



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2019



Modalidade B | 16 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2019

Gabarito rápido — Parte I

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

Como este gabarito foi conferido

O caderno oficial da Fase III da Modalidade B circula na versão *com gabarito*: as alternativas corretas vêm impressas em **vermelho** no próprio exame, e a Parte II traz a resolução oficial completa. Todas as respostas deste documento foram confrontadas com essa marcação, e todos os cálculos foram refeitos de forma independente.

Duas questões da Parte I exigem ressalva, porque a marcação do arquivo oficial está **defeituosa** nelas:

Questão	Marcação no arquivo	Resposta adotada aqui
6	nenhuma alternativa em vermelho	(a), por análise
7	duas alternativas em vermelho	(b), por análise

As demais oito conferem com a marcação oficial sem qualquer discrepância. A discussão de cada caso está na própria questão.

Convenções adotadas

Massas molares (em g mol^{-1}): H=1; C=12; N=14; O=16; Mg=24,3; Cl=35,5; Ca=40,1; Zn=65,4; Cu=63,5; Ba=137,3. Constantes: $R = 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$; $1 \text{ u} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$; $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$.

Divergências no material oficial

A resolução oficial da Parte II contém quatro deslizes numéricos, todos corrigidos e sinalizados nas questões correspondentes: a tabela de dados da Questão 14 traz $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -258,8$ em vez de $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; o item 14c responde em joules quando o enunciado pede *calorias*; o item 16d erra a massa convertida por um fator de dez; e a Questão 7 teve o esquema da polimerização substituído, na diagramação, por uma cópia das estruturas da Questão 6.

Parte I

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

Analise os itens a seguir:

- I. Compostos de metais pesados como alumínio e silício representam grandes riscos ao meio ambiente e ao próprio homem quando ingeridos ou em contato com a pele.
- II. Concentrações significativas de alguns minérios que contêm mercúrio e chumbo, além dos seus respectivos íons solúveis, em fontes aquáticas utilizadas para o consumo humano, estão entre os principais problemas ambientais do desastre de Brumadinho.
- III. O minério de ferro pode ser separado da areia por flotação devido a sua maior densidade.

IV. Uma água com concentração de chumbo de $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ é classificada como potável.

Estão CORRETOS apenas os itens:

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

Resolução comentada

Item I — Falso

O erro está na classificação. **Metal pesado** designa, na acepção ambiental corrente, elementos metálicos de densidade elevada ($\gtrsim 5 \text{ g cm}^{-3}$) e toxicidade acumulativa: Hg, Pb, Cd, Cr, As.

Elemento	Densidade / g cm^{-3}	Classificação
Al	2,70	metal <i>leve</i>
Si	2,33	semimetal — nem sequer é metal
Pb	11,3	metal pesado
Hg	13,5	metal pesado
Cd	8,65	metal pesado

O silício é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre e forma justamente os silicatos que compõem a areia — inertes e não tóxicos por ingestão. Chamar Al e Si de “metais pesados” é incorreto.

Item II — Verdadeiro

O texto-base afirma explicitamente que a lama contém compostos de Hg e Pb, e que a concentração de chumbo estava vinte vezes acima do permitido para efluentes. O agravante químico: além dos minérios (pouco solúveis), há os **íons solúveis** correspondentes, que são a forma biodisponível — a que efetivamente atravessa membranas e se acumula em tecidos.

Item III — Aceito como verdadeiro (com ressalva)

A separação do minério de ferro da areia é de fato possível pela grande diferença de densidade:

$$d(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ hematita}) \approx 5,3 \text{ g cm}^{-3} \quad \text{contra} \quad d(\text{SiO}_2, \text{ quartzo}) \approx 2,65 \text{ g cm}^{-3}$$

Uma razão de praticamente 2:1, que sustenta os processos de concentração gravítica (jigues, espirais, meio denso).

A imprecisão do item III

Rigorosamente, **flotação** e **separação por densidade** são processos distintos. A flotação em espuma separa partículas pelo caráter *hidrofóbico* da superfície: um coletor adsorve seletivamente em um dos minerais, que adere às bolhas de ar e sobe, enquanto o outro afunda. É um critério de *química de superfície*, não de densidade — tanto que na flotação reversa do minério de ferro é a *silica* (menos densa) que sobe com a espuma, e não a mais densa.

Ainda assim o item III precisa ser lido como verdadeiro: se fosse falso, a resposta correta seria “apenas II”, que não figura entre as alternativas. O gabarito oficial confirma a leitura.

