



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2018



Modalidade B | 16 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2018

Gabarito rápido — Parte A

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

Conferência com o gabarito oficial

O caderno oficial da Fase III, Modalidade B, circula na versão *com gabarito*: além da alternativa correta destacada em **vermelho**, ele traz a **resolução completa** de cada questão, inclusive das analítico-expositivas. As dez alternativas da Parte A deste documento conferem com essa marcação, e todos os cálculos foram refeitos de forma independente.

Chama atenção a sequência de seis letras (a) consecutivas, entre as questões 2 e 7. As marcações foram lidas uma a uma no arquivo oficial — é a montagem da prova, não erro de leitura.

Divergências no material oficial

A resolução publicada contém três deslizes, todos corrigidos e sinalizados nas questões correspondentes:

- **Questão 11(a):** o terceiro passo do mecanismo é encerrado com “+ FeCl₃”, citando um catalisador que não aparece no enunciado — o catalisador é o AlCl₃, e é ele que se regenera;
- **Questão 11(d):** o rendimento final é publicado como 7,536 kg. A conta correta, a partir dos 9,2 kg teóricos que a própria resolução obtém, é $9,2 \times 0,80 = 7,36$ kg;
- **Questão 11(e):** a tabela do enunciado atribui ao clorobenzeno temperatura de fusão de +45 °C. O valor correto é **-45 °C** — faltou o sinal negativo, e com ele o clorobenzeno seria sólido à temperatura ambiente, o que não é.

Convenções adotadas

Massas molares (em g mol⁻¹): H=1,008; C=12,01; N=14,01; O=16,00; F=19,00; Na=22,99; Mg=24,31; S=32,07; Cl=35,45; Ag=107,9. $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$; $K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ °C kg mol}^{-1}$.

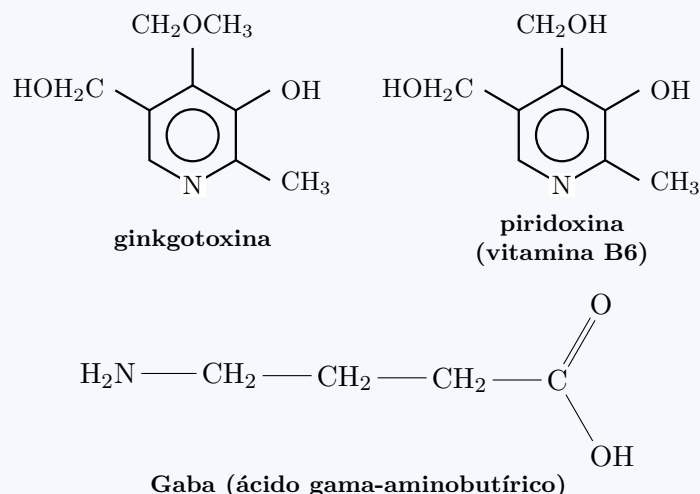
Parte A

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

O *Ginkgo biloba* é a única espécie ainda existente da família Ginkgoaceae e por isso tem sido chamada de “fóssil vivo”. Por apresentar propriedades terapêuticas, é uma das plantas mais empregadas em remédios caseiros ou em fitoterápicos em todo o mundo. O extrato quimicamente complexo, resultante do uso da **mistura de água e acetona**, é composto por mais de quarenta substâncias.

As sementes contêm o alcaloide **ginkgotoxina**, substância tóxica estruturalmente semelhante à **vitamina B6**. A vitamina B6 participa de reações enzimáticas importantes do metabolismo de aminoácidos e da biossíntese de neurotransmissores como a dopamina, a serotonina e o ácido gama-aminobutírico (**Gaba**).



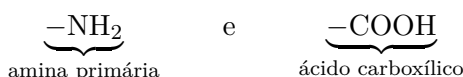
Com base nas informações apresentadas, assinale a alternativa **correta**.

- As funções orgânicas oxigenadas presentes na ginkgotoxina são éter, álcool e cetona.
- A ginkgotoxina e a vitamina B6 têm a mesma fórmula molecular.
- O solvente utilizado para se extrair o complexo das substâncias é uma substância pura.
- O Gaba é uma substância de função mista que pertence à classe dos aminoácidos.
- Ginkgotoxina e piridoxina são insolúveis em água, enquanto o Gaba é muito solúvel em água.

Resolução comentada

(d) — Correta

O Gaba é o ácido 4-aminobutanoico, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$. Ele carrega **duas** funções em uma mesma molécula:



Essa é exatamente a definição de **função mista** — e a combinação amina + ácido carboxílico define a classe dos **aminoácidos**. A afirmativa está correta nos dois pontos.

Vale notar, de passagem, que o Gaba é um aminoácido *não proteico*: o grupo amino está no carbono 4, e não no carbono α (o vizinho da carboxila), como nos vinte aminoácidos que compõem as proteínas. Por isso ele não entra em cadeias peptídicas — sua função no organismo é ser o principal neurotransmissor *inibitório* do sistema nervoso central.

(a) — Falsa

A afirmativa erra ao incluir **cetona**. Percorrendo a ginkgotoxina, as funções oxigenadas presentes são:

- éter** — no grupo $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$;
- álcool** — no grupo $-\text{CH}_2-\text{OH}$;
- fenol** — na hidroxila ligada *diretamente* ao anel aromático.

Não há nenhuma carbonila na molécula, e portanto não há cetona. O que a alternativa chama de cetona é, na verdade, o **fenol** — e a distinção importa: fenol é ácido fraco, cetona é eletrófilo. São comportamentos químicos opostos.

(b) — Falsa

As duas moléculas são estruturalmente semelhantes — daí a toxicidade da ginkgotoxina, que compete com a vitamina B6 pelos mesmos sítios enzimáticos — mas não são isômeras. A ginkgotoxina é a piridoxina com uma das hidroxilas **metilada**, o que acrescenta um CH_2 :



Um carbono e dois hidrogênios de diferença. Substâncias com fórmulas moleculares diferentes não podem ser isômeras.

(c) — Falsa

O próprio enunciado entrega a resposta: o extrato resulta do uso da “**mistura** de água e acetona”. Mistura de duas substâncias é, por definição, uma **solução** — material, não substância pura. Uma substância pura tem composição fixa e ponto de ebulição constante; a mistura água/acetona não tem nem uma coisa nem outra.

(e) — Falsa

As três moléculas são **polares e solúveis em água**. Ginkgotoxina e piridoxina possuem hidroxilas, um nitrogênio piridínico e grupos éter — todos capazes de fazer ligação de hidrogênio com a água. A vitamina B6, aliás, é justamente a vitamina **hidrossolúvel** por excelência: é excretada na urina e precisa ser reposta diariamente, ao contrário das lipossolúveis (A, D, E, K).

Resposta

Alternativa (d) Gaba = amina + ácido carboxílico = aminoácido

Questão 2

Quando o magnésio reage com solução de HNO_3 forma-se uma mistura gasosa de hidrogênio, nitrogênio, monóxido de nitrogênio e óxido de dinitrogênio, cuja composição depende da concentração do ácido. O gráfico de composição molar (%) *versus* concentração de HNO_3 (%) mostra (SULCIUS, *J. Chem. Educ.*, v. 92, p. 1971, 2015):

- N_2 domina em ácido muito diluído e decai rapidamente;
- H_2 cresce e passa a dominar acima de $\approx 16\%$;
- NO e N_2O aparecem em proporções menores, com N_2O sempre a mais baixa na faixa de 2 a 18 %;
- em 10 %, H_2 e NO têm a mesma composição molar.

Assinale a alternativa **correta**:

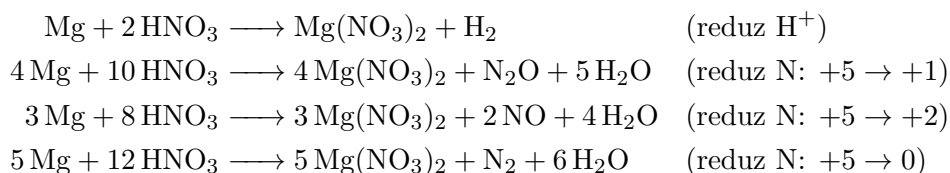
- a) Utilizando concentrações entre 2 % e 18 %, a reação que envolve a redução do nitrogênio de $\text{Nox} +5$ para $+1$ é aquela com formação de menor % de produto.
- b) Apenas a reação de produção de H_2 e N_2 correspondem a reações de oxirredução.
- c) Acima de 16 % de HNO_3 , a produção de NO é a termodinamicamente mais favorável.
- d) Em 10 %, a diferença de potencial padrão da reação de produção de H_2 é igual à da produção de NO , uma vez que as concentrações desses gases são iguais.
- e) Apenas pelo cálculo das diferenças de potenciais padrão pode-se prever quais produtos são termodinamicamente mais favoráveis.

Resolução comentada

Passo 1 — mapear os números de oxidação. No HNO_3 o nitrogênio está em $+5$. Os quatro produtos gasosos correspondem a quatro destinos distintos:

Produto	Nox do N	ΔNox	Espécie reduzida
N_2	0	-5	nitrogênio
NO	+2	-3	nitrogênio
N_2O	+1	-4	nitrogênio
H_2	—	—	hidrogênio ($+1 \rightarrow 0$)

Em todos os quatro casos o Mg é oxidado ($0 \rightarrow +2$); o que muda é *quem* é reduzido. Exemplos balanceados:



(b) — Falsa

Todas as quatro são reações de oxirredução: em todas o magnésio metálico é oxidado a Mg^{2+} . A alternativa exclui arbitrariamente NO e N_2O .

(a) — Verdadeira

“Redução de $+5$ para $+1$ ” é exatamente a formação de N_2O . E o gráfico mostra que, em toda a faixa de 2 a 18 %, a curva do N_2O é a mais baixa — menor porcentagem molar de produto. A leitura termodinâmica: a proporção dos produtos reflete a competição entre processos paralelos. O que produz *menos* produto é o que tem a menor queda de energia livre de Gibbs, ou seja, é o *menos* favorável:

$$\Delta G^\circ = -nF \Delta E^\circ$$

(d) — Falsa

Composições molares iguais indicam ΔG° **iguais**, não ΔE° iguais. A ponte entre as duas grandezas carrega o fator n :

$$\Delta E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF}$$

Como o número de elétrons transferidos difere em cada caso ($n = 2$ para H_2 , $n = 6$ para NO , $n = 8$ para N_2O , $n = 10$ para N_2), ΔG° **igual implica ΔE° diferente**. É justamente o inverso do que a alternativa afirma.

(c) — Falsa

Erro de leitura do gráfico: acima de 16 % quem domina é o H_2 , não o NO .

(e) — Falsa

Mesma armadilha da (d). O critério termodinâmico de espontaneidade é ΔG° , e ele não é monotônico em ΔE° quando n varia. Uma semirreação com ΔE° menor pode ter ΔG° mais negativo se mover mais elétrons.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 3

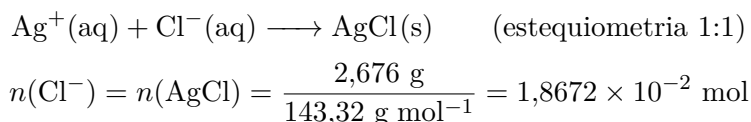
Uma amostra de 0,930 g de uma mistura de NaCl e MgCl_2 foi dissolvida em água. A adição de excesso de $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ precipitou todo o cloreto como $\text{AgCl}(\text{s})$. A massa do precipitado seco foi 2,676 g. Qual foi a porcentagem em massa de NaCl na mistura original?

- a) 23,8 %
- b) 16,9 %
- c) 29,2 %
- d) 45,7 %
- e) 39,8 %

Resolução comentada

Estratégia. Todo o cloreto dos *dois* sais vira AgCl . A massa do precipitado é, portanto, um contador de mols de Cl^- . Com duas equações (massa total e mols de cloreto) e duas incógnitas, o sistema fecha.

