvente: o CHCl_3 solvata muito bem aceptores como cetonas e aminas, e é por isso que forma azeótropo com a acetona.

Entre moléculas de clorofórmio, porém, o efeito é modesto: não há bom aceptor disponível, já que o cloro é um aceptor pobre. Por isso a classificação *dipolo-dipolo* continua sendo a resposta correta para o líquido puro.

Por que o clorofórmio “resfriava a pele”

O enunciado menciona que o CHCl_3 reduzia a temperatura da pele em poucos minutos. O mecanismo é o mesmo diagrama de fases: sendo volátil (ferve a $334 \text{ K} = 61^\circ\text{C}$ sob 100 kPa), evapora rapidamente à temperatura corporal, e a **entalpia de vaporização** ($\Delta_{\text{vap}}H = 29,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) é retirada da própria pele.

O efeito anestésico local relatado em 1847 é, portanto, em parte *criogênico*. O efeito anestésico geral, que consagrou a substância, tem outra origem — a interação com membranas neuronais e canais iônicos.

O abandono clínico veio no século XX, quando se estabeleceu a **hepatotoxicidade**: o clorofórmio é metabolizado pelo citocromo P450 a fosgênio (COCl_2), que ataca proteínas hepáticas. É também carcinogênico e provoca arritmias cardíacas fatais. Foi substituído por anestésicos halogenados modernos, como o halotano e o sevoflurano.

Resolução comentada da OBQ 2026 — Modalidade A

VITTORIO DALL'OLIO • NOIC • 2026