Item IV — Falso

Este item exige cálculo. Convertendo a concentração para a unidade da tabela:

$$1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \times 207,2 \text{ g mol}^{-1} = 3,32 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1} = \mathbf{0,0332 \text{ mg L}^{-1}}$$

Comparando com os três padrões:

Padrão	Limite / mg L^{-1}	Situação
Potabilidade (MS)	0,01	$0,0332 > 0,01$ — reprovado
Águas doces (CONAMA)	0,033	no limite
Efluentes (CONAMA)	0,50	aprovado

A água atende ao padrão de *água doce*, mas excede em mais de **três vezes** o limite de *potabilidade*. A armadilha do item é exatamente essa: o valor foi escolhido para coincidir com 0,033, e quem parar no primeiro padrão que conferir marca “potável” por engano.

Conclusão

Corretos: **II e III**.

Resposta

Alternativa (a) **II e III**

Questão 2

Qual seria a concentração de chumbo na Barragem de Três Marias caso vinte por cento da lama da Barragem de Brumadinho fosse despejada na mesma? Considere uma adição instantânea da lama, com completa homogeneização.

- a) $0,035 \text{ g L}^{-1}$
- b) $0,043 \text{ mg L}^{-1}$
- c) $0,035 \text{ mg L}^{-1}$
- d) $0,043 \text{ g L}^{-1}$
- e) $2,000 \text{ mg L}^{-1}$

Resolução comentada

A estratégia. Trata-se de uma diluição por mistura: some as *massas* de chumbo dos dois corpos d'água e divida pelo *volume* total. O trabalho está em extrair cada número do texto-base.

Passo 1 — o volume de água de Três Marias

$$V_{\text{TM}} = 0,60 \times 20 \times 10^9 \text{ m}^3 = 12 \times 10^9 \text{ m}^3 = 12 \times 10^{12} \text{ L}$$

(lembrando que $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$)

Passo 2 — a concentração de chumbo em Três Marias

O texto diz que ela “é equivalente à concentração limite característica de água doce”. Na tabela, água doce (CONAMA 357):

$$C_{\text{TM}} = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$$

Passo 3 — o volume de lama despejado

Vinte por cento dos 12 milhões de m^3 de rejeitos de Brumadinho:

$$V_{\text{lama}} = 0,20 \times 12 \times 10^6 \text{ m}^3 = 2,4 \times 10^6 \text{ m}^3 = 2,4 \times 10^9 \text{ L}$$

Passo 4 — a concentração de chumbo na lama

O texto informa: “cerca de **vinte vezes maior** que a concentração permitida para o **descarte de efluentes**”. Na tabela, efluentes (CONAMA 430) = $0,50 \text{ mg L}^{-1}$:

$$C_{\text{lama}} = 20 \times 0,50 \text{ mg L}^{-1} = 10 \text{ mg L}^{-1}$$

Passo 5 — massas de chumbo

$$m_{\text{TM}} = (12 \times 10^{12} \text{ L})(0,033 \text{ mg L}^{-1}) = 3,96 \times 10^{11} \text{ mg}$$

$$m_{\text{lama}} = (2,4 \times 10^9 \text{ L})(10 \text{ mg L}^{-1}) = 2,4 \times 10^{10} \text{ mg}$$

$$m_{\text{total}} = 3,96 \times 10^{11} + 0,24 \times 10^{11} = 4,20 \times 10^{11} \text{ mg}$$

Passo 6 — volume final e concentração

$$V_{\text{total}} = 12 \times 10^{12} + 2,4 \times 10^9 = 12,0024 \times 10^{12} \text{ L}$$

Note que a lama representa apenas 0,02 % do volume da barragem — o volume final é, para efeitos práticos, o mesmo.

$$C = \frac{m_{\text{total}}}{V_{\text{total}}} = \frac{4,20 \times 10^{11} \text{ mg}}{12,0024 \times 10^{12} \text{ L}}$$

$$C = 0,035 \text{ mg L}^{-1}$$

Duas leituras que a questão testa

O aumento é pequeno em termos absolutos ($0,033 \rightarrow 0,035 \text{ mg L}^{-1}$) porque o volume da barragem é cinco mil vezes maior que o da lama despejada. Ainda assim, a água resultante fica **acima** do limite de água doce (0,033) e três vezes e meia acima do de potabilidade (0,01).