Passo 1 — quanto cloreto havia



Passo 2 — montar o sistema

Seja x a massa de NaCl . Então a massa de MgCl_2 é $0,930 - x$. Cada mol de NaCl traz 1 mol de Cl^- ; cada mol de MgCl_2 traz 2:

$$\underbrace{\frac{x}{58,44}}_{\text{Cl}^- \text{ do NaCl}} + \underbrace{\frac{2(0,930 - x)}{95,21}}_{\text{Cl}^- \text{ do MgCl}_2} = 1,8672 \times 10^{-2}$$

Passo 3 — resolver

$$\begin{aligned} 0,017112x + 0,021006(0,930 - x) &= 0,018672 \\ 0,017112x + 0,019536 - 0,021006x &= 0,018672 \\ -0,003894x &= -0,000864 \\ x &= 0,2218 \text{ g} \end{aligned}$$

Passo 4 — porcentagem

$$\%m(\text{NaCl}) = \frac{0,2218 \text{ g}}{0,930 \text{ g}} \times 100 \% = 23,9 \%$$

Conferência. $m(\text{MgCl}_2) = 0,708 \text{ g} \Rightarrow n = 7,44 \times 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow 1,488 \times 10^{-2} \text{ mol de Cl}^-$; $n(\text{NaCl}) = 3,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Soma: $1,868 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ✓.

Sobre a resolução oficial

O gabarito assinala corretamente a alternativa (a), mas sua aritmética (que arredonda $M(\text{NaCl})$ a 58,5, $M(\text{MgCl}_2)$ a 95,3 e $M(\text{AgCl})$ a 143,2, e ainda trunca os coeficientes intermediários) desemboca em 22,7 % — valor que não corresponde a alternativa nenhuma. O sistema é **mal condicionado**: o coeficiente de x resulta da diferença $0,017112 - 0,021006$, dois números próximos, de modo que erros na quarta casa se amplificam por um fator ≈ 5 no resultado final. Com massas molares completas o valor é 23,9 %, que arredonda para a alternativa (a).

Resposta

Alternativa (a) 23,8 %

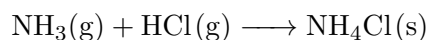
Questão 4

Um recipiente de 2,5 L contendo amônia gasosa a 0,78 atm e 18,5 °C foi conectado a outro de 1,4 L com cloreto de hidrogênio gasoso a 0,93 atm e 18,5 °C. A combinação desses gases leva à formação de cloreto de amônio sólido. Qual a massa aproximada formada desse composto, o gás que sobrou e sua pressão?

- a) 2,91 g; amônia; 0,166 atm.
- b) 1,44 g; amônia; 0,166 atm.
- c) 3,19 g; cloreto de hidrogênio; 0,332 atm.
- d) 1,44 g; cloreto de hidrogênio; 0,332 atm.
- e) 1,44 g; amônia; 0,332 atm.

Resolução comentada

Este é o clássico experimento do “anel de fumaça”: NH_3 e HCl gasosos se encontram e precipitam NH_4Cl sólido — sólido branco que *sai* da fase gasosa, reduzindo drasticamente a pressão total.

**Passo 1 — mols de cada gás antes da conexão**

$T = 18,5 + 273,15 = 291,65 \text{ K}$, e $RT = 0,082 \times 291,65 = 23,92 \text{ atm L mol}^{-1}$.

$$n(\text{NH}_3) = \frac{pV}{RT} = \frac{0,78 \times 2,5}{23,92} = \frac{1,950}{23,92} = 8,15 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{0,93 \times 1,4}{23,92} = \frac{1,302}{23,92} = 5,44 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 2 — reagente limitante

A estequiometria é 1:1, então basta comparar os mols diretamente:

$$n(\text{HCl}) = 0,0544 < n(\text{NH}_3) = 0,0815 \Rightarrow \text{HCl é o limitante}$$

Passo 3 — massa de NH_4Cl

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{HCl}) = 5,44 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14,01 + 4(1,008) + 35,45 = 53,49 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = (5,44 \times 10^{-2})(53,49) = 2,91 \text{ g}$$

Passo 4 — o gás em excesso e sua pressão

Sobra amônia:

$$n(\text{NH}_3)_{\text{rem}} = 0,0815 - 0,0544 = 2,71 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

O ponto sutil: agora os recipientes estão **conectados**, então o volume disponível é a soma, $V = 2,5 + 1,4 = 3,9 \text{ L}$. O NH_4Cl é sólido e não contribui para a pressão.

$$p(\text{NH}_3) = \frac{nRT}{V} = \frac{(2,71 \times 10^{-2})(23,92)}{3,9} = \frac{0,6483}{3,9} = 0,166 \text{ atm}$$

Distratores

As alternativas com 1,44 g usam metade dos mols; a de 0,332 atm esquece de somar os volumes; (c) e (d) erram o reagente limitante.

Resposta

Alternativa (a) 2,91 g; NH_3 ; 0,166 atm

Questão 5

O raio covalente do hidrogênio é de 74 pm. Suponha que os átomos de hidrogênio possam ser dispostos lado a lado em uma única linha. Qual é a massa de uma linha de átomos de hidrogênio com exatamente 10 cm de comprimento?

- a) $1,1 \times 10^{-15}$ g
- b) $7,4 \times 10^{-10}$ g
- c) $2,3 \times 10^{-15}$ g
- d) $1,1 \times 10^{-21}$ g
- e) $7,4 \times 10^{-11}$ g

Resolução comentada

A ideia. Cada átomo ocupa, ao longo da linha, um comprimento igual ao seu **diâmetro** — não ao raio. Esse é o único ponto onde a questão pode derrubar o candidato, e é exatamente o erro que gera a alternativa (c).

Passo 1 — diâmetro do átomo

$$d_{\text{H}} = 2r_{\text{H}} = 2 \times 74 \text{ pm} = 148 \text{ pm}$$

Convertendo para centímetros ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m} = 10^{-10} \text{ cm}$):

$$d_{\text{H}} = 148 \times 10^{-10} \text{ cm} = 1,48 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Passo 2 — quantos átomos cabem em 10 cm

$$N = \frac{10 \text{ cm}}{1,48 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 6,757 \times 10^8 \text{ átomos}$$

Passo 3 — converter para mols

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{6,757 \times 10^8}{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,122 \times 10^{-15} \text{ mol}$$

Passo 4 — massa

$$m = nM = (1,122 \times 10^{-15} \text{ mol})(1,008 \text{ g mol}^{-1}) = 1,13 \times 10^{-15} \text{ g}$$

Ordem de grandeza

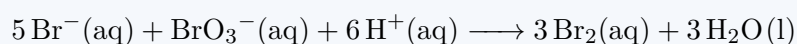
Um fio de 10 cm com um único átomo de espessura pesa cerca de um femtograma. Para comparação, uma bactéria típica pesa $\sim 10^{-12}$ g — mil vezes mais. É uma boa medida de quão pouca matéria existe em uma dimensão só.

Resposta

Alternativa (a) $1,1 \times 10^{-15} \text{ g}$

Questão 6

Considere a reação e sua lei de velocidade experimental:



$$v = k [\text{Br}^-] [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]^2$$

Qual afirmação está correta?

- a) Dobrando a concentração de Br^- e de BrO_3^- e reduzindo à metade a de H^+ , a velocidade não se altera.
- b) A ordem geral é 12.
- c) A unidade da constante k é $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$.
- d) Uma alteração na concentração de Br^- ou BrO_3^- não afeta a velocidade.
- e) Dobrando a concentração de Br^- ou de BrO_3^- e reduzindo à metade a de H^+ , a velocidade não se altera.

Resolução comentada

Princípio. A lei de velocidade é *experimental*: os expoentes não vêm dos coeficientes estequiométricos. Aqui, apesar dos coeficientes 5, 1 e 6, as ordens parciais são 1, 1 e 2.

(b) — Falsa

A ordem geral é a **soma** dos expoentes:

$$n_{\text{total}} = 1 + 1 + 2 = 4$$

O valor 12 viria de somar os coeficientes estequiométricos ($5 + 1 + 6$) — exatamente o erro que a questão quer flagrar.

(a) — Verdadeira

Aplicando os três fatores simultaneamente:

$$v' = k (2[\text{Br}^-]) (2[\text{BrO}_3^-]) \left(\frac{[\text{H}^+]}{2} \right)^2 = k [\text{Br}^-] [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]^2 \times \frac{2 \times 2}{4} = v$$

Os fatores se cancelam exatamente: $\frac{4}{4} = 1$. A velocidade **não muda**.

(c) — Falsa

Isolando k :

$$k = \frac{v}{[\text{Br}^-] [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]^2}$$

$$[k] = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^4} = \text{mol}^{-3} \text{ dm}^9 \text{ s}^{-1}$$

A regra geral: para ordem total n , $[k] = (\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{ s}^{-1}$. Com $n = 4$ isso dá $(\text{mol dm}^{-3})^{-3} \text{ s}^{-1} \checkmark$. A unidade $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ é a da *velocidade*, e só coincidiria com a de k se a reação fosse de ordem zero.

(d) — Falsa

Ambas aparecem na lei com expoente 1: dobrar qualquer uma **dobra** v .

$$v' = k (2[\text{Br}^-]) [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]^2 = 2v$$

(e) — Falsa

Note o “ou” no lugar do “e”. Alterando apenas uma das duas:

$$v' = k (2[\text{Br}^-]) [\text{BrO}_3^-] \left(\frac{[\text{H}^+]}{2} \right)^2 = \frac{2}{4} v = \frac{v}{2}$$

A velocidade cai pela metade. A diferença entre (a) e (e) é uma única conjunção.

Sobre a resolução oficial

O gabarito escreve, no item (c), a fração invertida ($k = [\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2/v$) e conclui $\text{mol}^3 \text{ dm}^{-9} \text{ s}$. O veredito (“FALSA”) está certo, mas a unidade correta de k é a recíproca disso: $\text{mol}^{-3} \text{ dm}^9 \text{ s}^{-1}$.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 7

O Fleróvio (Fl) é um elemento químico artificial, de número atômico 114, situado na Tabela Periódica imediatamente abaixo do chumbo. Até o momento sintetizaram-se apenas alguns átomos, e a aparência física de uma amostra maior ainda não é conhecida. Com base em sua posição, o elemento 114 é mais provável que seja um:

- Metal cinza-prateado.
- Líquido volátil avermelhado.
- Gás verde-amarelo pálido.
- Cristal incolor.
- Sólido em pó preto.

Resolução comentada

Passo 1 — localizar o elemento. Abaixo do chumbo ($Z = 82$) significa **Grupo 14**, período 7. Confirmação pela distribuição eletrônica: o fleróvio termina em $7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^2$ — dois elétrons no subnível p , assinatura do Grupo 14.

Passo 2 — a tendência descendente do Grupo 14

Percorrendo a família de cima para baixo, o **caráter metálico aumenta**:

Z	Elemento	Caráter	Aspecto
6	C	não metal	grafita preta / diamante incolor
14	Si	semimetal	sólido cinza com brilho metálico
32	Ge	semimetal	sólido branco-acinzentado, quebradiço
50	Sn	metal	branco-prateado, dúctil
82	Pb	metal	cinza-azulado, mole
114	Fl	metal (previsto)	cinza-prateado

A causa física: descendo o grupo, o raio atômico cresce e a energia de ionização cai, de modo que os elétrons de valência se deslocalizam com mais facilidade — condição para a ligação metálica.

Passo 3 — extrapolação

Do estanho para baixo os elementos já são metais sólidos, cinza-prateados. O fleróvio, imediatamente abaixo do chumbo, deve seguir o mesmo padrão.

Descartando as demais

- (b) Líquido volátil avermelhado descreve o Br_2 — halogênio, Grupo 17.
- (c) Gás verde-amarelo pálido é o Cl_2 — também Grupo 17.
- (d) Cristal incolor sugere sólido iônico ou molecular, não metal.
- (e) Sólido em pó preto lembra o carbono amorfo, topo do grupo — justamente o extremo oposto da tendência.

Um detalhe que a questão não cobra

Cálculos relativísticos sugerem que o fleróvio pode ser *anormalmente* volátil e pouco reativo — quase um “gás nobre metálico” — por causa da forte estabilização relativística do subnível $7s$ e da divisão do $7p$. Mas a questão pede explicitamente a previsão *com base na posição na Tabela Periódica*, e essa extrapolação leva a (a).

Resposta

Alternativa (a) metal cinza-prateado

Questão 8

A reação abaixo indica a possibilidade de obtenção de hidrogênio a partir do monóxido de carbono:



Analisando os dados, afirma-se:

- I. Um aumento da pressão total sobre o sistema não altera o estado de equilíbrio;
- II. Uma diminuição da temperatura favorece o aumento na produção de gás hidrogênio;
- III. O valor de $K_p > K_C$ nas condições dadas;
- IV. A concentração final de cada componente no equilíbrio, quando se misturam um mol de cada reagente com dois mols de cada produto, na temperatura da experiência, em balão de 1 L, é $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,46 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 2,54 \text{ mol L}^{-1}$.

Estão corretas as afirmações:

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

Resolução comentada

Esta é a *water-gas shift reaction*, etapa industrial clássica na produção de hidrogênio. Vamos julgar as quatro afirmações.

I — Verdadeira

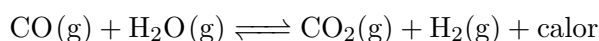
Contando mols de gás nos dois lados:

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

Pelo Princípio de Le Chatelier, uma compressão desloca o equilíbrio para o lado de *menor* número de mols gasosos. Com $\Delta n = 0$ não existe esse lado, e a pressão não desloca nada.

II — Verdadeira

$\Delta H^\circ < 0$: a reação direta é **exotérmica**. Tratando o calor como produto,



Resfriar remove “produto”, deslocando o equilíbrio para a **direita** — mais H_2 .

III — Falsa

A relação entre as duas constantes é

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

Como $\Delta n_{\text{gás}} = 0$, temos $(RT)^0 = 1$ e portanto

$$K_p = K_C = 0,625$$

Não há desigualdade.

IV — Falsa

Estado inicial: $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 1,00$ e $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 2,00 \text{ mol L}^{-1}$ (o balão tem 1 L, então mols e concentrações coincidem).

Primeiro, o sentido do deslocamento. O quociente de reação:

$$Q = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{2,00 \times 2,00}{1,00 \times 1,00} = 4,00$$

Como $Q = 4,00 > K_C = 0,625$, há excesso de produtos: o equilíbrio se desloca para a **esquerda**. Já aqui a afirmação IV falha, pois ela propõe $[\text{CO}]$ *caindo* de 1,00 para 0,46 — deslocamento para a direita.

Agora o cálculo completo. Seja x o avanço no sentido inverso:

	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
Início	1,00	1,00	2,00	2,00
Variação	+x	+x	-x	-x
Equilíbrio	1,00 + x	1,00 + x	2,00 - x	2,00 - x

$$K_C = \frac{(2,00 - x)^2}{(1,00 + x)^2} = 0,625$$

Como ambos os lados são quadrados perfeitos, extrai-se a raiz diretamente:

$$\frac{2,00 - x}{1,00 + x} = \sqrt{0,625} = 0,7906$$

$$2,00 - x = 0,7906 + 0,7906x \implies 1,2094 = 1,7906x \implies x = 0,675$$

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 1,68 \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 1,32 \text{ mol L}^{-1}$$

Verificação: $\frac{(1,32)^2}{(1,68)^2} = \frac{1,742}{2,822} = 0,617 \approx K_C \checkmark$

Os valores de IV (0,46 e 2,54) dariam $Q = (2,54/0,46)^2 = 30,5$, quase 50 vezes o K_C . Falsa.

Conclusão

Corretas: **I e II**.

Sobre a resolução oficial

O gabarito marca (b) corretamente, mas ao refutar IV apresenta $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 2,1$ e $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$. O balanço de matéria fecha ($2,1 + 0,9 = 3,0$), mas eles não satisfazem a constante: $(0,9/2,1)^2 = 0,18$, contra os 0,625 exigidos. Trata-se de um deslocamento excessivo. O valor correto é $x = 0,675$, levando a 1,68 e 1,32 mol L^{-1} . De todo modo, a afirmação IV é falsa por qualquer dos dois caminhos, e a alternativa (b) permanece.

Resposta

Alternativa (b) I e II apenas

Questão 9

Os gráficos abaixo foram construídos após a avaliação da variação na temperatura de congelamento de duas soluções aquosas: uma constituída pelo soluto A e outra pelo soluto B. As retas obtidas foram:

$$\Delta T_A = -5,58 \times W \quad \Delta T_B = -1,86 \times W$$

com W em mol kg^{-1} e ΔT em $^{\circ}\text{C}$. Considerando as informações contidas nos gráficos, os solutos A e B eram respectivamente:

- Brometo de cálcio e cloreto férrico.
- Cloreto de potássio e sulfato de sódio.
- Glicose e cloreto de sódio.
- Iodeto de potássio e sacarose.
- Sacarose e glicose.

Resolução comentada

A lei em jogo. O abaixamento crioscópico é uma propriedade *coligativa*: depende apenas do **número de partículas** dissolvidas, nunca da natureza química delas.

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

onde $K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ }^{\circ}\text{C kg mol}^{-1}$ e i é o **fator de van't Hoff** — o número de partículas liberadas por fórmula dissolvida.

Passo 1 — extrair i dos coeficientes angulares

O coeficiente angular de cada reta é $-i K_f$:

$$i_B = \frac{1,86}{1,86} = 1 \quad i_A = \frac{5,58}{1,86} = 3$$

Passo 2 — traduzir

- Soluto B** ($i = 1$): **não eletrólito** — dissolve-se como molécula intacta. Açúcares (glicose, sacarose), ureia, álcoois.
- Soluto A** ($i = 3$): **eletrólito** que libera **três** íons. Exemplos: CaBr_2 , MgCl_2 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 .

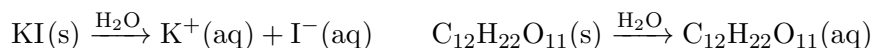
Passo 3 — testar as alternativas

	Soluto A	i_A	Soluto B	i_B
(a)	CaBr_2	3 ✓	FeCl_3	4 ×
(b)	KCl	2 ×	Na_2SO_4	3 ×
(c)	glicose	1 ×	NaCl	2 ×
(e)	sacarose	1 ×	glicose	1 ×
(d)	KI	2	sacarose	1 ✓

Passo 4 — decidir

A restrição decisiva é o soluto B, cujo $i = 1$ está *exatamente* determinado pelo coeficiente 1,86: B tem de ser um não eletrólito. Isso elimina (a), (b) e (c) de imediato. Entre (e) e (d), a (e) põe dois não eletrólitos — retas coincidentes, incompatível com o gráfico, que mostra A descendo três vezes mais rápido.

Resta a (d): KI é eletrólito forte (dissocia em K^+ e I^- , aumentando o número de partículas) e a sacarose é molecular. A ordem qualitativa é a única correta entre as cinco.

**Falha de elaboração do gráfico**

Aqui há uma inconsistência real. O coeficiente $-5,58$ exige $i_A = 3$, mas o KI da alternativa (d) fornece $i = 2$, o que daria $\Delta T_A = -3,72 \times W$. Nenhuma das cinco alternativas oferece o par correto ($i_A = 3$, $i_B = 1$) — seria preciso algo como “brometo de cálcio e sacarose”.

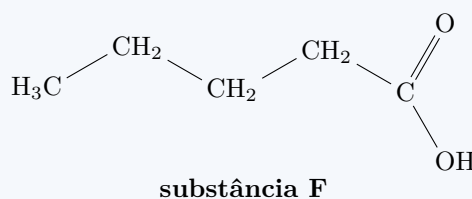
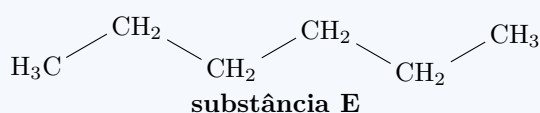
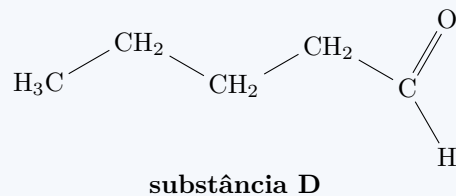
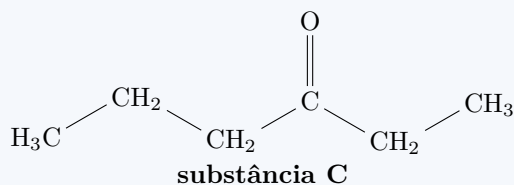
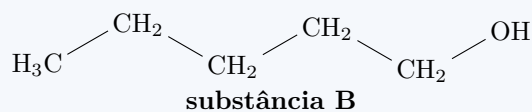
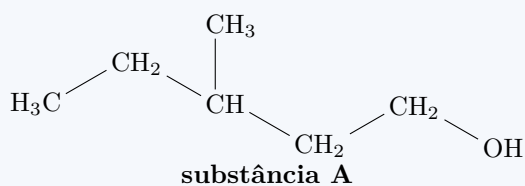
Isto é, os valores numéricos do gráfico e o rol de alternativas foram construídos com critérios diferentes. A questão só se resolve pela leitura **qualitativa** que o próprio gabarito oficial propõe: “na mesma concentração, a solução com maior ΔT é a que tem maior número de partículas”. Sob esse critério (d) é a única resposta possível, e é a assinalada.

Resposta

Alternativa (d) KI e sacarose

Questão 10

Nos laboratórios químicos são usadas muitas substâncias como solventes, reagentes ou intermediários químicos. Algumas dessas substâncias têm suas fórmulas estruturais apresentadas a seguir:



Com relação a essas substâncias, assinale a alternativa **INCORRETA**:

- As substâncias A e B são isômeros constitucionais esqueletais; as substâncias C e D são isômeros constitucionais funcionais.
- A reação entre as substâncias B e F produz um éster com o nome sistemático hexanoato de hexila.
- A ordem **crescente** de polaridade dessas substâncias é $F < B < A < D < C < E$.
- A substância A apresenta temperaturas de fusão e de ebulição menores que a substância B.
- A substância D pode estabelecer equilíbrio tautomérico com o hex-1-en-1-ol.

Resolução comentada

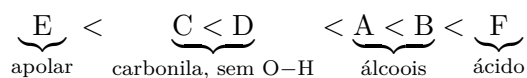
Identificando as seis. Todas têm **seis carbonos** — a questão varia apenas a função e a ramificação, o que a torna um exercício concentrado sobre isomeria e forças intermoleculares.

	Nome	Fórmula	Função
A	3-metilpentan-1-ol	$C_6H_{14}O$	álcool (ramificado)
B	hexan-1-ol	$C_6H_{14}O$	álcool (linear)
C	hexan-3-ona	$C_6H_{12}O$	cetona
D	hexanal	$C_6H_{12}O$	aldeído
E	hexano	C_6H_{14}	hidrocarboneto
F	ácido hexanoico	$C_6H_{12}O_2$	ácido carboxílico

(c) — a alternativa incorreta

A sequência de letras está certa; o que está errado é a **palavra**. A ordem $F < B < A < D < C < E$ é a ordem **decrescente** de polaridade, não a crescente.

Basta olhar as pontas para perceber: a alternativa coloca o **ácido carboxílico** (F) como o *menos* polar e o **hidrocarboneto** (E) como o *mais* polar — exatamente o inverso do que qualquer critério indica. Ordenando corretamente por polaridade crescente:



O raciocínio por trás de cada degrau:

- E** é um alcano: sem heteroátomo, sem dipolo, só dispersão de London;
- C** e **D** têm carbonila, logo dipolo permanente — mas *não* doam ligação de hidrogênio, por não terem H ligado a oxigênio;
- A** e **B** têm $-OH$: doam e recebem ligação de hidrogênio;
- F** tem $-COOH$: hidroxila e carbonila na mesma função, forma dímeros com duas ligações de hidrogênio e é o mais polar do conjunto.

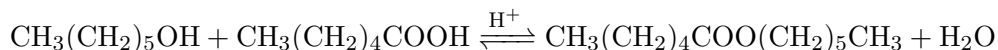
(a) — correta

A e **B** têm a mesma fórmula, $C_6H_{14}O$, e a mesma função (álcool primário); diferem apenas no **esqueleto carbônico** — um é ramificado, o outro linear. É isomeria de cadeia (esqueletal) ✓

C e **D** têm a mesma fórmula, $C_6H_{12}O$, e **funções diferentes** — cetona e aldeído. É isomeria funcional ✓

(b) — correta

Esterificação de Fischer entre o álcool **B** e o ácido **F**:



O nome do éster monta-se do acila para a alcoila: o ácido hexanoico dá *hexanoato* e o hexan-1-ol dá *de hexila*. **Hexanoato de hexila** ✓

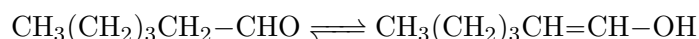
(d) — correta

A e **B** têm a mesma massa molar e a mesma função — o que os diferencia é a **forma**. A ramificação de **A** deixa a molécula mais esférica e compacta, reduzindo a área de contato disponível para as forças de dispersão entre moléculas vizinhas. Menos contato, interações mais fracas, temperaturas de fusão e ebulição menores:

$$T_e(3\text{-metilpentan-1-ol}) \approx 152\text{ }^\circ\text{C} \quad T_e(\text{hexan-1-ol}) \approx 157\text{ }^\circ\text{C}$$

(e) — correta

D é o hexanal, e todo aldeído com hidrogênio no carbono α está em equilíbrio ceto-enólico com o enol correspondente:



O enol formado é justamente o **hex-1-en-1-ol** ✓ O equilíbrio é deslocadíssimo para o lado da carbonila — tipicamente 10^{-6} ou menos de enol —, porque a ligação $C=O$ é mais forte que a $C=C$, mas ele existe e é a base de reações como a aldólica.

Ceto-enólico: por que o enol quase não existe

Vale quantificar. A ligação $C=O$ vale cerca de 745 kJ mol^{-1} contra 610 kJ mol^{-1} da $C=C$, e a $O-H$ do enol não compensa a $C-H$ perdida. O saldo favorece a forma *ceto* por uns 45 kJ mol^{-1} , o que a $25\text{ }^\circ\text{C}$ significa uma proporção da ordem de $10^7:1$.

Há exceções célebres, e todas se explicam por algo que estabilize o enol: no fenol, o enol é aromático e domina completamente; na acetilacetona, o enol faz ligação de hidrogênio intramolecular e chega a 80% em fase gasosa.

Resposta

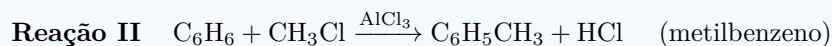
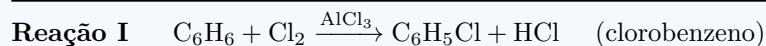
Alternativa (c) a ordem dada é **decrecente**, não crescente

Parte B

Questões Analítico-Expositivas

Questão 11 — Benzeno: mecanismo, orientação e rendimento

A primeira pessoa a isolar o benzeno foi Michael Faraday, em 1825. Em 1834, Eilhardt Mitscherlich descobriu que o benzeno seria constituído por seis átomos de carbono e seis de hidrogênio, e em 1865 chegou-se à estrutura proposta por Friedrich August Kekulé. Considere as duas reações do benzeno abaixo:



- O mecanismo das reações com benzeno ocorre nas seguintes etapas: 1º passo, reação do catalisador com o reagente, gerando E^+ e Nu^- ; 2º passo, ataque do E^+ ao anel benzênico, gerando um carbocátion; 3º passo, reação do carbocátion com Nu^- , formando os produtos. Desenvolva o mecanismo para a **reação I**.
- Os produtos obtidos em ambas as reações apresentam os grupos substituintes $-\text{CH}_3$ e $-\text{Cl}$. O $-\text{CH}_3$ é um grupo ativante e, portanto, orientador *orto,para*-dirigente. Embora o $-\text{Cl}$ também seja *orto,para*-dirigente, atua como desativante. Justifique esse comportamento.
- Indique os produtos formados na cloração do tolueno na presença de luz, indicando o tipo de reação que ocorre.
- Utilizando-se 7,8 kg de benzeno com igual quantidade de cloreto de metila, que quantidade de tolueno, em quilogramas, se obtém considerando um rendimento de 80 %?
- Observe a tabela abaixo e justifique as propriedades físicas dos dois produtos obtidos.

Dados

Substância	T_f (°C)	T_e (°C)	Polaridade
Clorobenzeno	45	132	baixa
Metilbenzeno	-93	110,6	—

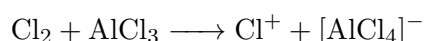
Massas molares (g mol^{-1}): $\text{C}_6\text{H}_6 = 78$; $\text{CH}_3\text{Cl} = 50,5$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 = 92$.

Resolução comentada

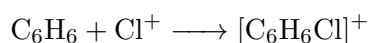
(a) O mecanismo da cloração do benzeno

Trata-se de uma **substituição eletrofílica aromática (SEAr)**, em três etapas.

1º passo — geração do eletrófilo. O AlCl_3 é um ácido de Lewis: seu alumínio tem orbital vazio e captura um par do cloro, polarizando e rompendo a molécula de Cl_2 :

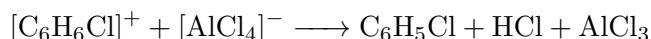


2º passo — ataque ao anel (etapa lenta). A nuvem π do benzeno ataca o Cl^+ , formando o **íon arênio** (complexo σ) — um carbocátion no qual a carga positiva está deslocalizada por ressonância sobre três carbonos do anel:



Esta é a etapa determinante, e é cara: o anel perde temporariamente a aromaticidade.

3º passo — rearomatização. O $[\text{AlCl}_4]^-$ atua como base e retira o próton do carbono que recebeu o cloro, restaurando o sexteto aromático e regenerando o catalisador:



Por que substituição, e não adição

É a pergunta que o esquema esconde. Um alceno comum reagiria com Cl_2 por *adição*, e sem catalisador. O benzeno não: a adição destruiria permanentemente a aromaticidade, custando os cerca de 150 kJ mol^{-1} de energia de ressonância. A substituição perde a aromaticidade apenas no intermediário e a recupera no terceiro passo — por isso é o caminho que a molécula escolhe. Vale registrar que a resolução oficial, ao escrever este item, encerra o terceiro passo com “+ FeCl_3 + HCl ”, citando um catalisador que não aparece em lugar nenhum do enunciado. O catalisador é o AlCl_3 , e é ele que se regenera. (O FeCl_3 *também* catalisa halogenações aromáticas — provavelmente a fonte do lapso.)

(b) Por que o cloro dirige *orto,para* mas desativa

Esta é a pergunta conceitual da questão, e a resposta está no fato de que os halogênios exercem **dois efeitos opostos**:

Efeito	Sinal	Consequência
Indutivo ($-I$)	retira	O cloro é muito eletronegativo e drena densidade eletrônica do anel pela ligação σ . Isso desativa o anel frente a eletrófilos.
Ressonância ($+M$)	doa	O par não ligante do cloro conjuga-se com o anel e despeja densidade nas posições <i>orto</i> e <i>para</i> . Isso dirige o ataque para essas posições.

O ponto decisivo é **qual dos dois vence, e em quê**:

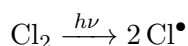
- na **velocidade**, vence o indutivo. A conjugação $3p(\text{Cl})-2p(\text{C})$ é ineficiente, porque os orbitais têm tamanhos muito diferentes e se sobrepõem mal. O anel fica com menos densidade que o benzeno puro, e reage mais devagar — o clorobenzeno nitra cerca de 30 vezes mais lentamente que o benzeno;
- na **regiosseletividade**, vence a ressonância. Ainda que fraca, ela estabiliza especificamente os íons arênio de ataque *orto* e *para*, nos quais a carga positiva pode cair sobre o carbono ligado ao cloro e ser aliviada pelo par não ligante.

O cloro **desativa** por indução e **dirige** *orto,para* por ressonância

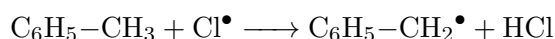
O halogênio é o único caso em que os dois efeitos se separam assim. Todo grupo ativante é *orto,para*-dirigente e todo grupo desativante é *meta*-dirigente — exceto os halogênios.

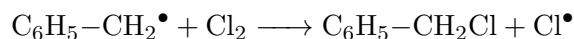
(c) Cloração do tolueno sob luz

A presença de **luz** (e a ausência de ácido de Lewis) muda completamente o mecanismo: em vez de gerar Cl^+ , a radiação promove a **homólise** do Cl_2 em dois radicais.



O radical cloro não ataca o anel — ele abstrai um hidrogênio da cadeia lateral, formando o **radical benzila**, excepcionalmente estável porque o elétron desemparelhado é deslocalizado sobre o anel aromático:





Produtos: **cloreto de benzila** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$) e **ácido clorídrico**

Tipo: **substituição via radical livre**, na cadeia lateral

O contraste com o item (a) é a lição da questão: **mesmos reagentes, condições diferentes, posições diferentes**. Com AlCl_3 e sem luz, o cloro entra no *anel*; com luz e sem catalisador, entra na *metila*.

(d) O rendimento em tolueno

“Igual quantidade” refere-se à massa: 7,8 kg de cada reagente.

Passo 1 — quem limita.

$$n(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{7800 \text{ g}}{78 \text{ g mol}^{-1}} = 100 \text{ mol} \quad n(\text{CH}_3\text{Cl}) = \frac{7800 \text{ g}}{50,5 \text{ g mol}^{-1}} = 154,5 \text{ mol}$$

A estequiometria é 1:1, então o **benzeno é o reagente limitante** — apesar de ambos entrarem com a mesma massa, o benzeno tem massa molar maior e fornece menos mols.

Passo 2 — rendimento teórico.

$$n(\text{tolueno}) = 100 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad m = 100 \times 92 = 9200 \text{ g} = 9,2 \text{ kg}$$

Passo 3 — rendimento real.

$$m_{\text{real}} = 9,2 \text{ kg} \times 0,80$$

$$m_{\text{real}} = \mathbf{7,36 \text{ kg de tolueno}}$$

Divergência com a resolução oficial

O material oficial monta o problema corretamente — identifica o benzeno como limitante e chega a 9,2 kg de rendimento teórico — mas erra na última linha, publicando 7,536 kg. A conta é direta:

$$9,2 \times 0,80 = 7,36 \quad (\text{e não } 7,536)$$

O valor publicado corresponderia a 80% de 9,42 kg, número que não aparece em nenhuma etapa. Trata-se de erro aritmético na multiplicação final.

(e) As propriedades físicas dos dois produtos

A diferença entre clorobenzeno e metilbenzeno resume-se a **qual substituinte** está no anel, e a consequência é o momento dipolar da molécula:

	Interação dominante	T_e
Clorobenzeno	O cloro é muito mais eletronegativo que o carbono, e a ligação C–Cl gera um dipolo permanente ($\mu \approx 1,7 \text{ D}$). Somam-se, então, dipolo-dipolo e dispersão de London — reforçada, esta última, pela alta polarizabilidade do cloro.	132 °C
Metilbenzeno	A metila e o anel têm eletronegatividades próximas; a molécula é praticamente apolar ($\mu \approx 0,36 \text{ D}$) e conta essencialmente com dispersão de London .	110,6 °C

Interações mais fortes exigem mais energia para separar as moléculas na vaporização — daí os 21 °C a mais no ponto de ebulição do clorobenzeno.

Um erro na tabela do enunciado

A tabela fornecida atribui ao clorobenzeno uma temperatura de fusão de $+45\text{ }^{\circ}\text{C}$. O valor correto é $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ — o clorobenzeno é **líquido** à temperatura ambiente, como qualquer pessoa que já o usou como solvente sabe. Faltou o sinal negativo.

O erro importa porque inverte a conclusão do item: com $+45\text{ }^{\circ}\text{C}$, a diferença de ponto de fusão entre os dois compostos seria de $138\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que sugeriria um efeito gigantesco. Com o valor correto, a diferença cai para $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ — ainda a favor do clorobenzeno, e ainda explicada pelo mesmo argumento de polaridade, mas em escala compatível com os $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ de diferença na ebulição.

Repare também que o ponto de fusão é a propriedade *menos* confiável para esse tipo de argumento, porque depende do empacotamento cristalino além das forças intermoleculares. O ponto de ebulição, que a tabela dá corretamente para os dois, é o dado que sustenta a justificativa.

Questão 12

Henry G. J. Moseley (1887–1915) estabeleceu o conceito de número atômico ao estudar os raios X emitidos pelos elementos. Os raios X emitidos por alguns elementos têm os seguintes comprimentos de onda:

Elemento	Comprimento de onda ($\text{\AA}$)
Ne	14,610
Ca	3,358
Zn	1,435
Zr	0,786
Sn	0,491

- Calcule a frequência ν dos raios X emitidos por cada um dos elementos, em Hz. *Dado:* $c = 3 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$.
- Desenhe e analise o gráfico de $\sqrt{\nu}$ versus número atômico.
- Explique como a curva do item (b) permitiu a Moseley prever a existência de elementos ainda não descobertos.
- Use o resultado do item (b) para prever o comprimento de onda dos raios X emitidos pelo ferro.
- Se um elemento emite raios X com comprimento de onda de $0,980\text{ \AA}$, qual seria esse elemento?

Resolução comentada

(a) Frequências

Para radiação eletromagnética no vácuo, $c = \lambda\nu$, logo $\nu = c/\lambda$. Lembrando que $1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ m}$ e $1\text{ s}^{-1} = 1\text{ Hz}$:

$$\nu(\text{Ne}) = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{14,610 \times 10^{-10} \text{ m}} = 2,053 \times 10^{17} \text{ Hz}$$

$$\nu(\text{Ca}) = \frac{3,00 \times 10^8}{3,358 \times 10^{-10}} = 8,934 \times 10^{17} \text{ Hz}$$

$$\nu(\text{Zn}) = \frac{3,00 \times 10^8}{1,435 \times 10^{-10}} = 2,091 \times 10^{18} \text{ Hz}$$

$$\nu(\text{Zr}) = \frac{3,00 \times 10^8}{0,786 \times 10^{-10}} = 3,817 \times 10^{18} \text{ Hz}$$

$$\nu(\text{Sn}) = \frac{3,00 \times 10^8}{0,491 \times 10^{-10}} = 6,110 \times 10^{18} \text{ Hz}$$

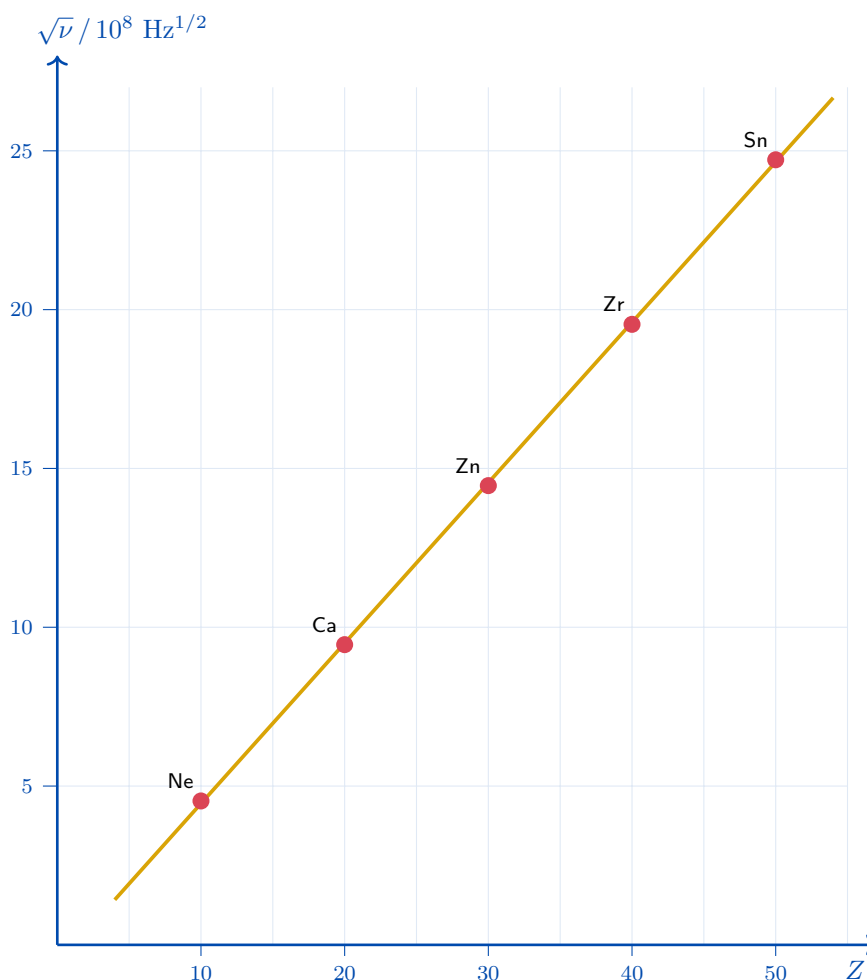
Erro de digitação no material oficial

O gabarito rotula *todas* as cinco linhas como “ $\nu(\text{Ne})$ ”. Os valores numéricos estão corretos e correspondem, na ordem, a Ne, Ca, Zn, Zr e Sn.

(b) O gráfico de Moseley

Tabelando Z contra $\sqrt{\nu}$ (em unidades de $10^8 \text{ Hz}^{1/2}$):

Elemento	Z	ν / Hz	$\sqrt{\nu} / 10^8 \text{ Hz}^{1/2}$
Ne	10	$2,053 \times 10^{17}$	4,531
Ca	20	$8,934 \times 10^{17}$	9,452
Zn	30	$2,091 \times 10^{18}$	14,459
Zr	40	$3,817 \times 10^{18}$	19,537
Sn	50	$6,110 \times 10^{18}$	24,718



Análise. Os cinco pontos caem sobre uma **reta**, e não sobre uma curva. Um ajuste por mínimos quadrados fornece

$$\sqrt{\nu} = (0,5046 Z - 0,598) \times 10^8 \text{ Hz}^{1/2}$$

isto é, $\sqrt{\nu}$ é **proporcional ao número atômico**. Essa é a **Lei de Moseley**, que se escreve na forma

$$\sqrt{\nu} = a (Z - b)$$

O parâmetro b (aqui $\approx 1,2$) é a *constante de blindagem*: o elétron que decai para a camada K não sente a carga nuclear inteira, pois o elétron remanescente naquela camada blindava parte dela.

(c) Como Moseley previu elementos desconhecidos

Antes de Moseley, a Tabela Periódica era ordenada por **massa atômica**, e essa ordenação apresentava anomalias conhecidas (Ar/K, Co/Ni, Te/I), resolvidas apenas por conveniência química. Ao mostrar que $\sqrt{\nu}$ cresce linearmente com uma grandeza *inteira*, Moseley demonstrou que a variável ordenadora correta é o número atômico — a carga do núcleo — e não a massa.

A consequência prática é direta. Como a relação é linear e Z assume apenas valores inteiros, cada elemento ocupa uma posição rigorosamente definida na reta. Medindo os raios X dos elementos conhecidos e ordenando-os, qualquer **salto** na sequência de inteiros denuncia uma *casa vazia*: um elemento que existe mas ainda não foi isolado.

Além disso, a reta permite **prever a frequência** que esse elemento faltante deverá emitir, dizendo aos experimentadores exatamente onde procurar. Foi assim que se fixaram as lacunas correspondentes aos elementos de $Z = 43$ (tecnécio), 61 (promécio), 72 (háfnio) e 75 (rênio), todos descobertos depois.

(d) Comprimento de onda dos raios X do ferro

O ferro tem $Z = 26$, situado entre o cálcio ($Z = 20$) e o zinco ($Z = 30$). Interpolando linearmente nesse intervalo:

$$\frac{\sqrt{\nu} - 9,452 \times 10^8}{14,459 \times 10^8 - 9,452 \times 10^8} = \frac{26 - 20}{30 - 20} = 0,600$$

$$\sqrt{\nu} = 9,452 \times 10^8 + 0,600 (5,007 \times 10^8) = 12,456 \times 10^8 \text{ Hz}^{1/2}$$

$$\nu = (12,456 \times 10^8)^2 = 1,551 \times 10^{18} \text{ Hz}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,551 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}} = 1,93 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\lambda(\text{Fe}) \approx 1,93 \text{ \AA}$$

Confronto com o valor real

O comprimento de onda experimental da linha $K\alpha$ do ferro é $1,936 \text{ \AA}$ — concordância de 0,3 % com a interpolação. Usando a reta global de mínimos quadrados do item (b) em vez da interpolação local, obtém-se $1,91 \text{ \AA}$, ainda dentro de 1,3 %. A interpolação local é mais precisa aqui porque o intervalo Ca–Zn está mais próximo do ponto de interesse.

(e) Identificando o elemento desconhecido

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{0,980 \times 10^{-10} \text{ m}} = 3,061 \times 10^{18} \text{ Hz}$$

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{3,061 \times 10^{18}} = 17,496 \times 10^8 \text{ Hz}^{1/2}$$

Esse valor cai entre os do Zn (14,459) e do Zr (19,537). Interpolando:

$$\frac{17,496 - 14,459}{19,537 - 14,459} = \frac{Z - 30}{40 - 30} \implies \frac{3,037}{5,078} = 0,598$$

$$Z = 30 + 10 (0,598) = 35,98 \approx 36$$

Como Z é necessariamente inteiro, o resultado 35,98 arredonda de forma inequívoca para 36 — e é justamente esse o poder do método de Moseley: a medida espectroscópica identifica o elemento sem qualquer ambiguidade química.

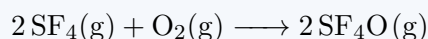
$$Z = 36 \implies \text{criptônio (Kr)}$$

Resposta

- (a) $2,053 \times 10^{17}$; $8,934 \times 10^{17}$; $2,091 \times 10^{18}$; $3,817 \times 10^{18}$; $6,110 \times 10^{18}$ Hz.
 (b) Reta: $\sqrt{\nu} \propto Z$ (Lei de Moseley, $\sqrt{\nu} = a(Z - b)$).
 (c) A linearidade em Z inteiro revela lacunas na sequência e prevê a frequência dos elementos faltantes.
 (d) $\lambda(\text{Fe}) \approx 1,93 \text{ \AA}$.
 (e) $Z = 36$ — criptônio.

Questão 13

O tetrafluoreto de enxofre (SF_4) reage vagarosamente com oxigênio para formar monóxido de tetrafluoreto de enxofre (SF_4O):



- Escreva a estrutura de Lewis para SF_4O na qual as cargas formais de todos os átomos sejam iguais a zero.
- Determine o arranjo estrutural de SF_4O e a geometria molecular mais provável baseada nesse arranjo.
- Use as entalpias médias de ligação para calcular a entalpia de reação e indique se a reação é endotérmica ou exotérmica.
- A decomposição de uma amostra de SF_4 produz 4,43 g de flúor e 1,87 g de enxofre; a de SF_6 produz 4,45 g de flúor e 1,25 g de enxofre. Mostre que os dados são consistentes com a lei das proporções múltiplas.
- O decafluoreto de dissulfeto decompõe-se a 150°C resultando nos fluoretos monossulfurados. Escreva a equação balanceada e identifique o Nox do enxofre em cada composto.

Dados

Ligação	Entalpia / kJ mol^{-1}
S=O	523
O=O	495
S–F	327
O–F	190
F–F	155
O–O	146

Resolução comentada

(a) Estrutura de Lewis com todas as cargas formais nulas

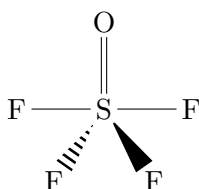
Contagem de elétrons de valência:

$$\underbrace{6}_{\text{S}} + \underbrace{4 \times 7}_{4\text{F}} + \underbrace{6}_{\text{O}} = 40 \text{ elétrons} = 20 \text{ pares}$$

A restrição “todas as cargas formais nulas” determina a estrutura de forma única. Recorde:

$$\text{CF} = e_{\text{valência}} - e_{\text{não ligantes}} - \frac{1}{2} e_{\text{ligantes}}$$

Para o oxigênio ter $\text{CF} = 0$ com 6 elétrons de valência, ele precisa de 4 elétrons não ligantes e $\frac{1}{2}(4) = 2$ — ou seja, uma **ligação dupla** $\text{S}=\text{O}$, não uma simples (que daria $\text{CF} = -1$ no O e $+1$ no S).



Verificação das cargas formais:

	S	F (cada)	O
Elétrons de valência	6	7	6
– elétrons não compartilhados	0	6	4
– $\frac{1}{2}$ compartilhados	6	1	2
Carga formal	0	0	0

Note que o enxofre fica com 12 elétrons ao seu redor — **octeto expandido**, permitido para elementos do terceiro período em diante, que dispõem de orbitais $3d$ energeticamente acessíveis.

(b) Arranjo eletrônico e geometria molecular

Contando domínios eletrônicos no enxofre (pela teoria VSEPR, uma ligação dupla conta como *um* domínio):

$$\underbrace{4}_{\text{S-F}} + \underbrace{1}_{\text{S=O}} + \underbrace{0}_{\text{pares isolados}} = 5 \text{ domínios}$$

Cinco domínios, zero pares isolados:

Arranjo eletrônico = **bipirâmide trigonal**

Como *todos* os cinco domínios são ligantes, a geometria molecular coincide com o arranjo: **bipirâmide trigonal**.

Onde fica o oxigênio. Na bipirâmide trigonal as posições não são equivalentes: as equatoriais têm três vizinhos a 90° , as axiais têm quatro. Domínios volumosos preferem a posição equatorial, menos congestionada. A ligação $\text{S}=\text{O}$, com densidade eletrônica maior que uma ligação simples, ocupa uma posição **equatorial**; os quatro flúores distribuem-se em duas posições axiais e duas equatoriais.

A distorção. A repulsão mais forte da dupla S=O empurra os flúores para longe dela: os ângulos F–S–F equatoriais fecham abaixo dos 120° ideais, e os axiais inclinam-se ligeiramente para o lado oposto ao oxigênio. Daí a descrição do gabarito oficial: **bipirâmide trigonal distorcida**.

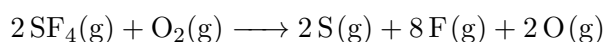
(c) Entalpia de reação por energias de ligação

O método: quebrar *todas* as ligações dos reagentes (endotérmico, +) e formar todas as dos produtos (exotérmico, –).

Inventário de ligações

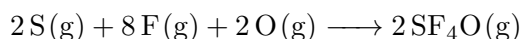
Reagentes	Produtos
2 SF ₄ : 8 × S–F	2 SF ₄ O: 8 × S–F
1 O ₂ : 1 × O=O	2 × S=O

Etapa 1 — atomização dos reagentes



$$\Delta H_1 = 8 H(\text{S–F}) + H(\text{O=O}) = (8 \times 327 + 495) \text{ kJ mol}^{-1} = +3111 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Etapa 2 — formação dos produtos



$$\Delta H_2 = -[8 H(\text{S–F}) + 2 H(\text{S=O})] = -(8 \times 327 + 2 \times 523) \text{ kJ mol}^{-1} = -3662 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Soma (Lei de Hess)

$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (3111 - 3662) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H = -551 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{exotérmica})$$

Um atalho que revela o essencial

As oito ligações S–F aparecem *idênticas* dos dois lados e se cancelam. A reação é, no fundo, apenas a troca de uma O=O por duas S=O:

$$\Delta_r H = H(\text{O=O}) - 2 H(\text{S=O}) = 495 - 1046 = -551 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Duas ligações S=O liberam mais energia do que custa romper uma O=O: é isso, e só isso, que torna a reação exotérmica.

(d) Lei das proporções múltiplas

O enunciado da lei (Dalton, 1803). Quando dois elementos formam mais de um composto, fixada a massa de um deles, as massas do outro que com ela se combinam estão entre si numa razão de **números inteiros pequenos**.

Passo 1 — normalizar por grama de enxofre

$$\left(\frac{m_{\text{F}}}{m_{\text{S}}}\right)_{\text{SF}_4} = \frac{4,43 \text{ g}}{1,87 \text{ g}} = 2,369$$

$$\left(\frac{m_{\text{F}}}{m_{\text{S}}}\right)_{\text{SF}_6} = \frac{4,45 \text{ g}}{1,25 \text{ g}} = 3,560$$

Passo 2 — razão entre as razões

$$\frac{2,369}{3,560} = 0,665 \approx \frac{2}{3} = \frac{4}{6}$$

Passo 3 — interpretar A razão 4:6 é exatamente a razão de átomos de flúor por átomo de enxofre nas duas fórmulas, SF₄ e SF₆. Números inteiros e pequenos — a lei é obedecida.

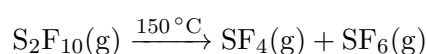
Conferência independente. A razão teórica seria

$$\frac{4 \times 19,00}{32,07} = 2,370 \quad \text{e} \quad \frac{6 \times 19,00}{32,07} = 3,555$$

contra os valores experimentais 2,369 e 3,560 — concordância na terceira casa.

(e) Decomposição do decafluoreto de dissulfeto

O composto é o S₂F₁₀. Sua decomposição térmica gera os dois fluoretos monossulfurados:

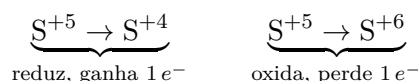


A equação já está balanceada: 2 enxofres e 10 flúores de cada lado.

Números de oxidação (o flúor é sempre -1, por ser o elemento mais eletronegativo):

Composto	Nox do S	Cálculo
S ₂ F ₁₀	+5	$2x + 10(-1) = 0 \Rightarrow x = +5$
SF ₄	+4	$x + 4(-1) = 0 \Rightarrow x = +4$
SF ₆	+6	$x + 6(-1) = 0 \Rightarrow x = +6$

Classificação da reação. O enxofre parte de +5 e vai *simultaneamente* para +4 (redução) e +6 (oxidação). Trata-se de uma reação de **desproporcionamento** (dismutação), na qual o mesmo elemento é oxidante e redutor:



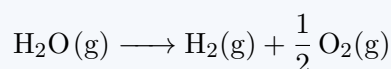
O balanço eletrônico fecha: um elétron transferido de um átomo de enxofre para o outro.

Resposta

- (a) S central com quatro ligações simples S–F e uma dupla S=O; octeto expandido (12 e⁻), todas as cargas formais nulas.
- (b) 5 domínios, nenhum par isolado ⇒ arranjo e geometria **bipiramidal trigonal** (distorcida, com S=O equatorial).
- (c) $\Delta_r H = -551 \text{ kJ mol}^{-1}$ — **exotérmica**.
- (d) $2,369 : 3,560 = 2:3 = 4:6$ ✓
- (e) $\text{S}_2\text{F}_{10} \longrightarrow \text{SF}_4 + \text{SF}_6$; Nox +5 → +4 e +6 (desproporcionamento).

Questão 14

O grau de dissociação α é a fração de reagente que se decompõe: sendo n a quantidade inicial e n_{eq} a quantidade em equilíbrio, $\alpha = (n - n_{eq})/n$. A energia de Gibbs padrão de reação para a decomposição



é $+118,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 2300 K .

- Calcule a constante de equilíbrio a partir de $\Delta G_m^\circ = -RT \ln K$. Dado: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
- Mostre que $\alpha = \left(\frac{2^{1/2} K}{p^{1/2}} \right)^{2/3}$.
- Calcule o grau de dissociação da H_2O a 2300 K e $1,00 \text{ bar}$.
- Calcule as frações molares das substâncias no equilíbrio.
- O grau de dissociação aumentará ou diminuirá se a pressão for duplicada à mesma temperatura? Qual efeito justifica o resultado?

Resolução comentada

(a) Constante de equilíbrio

$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln K \implies \ln K = -\frac{\Delta G_m^\circ}{RT}$$

$$\ln K = -\frac{118,08 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(2300 \text{ K})} = -\frac{118\,080}{19\,122} = -6,175$$

$$K = e^{-6,175} = 2,08 \times 10^{-3}$$

Leitura física. $\Delta G^\circ > 0$ e $K \ll 1$: a água é termodinamicamente estável mesmo a 2300 K . Só uma fração ínfima se decompõe — o que o item (c) vai quantificar.

(b) Deduzindo a expressão de α

Passo 1 — tabela de quantidades. Partindo de n mols de H_2O , com fração α decomposta:

	H_2O	H_2	O_2
Quantidade inicial	n	0	0
Variação	$-\alpha n$	$+\alpha n$	$+\frac{1}{2}\alpha n$
No equilíbrio	$(1 - \alpha)n$	αn	$\frac{1}{2}\alpha n$
Fração molar X_j	$\frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}$

A quantidade total no equilíbrio é

$$n_{\text{total}} = (1 - \alpha)n + \alpha n + \frac{1}{2}\alpha n = \left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right)n$$

Note que o total *cresce*: a reação converte 1 mol de gás em 1,5 mol. Esse é o fato que governará o item (e).

Passo 2 — montar K . Com $p_j = X_j p$ e escrevendo p no lugar de p/p° para aliviar a notação:

$$K = \frac{p(\text{H}_2) [p(\text{O}_2)]^{1/2}}{p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\left(\frac{\alpha p}{1 + \frac{1}{2}\alpha}\right) \left(\frac{\frac{1}{2}\alpha p}{1 + \frac{1}{2}\alpha}\right)^{1/2}}{\frac{(1 - \alpha)p}{1 + \frac{1}{2}\alpha}}$$

Passo 3 — simplificar. Cancelando $(1 + \frac{1}{2}\alpha)$ e agrupando as potências de p :

$$K = \frac{\alpha \left(\frac{1}{2}\alpha\right)^{1/2} p^{1/2}}{(1 - \alpha) \left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right)^{1/2}}$$

Escrevendo $\left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right)^{1/2} = \frac{(2 + \alpha)^{1/2}}{2^{1/2}}$ e $\left(\frac{1}{2}\alpha\right)^{1/2} = \frac{\alpha^{1/2}}{2^{1/2}}$, os dois fatores $2^{1/2}$ se cancelam:

$$K = \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{(1 - \alpha) (2 + \alpha)^{1/2}}$$

Esta é a expressão **exata**.

Passo 4 — aproximação para $\alpha \ll 1$. Quando a dissociação é pequena:

$$1 - \alpha \approx 1 \quad \text{e} \quad 2 + \alpha \approx 2$$

$$K \approx \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{2^{1/2}} \implies \alpha^{3/2} = \frac{2^{1/2} K}{p^{1/2}}$$

Elevando ambos os lados a $2/3$:

$$\alpha = \left(\frac{2^{1/2} K}{p^{1/2}}\right)^{2/3}$$

como se queria demonstrar.

|(c) Grau de dissociação a 2300 K e 1,00 bar

Sob a condição padrão $p = 1,00$ bar, temos $p/p^\circ = 1,00$ e o denominador desaparece:

$$\alpha = \left(2^{1/2} K\right)^{2/3} = \left(1,414 \times 2,08 \times 10^{-3}\right)^{2/3} = \left(2,946 \times 10^{-3}\right)^{2/3}$$

$$\alpha = 0,0205 \quad (\approx 2,1 \%)$$

A hipótese $\alpha \ll 1$ usada em (b) se confirma *a posteriori*: com $\alpha = 0,02$, o erro de aproximar $1 - \alpha$ por 1 é de 2 %.

|(d) Frações molares no equilíbrio

Com $\alpha = 0,0205$, o denominador comum vale $1 + \frac{1}{2}(0,0205) = 1,0103$:

$$X(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha} = \frac{0,9795}{1,0103} = 0,9695$$

$$X(\text{H}_2) = \frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha} = \frac{0,0205}{1,0103} = 0,0203$$

$$X(\text{O}_2) = \frac{\frac{1}{2}\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha} = \frac{0,01025}{1,0103} = 0,0101$$

Conferência: $0,9695 + 0,0203 + 0,0101 = 0,9999 \approx 1 \checkmark$. E a razão $X(\text{H}_2)/X(\text{O}_2) = 2:1$, como exige a estequiometria $\checkmark$.

(e) Efeito da duplicação da pressão

Via cálculo. Substituindo p por $2p$ na expressão de α :

$$\alpha' = \left(\frac{2^{1/2}K}{(2p)^{1/2}} \right)^{2/3} = \left(\frac{2^{1/2}K}{2^{1/2}p^{1/2}} \right)^{2/3} = \left(\frac{K}{p^{1/2}} \right)^{2/3}$$

Comparando com $\alpha = \left(2^{1/2}K/p^{1/2} \right)^{2/3}$:

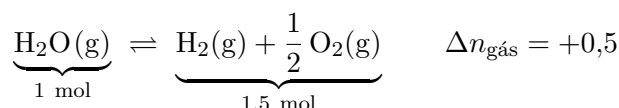
$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \left(\frac{1}{2^{1/2}} \right)^{2/3} = 2^{-1/3} = 0,794$$

$$\alpha' = 0,794 \times 0,0205 = 0,0163$$

α diminui de 2,05 % para 1,63 %

De modo geral, $\alpha \propto p^{-1/3}$: dissociação e pressão andam em sentidos opostos.

Via princípio de Le Chatelier. Aumentar a pressão significa comprimir o sistema. O equilíbrio responde deslocando-se para o lado de **menor número de mols gasosos**:



Como os produtos ocupam mais mols de gás, a compressão favorece o **reagente**: parte da H_2 e do O_2 se recombina em H_2O , e o grau de dissociação cai.

Por que o expoente é exatamente $-1/3$

A dependência $\alpha \propto p^{-1/3}$ não é arbitrária: o expoente $\frac{1}{2}$ de p na expressão de K é o próprio $\Delta n_{\text{gás}}$ da reação, e o $\frac{2}{3}$ vem do expoente $\frac{3}{2}$ de α , que por sua vez conta as 1,5 partículas geradas. Le Chatelier, aqui, é a versão qualitativa de uma relação que a termodinâmica fornece com número e tudo.

Resposta

(a) $K = 2,08 \times 10^{-3}$

(b) $K = \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{(1 - \alpha)(2 + \alpha)^{1/2}}$; com $\alpha \ll 1$, $\alpha = \left(2^{1/2}K/p^{1/2} \right)^{2/3}$

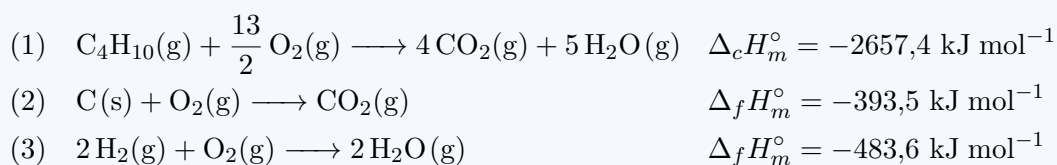
(c) $\alpha = 0,0205$ ($\approx 2 \%$)

(d) $X(\text{H}_2\text{O}) = 0,970$; $X(\text{H}_2) = 0,020$; $X(\text{O}_2) = 0,010$

(e) **Diminui** ($\alpha \propto p^{-1/3}$, cai para 0,0163); Le Chatelier: a compressão desloca o equilíbrio para o lado de menor número de mols gasosos, o reagente.

Questão 15

Em um experimento para estimar a entalpia molar padrão de formação do butano a partir de seus elementos, os seguintes valores foram determinados por calorimetria:



- Qual é a variação de entalpia molar padrão de formação do butano?
- Faça um diagrama de entalpia representando a formação do butano.
- A partir de dados de entalpias de ligação e mudança de estado físico, estime a entalpia de formação para 1 mol de butano.
- Qual o erro percentual observado para as entalpias estimadas em (a) e (c)? A que você atribuiria tal erro? *Dado tabelado:* $\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) = -126,15 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- O butano é o principal componente do GLP. Um botijão de 13 kg custa R\$ 70,00 e ocupa volume de 31 litros. Quando o fogão deixa de produzir chama a 25 °C, calcule a massa de GLP retida no botijão e a perda financeira na substituição.

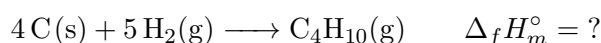
Dados

Tipo de ligação	$\Delta H_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
C–C	346,8
C–H	413,4
H–H	436,0
Mudança de estado físico	
C(grafita, s) $\rightarrow$ C(g)	716,7

Resolução comentada

(a) Entalpia de formação por Lei de Hess

A equação-alvo:



Manipulando as equações dadas:

- Equação (1) **invertida** — coloca o C_4H_{10} no lado dos produtos. O sinal de ΔH inverte: $-1 \times (-2657,4) = +2657,4$.

- Equação (2) **multiplicada por 4** — precisamos de 4 carbonos: $4 \times (-393,5) = -1574,0$.
- Equação (3) **multiplicada por $\frac{5}{2}$** — a equação fornece 2 mols de H_2O , e precisamos de 5: $\frac{5}{2} \times (-483,6) = -1209,0$.

Equação	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
$4 \text{CO}_2(\text{g}) + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + \frac{13}{2} \text{O}_2(\text{g})$	+2657,4
$4 \text{C}(\text{s}) + 4 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{CO}_2(\text{g})$	-1574,0
$5 \text{H}_2(\text{g}) + \frac{5}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 5 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-1209,0
$4 \text{C}(\text{s}) + 5 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	-125,6

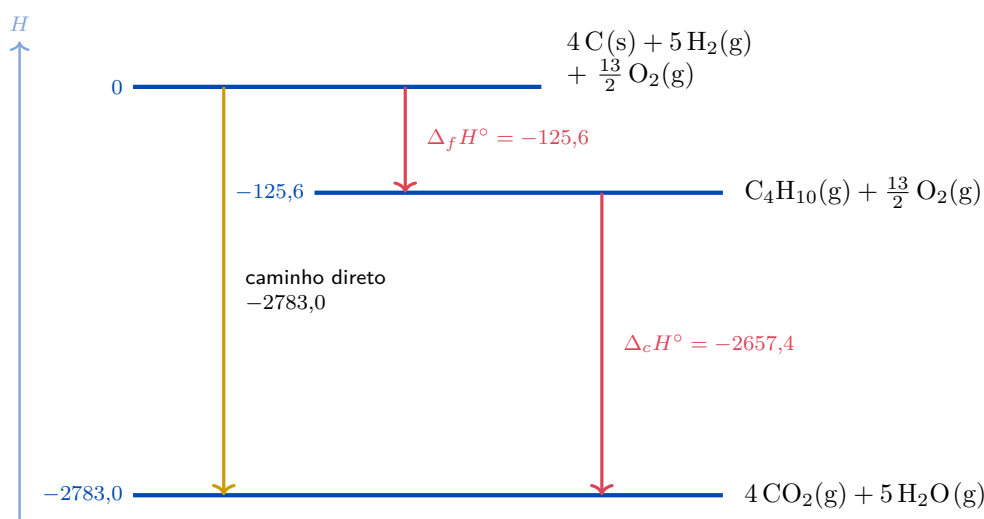
Conferindo o cancelamento: 4 CO_2 e 5 H_2O aparecem em lados opostos e se cancelam. O oxigênio: $4 + \frac{5}{2} = \frac{13}{2}$ à esquerda, contra $\frac{13}{2}$ à direita ✓.

$$\Delta_f H_m^\circ = (+2657,4 - 1574,0 - 1209,0) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) = -125,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(b) Diagrama de entalpia

Tomando os elementos em seus estados padrão como referência ($H = 0$), há dois caminhos do topo até o fundo — e ambos custam a mesma energia. É a própria Lei de Hess desenhada.



Valores em kJ mol^{-1} . A escala vertical não é linear: o degrau de formação (125,6) é vinte vezes menor que o de combustão (2657,4) e foi ampliado para permanecer visível.

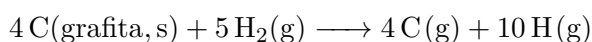
Leitura do diagrama. Ir dos elementos aos produtos de combustão custa $-2783,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ tanto pelo caminho direto quanto passando pelo butano. Logo:

$$\Delta_f H^\circ + \Delta_c H^\circ = -2783,0 \implies \Delta_f H^\circ = -2783,0 - (-2657,4) = -125,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(c) Estimativa por entalpias de ligação

A rota agora passa pelos **átomos gasosos isolados**: destruímos tudo, depois montamos a molécula.

Etapas 1 — atomização dos elementos (endotérmica)



$$\begin{aligned}
 \Delta H_1 &= 4 \Delta H(\text{C}, s \rightarrow g) + 5 \Delta H(\text{H}-\text{H}) \\
 &= (4 \times 716,7 + 5 \times 436,0) \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &= (2866,8 + 2180,0) \text{ kJ mol}^{-1} = +5046,8 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Etapa 2 — montagem do butano (exotérmica)

Antes de somar, é preciso *contar* as ligações no $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: 3 ligações C–C (entre quatro carbonos em cadeia) e 10 ligações C–H.

$$\begin{aligned}
 4 \text{ C}(g) + 10 \text{ H}(g) &\longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}(g) \\
 \Delta H_2 &= -[3 \Delta H(\text{C}-\text{C}) + 10 \Delta H(\text{C}-\text{H})] \\
 &= -(3 \times 346,8 + 10 \times 413,4) \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &= -(1040,4 + 4134,0) \text{ kJ mol}^{-1} = -5174,4 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Soma

$$\Delta_f H_m^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (+5046,8 - 5174,4) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, g) = -127,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(d) Erros percentuais e sua origem

$$\%E = \frac{\text{valor estimado} - \text{valor tabelado}}{\text{valor tabelado}} \times 100 \%$$

Item (a) — via calorimetria:

$$\%E_{(a)} = \frac{-125,6 - (-126,15)}{-126,15} \times 100 \% = \frac{+0,55}{-126,15} \times 100 \% = -0,44 \%$$

Item (c) — via energias de ligação:

$$\%E_{(c)} = \frac{-127,6 - (-126,15)}{-126,15} \times 100 \% = \frac{-1,45}{-126,15} \times 100 \% = +1,15 \%$$

Comparação: $|\%E_{(c)}| = 1,15 \% > |\%E_{(a)}| = 0,44 \%$. A estimativa por energias de ligação é a menos precisa — em cerca de duas vezes e meia.

Por quê. A diferença é conceitual, não de arredondamento.

Os dados de (a) vêm de **medidas calorimétricas diretas** das próprias substâncias envolvidas: são grandezas específicas do butano, do CO_2 e da H_2O .

Já as entalpias de ligação são **valores médios**, obtidos promediando a mesma ligação em dezenas de moléculas diferentes. Mas a energia de uma ligação C–H não é a mesma em toda parte: ela depende da vizinhança. Uma C–H de carbono primário difere de uma de carbono secundário; a presença de átomos eletronegativos próximos, a tensão do esqueleto e as interações entre átomos não diretamente ligados deslocam o valor.

Ao usar $413,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ para as dez ligações C–H do butano sem distinguir as seis primárias das quatro secundárias, o método *necessariamente* embute erro. Um desvio de apenas $0,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ por ligação, multiplicado por treze ligações, já produz os $\approx 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ de discrepância observados.

Um erro de 1 % é, na verdade, um resultado *bom* para o método — que serve para estimativas rápidas, não para valores de referência.

(e) GLP retido no botijão

A situação física. A chama cessa quando a pressão interna iguala a externa: não há mais gradiente para empurrar o gás pela válvula. Portanto, o botijão “vazio” contém butano gasoso a 1 atm ocupando os 31 L do recipiente.

Massa retida. Da equação de estado, com $n = m/M$:

$$pV = \frac{m}{M}RT \implies m = \frac{pVM}{RT}$$

Com $M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4(12,01) + 10(1,008) = 58,12 \approx 58 \text{ g mol}^{-1}$ e $T = 298 \text{ K}$:

$$m = \frac{(1,00 \text{ atm})(31 \text{ L})(58 \text{ g mol}^{-1})}{(0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})} = \frac{1798}{24,44} = 73,6 \text{ g}$$

Perda financeira. Regra de três com o preço do botijão cheio:

$$\frac{\text{R\$ } 70,00}{13\,000 \text{ g}} = \frac{x}{73,6 \text{ g}} \implies x = \frac{70,00 \times 73,6}{13\,000} = 0,396$$

$$m = 73,6 \text{ g} \quad \text{perda} \approx \text{R\$ } 0,40$$

O que o número significa

O resíduo é 0,57 % da massa original — quarenta centavos em setenta reais. A razão de ser tão pouco: dentro do botijão o GLP está majoritariamente *liquefeito*, e 13 kg de líquido ocupam cerca de 23 L. O que sobra é apenas o gás na fase vapor, a uma única atmosfera. Se a mesma questão fosse formulada com o gás ainda sob pressão de trabalho, o resíduo seria proporcionalmente maior.

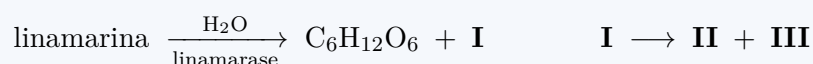
Resposta

- (a) $\Delta_f H_m^\circ = -125,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (b) Diagrama com três níveis: elementos (0), butano ($-125,6$) e produtos de combustão ($-2783,0 \text{ kJ mol}^{-1}$)
- (c) $\Delta_f H_m^\circ = -127,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (d) $\%E_{(a)} = -0,44 \%$; $\%E_{(c)} = +1,15 \%$. O maior erro em (c) decorre do uso de entalpias de ligação *médias*, insensíveis ao ambiente químico de cada ligação.
- (e) $m = 73,6 \text{ g}$ retidos; perda de R\$ 0,40.

Questão 16 — Manipueira: linamarina, cianeto e glicose

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma importante fonte energética na dieta de milhões de pessoas nos trópicos. No processo de industrialização das raízes, origina-se a **manipueira**, um líquido tóxico de aspecto leitoso — uma tonelada de mandioca prensada gera, em média, trezentos litros. Esse resíduo contém elevada concentração de matéria orgânica, principalmente amido, glicose e proteínas. Além do potencial poluente, existe o problema da toxidez, por causa de um glicosídeo denominado **linamarina**. Por hidrólise, a degradação dessa substância origina a **glicose** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), a **acetona** e o **ácido cianídrico**.

O esquema da degradação é:



- Represente a fórmula estrutural das substâncias **I**, **II** e **III**.
- Escreva o nome sistemático das substâncias **I**, **II** e **III**.
- Considerando que o cianeto presente na manipueira pode reagir com a amônia formando o respectivo sal, determine a constante de hidrólise e o pH de uma solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de **cianeto de amônio**.
- Com base nos princípios da Química Verde e da sustentabilidade, indique duas formas de aproveitamento da manipueira. Justifique.
- Considerando a forma acíclica da glicose, determine o número de carbonos assimétricos presentes na molécula e a quantidade de pares de enantiômeros que podem ser formados.

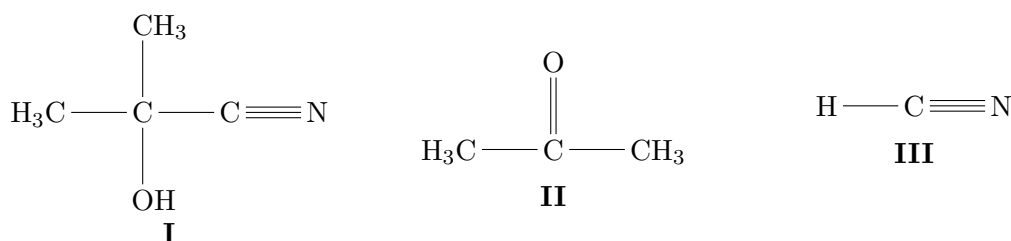
Dados

$$K_b(\text{NH}_3) = 1,76 \times 10^{-5}; \quad pK_b = 4,75; \quad K_a(\text{HCN}) = 6,20 \times 10^{-10}; \quad pK_a = 9,21; \\ K_w = 1,0 \times 10^{-14}.$$

Resolução comentada**(a) e (b) As três substâncias**

O enunciado entrega os produtos finais — glicose, acetona e HCN — e pede o **intermediário**. A chave está em notar que a hidrólise do glicosídeo ocorre em *duas* etapas: primeiro sai a glicose, e só depois o intermediário se decompõe.

A linamarina é a **cianoidrina da acetona** ligada a uma glicose. Quebrada a ligação glicosídica, o que sobra é justamente essa cianoidrina:

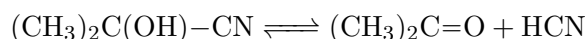


I = $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CN}$ – 2-hidróxi-2-metilpropanonitrila

II = $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ – propanona

III = HCN – ácido cianídrico (cianeto de hidrogênio)

A segunda etapa, **I** $\rightarrow$ **II** + **III**, é a reação inversa da formação de cianoidrina: o CN^- é um bom grupo de saída e a carbonila é reconstituída.



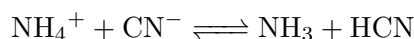
É por isso que a mandioca brava precisa ser processada — prensada, fermentada ou cozida. O calor e o tempo deslocam esse equilíbrio, e o HCN ($T_e = 26^\circ\text{C}$) evapora.

(c) Hidrólise do cianeto de amônio

O NH_4CN é um caso especial: sal de **ácido fraco** (HCN) com **base fraca** (NH_3). Ambos os íons hidrolisam.



Somando as duas, a água se cancela e resta a hidrólise global:



A constante de hidrólise. Multiplicando e dividindo pelas constantes conhecidas:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCN}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

$$K_h = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{(6,20 \times 10^{-10})(1,76 \times 10^{-5})} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,091 \times 10^{-14}}$$

$$K_h = 0,92$$

Um valor próximo de 1, e isso diz muito: como K_a e K_b são de magnitudes comparáveis, a hidrólise é **extensa** — bem diferente do que ocorre com sais de ácido forte e base fraca, em que K_h costuma ser da ordem de 10^{-10} .

O pH. Para sais de ácido fraco com base fraca, o pH sai da combinação das duas constantes e **não depende da concentração**:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \text{p}K_b)$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(9,21 - 4,75) = 7 + \frac{1}{2}(4,46)$$

$$\text{pH} = 9,23 \quad (\text{solução básica})$$

Por que a concentração não entra

O resultado costuma surpreender: dilua a solução dez vezes e o pH não muda. A razão é que os dois íons hidrolisam *um contra o outro* em proporção 1:1 — o NH_4^+ produz H_3O^+ e o CN^- produz OH^- , na mesma quantidade de matéria. O que sobra depende apenas de *qual dos dois é mais forte*, não de quanto sal foi dissolvido.

E aqui a base ($\text{p}K_b = 4,75$) é mais forte que o ácido ($\text{p}K_a = 9,21$), por uma folga de 4,46 unidades — daí a solução ser básica. Se as duas constantes fossem iguais, o pH seria exatamente 7.

Vale a advertência prática: uma solução de NH_4CN a pH 9,2 contém HCN livre em equilíbrio, e o HCN é volátil. Acidificar essa solução por acidente libera gás cianídrico — motivo pelo qual efluentes cianetados são sempre mantidos em pH alto antes do tratamento.

(d) Aproveitamento da manipueira

O princípio de Química Verde em jogo é a **valorização de resíduos**: transformar um passivo ambiental em matéria-prima. A manipueira reúne duas riquezas — carboidratos (amido e glicose) e nitrogênio (das proteínas) — e cada uma abre um caminho:

Aproveitamento	Justificativa química
1 Biogás por digestão anaeróbia	A carga orgânica que torna o resíduo poluente é exatamente o substrato das arqueias metanogênicas. A matéria orgânica é convertida em CH ₄ e CO ₂ , reduzindo a demanda bioquímica de oxigênio do efluente e gerando combustível.
2 Etanol por fermentação	O amido e o glicosídeo liberam glicose por hidrólise, e a glicose fermenta: $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{levedura}} 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$
3 Biofertilizante	O resíduo é rico em nitrogênio (das proteínas) e em potássio, devolvendo ao solo nutrientes que a colheita retirou — fechando o ciclo.
4 Bioplástico	O amido é um polímero natural e serve de matriz para filmes biodegradáveis.

Em qualquer das rotas, o cianeto precisa ser tratado antes — por aeração alcalina ou oxidação —, porque ele inibe tanto as leveduras quanto as arqueias metanogênicas.

(e) Carbonos assimétricos da glicose acíclica

Na forma aberta, a glicose é



Numerando do aldeído para baixo, examinemos os seis carbonos:

Carbono	Ligantes	Assimétrico?
C ₁	—CHO: é <i>sp</i> ² , carbonila	não
C ₂	—OH, —H, —CHO, resto da cadeia	sim
C ₃	—OH, —H, dois trechos distintos	sim
C ₄	—OH, —H, dois trechos distintos	sim
C ₅	—OH, —H, —CH ₂ OH, resto	sim
C ₆	—CH ₂ OH: carrega dois hidrogênios	não

4 carbonos assimétricos (C₂, C₃, C₄, C₅)

$2^4 = 16$ estereoisômeros = 8 pares de enantiômeros

Desses dezesseis, apenas *um par* é a glicose — a **D**-glicose e a **L**-glicose. Os outros catorze têm nomes próprios: alose, altrose, manose, gulose, idose, galactose e talose, cada uma com seu par D/L. Todas são C₆H₁₂O₆; todas são aldo-hexoses; e o organismo humano metaboliza essencialmente uma delas.

O que muda quando a glicose fecha o anel

O enunciado pede explicitamente a forma *acíclica*, e há um motivo. Em solução aquosa, mais de 99% da glicose está na forma **cíclica** (piranose), e ao fechar o anel o C₁ deixa de ser *sp*² e se torna um **novo** centro estereogênico — o carbono *anomérico*.

Com cinco centros, o número de estereoisômeros dobraria para $2^5 = 32$, e é daí que surgem os anômeros α e β da glicose, que diferem apenas na orientação da hidroxila do C₁. Essa diferença aparentemente mínima é o que separa o **amido** (ligações α , digeríveis) da **celulose** (ligações β , indigeríveis para nós) — e, portanto, o que faz a mandioca ser alimento e a madeira não.

Resolução comentada da OBQ 2018 — Modalidade B

extsc oicautorhspace6pt • NOIC • 2018