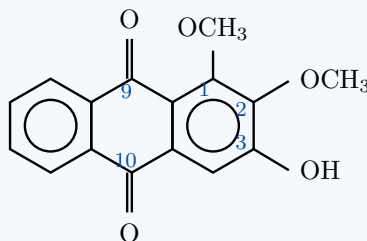
As alternativas (a) e (d) repetem os mesmos Algarismos em g L^{-1} : são a armadilha de unidade, mil vezes maiores. Quem esquecer de converter m^3 para litros de forma consistente, ou trocar o padrão de efluentes pelo de potabilidade, cai nelas.

Resposta

$$\text{Alternativa (c)} \quad 0,035 \text{ mg L}^{-1}$$

Questão 3

Diversas plantas produzem fitoalexinas, substâncias que atuam na defesa contra fungos. A *Chincona* produz o **antragol** (3-hidróxi-1,2-dimetoxiantraquinona), cuja estrutura é dada a seguir:



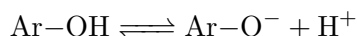
Considerando a estrutura do antragol, marque a alternativa **INCORRETA**:

- a) As funções orgânicas presentes na molécula são cetona, éter e fenol.
- b) As duplas ligações da carbonila podem entrar em ressonância com os anéis, conferindo estabilidade à molécula.
- c) A fórmula molecular do antragol é $C_{16}H_{12}O_5$.
- d) Na molécula do antragol há 8 ligações pi e 33 ligações sigma.
- e) A molécula tem caráter alcalino devido à presença da hidroxila fenólica.

Resolução comentada

(e) — a alternativa incorreta

A afirmativa inverte o comportamento ácido-base do fenol. A hidroxila **fenólica** não confere caráter alcalino: ela é **ácida**. E é ácida por uma razão precisa — o ânion que resta após a perda do próton, o **fenolato**, é estabilizado por ressonância, com a carga negativa deslocalizada para as posições *orto* e *para* do anel:



Essa deslocalização não existe em um álcool comum, e a diferença é enorme:

$$\text{p}K_a(\text{fenol}) \approx 10 \quad \text{contra} \quad \text{p}K_a(\text{etanol}) \approx 16$$

— seis ordens de grandeza. No antragol o efeito é ainda mais acentuado, porque as duas carbonilas retiram densidade eletrônica do anel por ressonância e estabilizam ainda mais o fenolato. Hidroxifenóis de antraquinona são, na prática, ácidos fracos apreciáveis: dissolvem-se em NaOH diluído, formando soluções coloridas. É precisamente esse comportamento que a alternativa nega.

(a) — correta

Percorrendo a estrutura: as duas carbonilas nas posições 9 e 10 são **cetonas** (aqui, no arranjo particular de uma *quinona*); os dois grupos $-\text{OCH}_3$ nas posições 1 e 2 são **éteres**; a hidroxila

ligada diretamente ao anel aromático, na posição 3, é um **fenol**. As três funções citadas estão de fato presentes.

(b) — correta

As carbonilas estão conjugadas com os dois anéis aromáticos, formando um sistema π estendido sobre toda a molécula. Essa deslocalização é o que torna as antraquinonas tão estáveis e o que lhes dá cor — a conjugação estreita a diferença entre os orbitais de fronteira e desloca a absorção para o visível. É a mesma razão pela qual antraquinonas são a base de uma família inteira de corantes, da alizarina em diante.

(c) — correta

Contando a partir da antraquinona, $C_{14}H_8O_2$, e substituindo três hidrogênios do anel por dois $-OCH_3$ e um $-OH$:

$$\begin{aligned} C &: 14 + 2 \times 1 = 16 \\ H &: (8 - 3) + 2 \times 3 + 1 = 5 + 6 + 1 = 12 \quad \Rightarrow \quad C_{16}H_{12}O_5 \\ O &: 2 \text{ (cetonas)} + 2 \text{ (éteres)} + 1 \text{ (fenol)} = 5 \end{aligned}$$

Confere. (Massa molar 284 g mol^{-1} .)

(d) — a contagem de π está certa, a de σ não

As oito ligações π são fáceis de localizar:

$$\underbrace{3}_{\text{anel aromático 1}} + \underbrace{3}_{\text{anel aromático 2}} + \underbrace{2}_{\text{duas C=O}} = 8 \pi \quad \checkmark$$

Já as σ não fecham. Para qualquer molécula conexa vale a relação

$$n_{\sigma} = n_{\text{átomos}} - 1 + n_{\text{anéis}}$$

Com $16 + 12 + 5 = 33$ átomos e 3 anéis:

$$n_{\sigma} = 33 - 1 + 3 = \mathbf{35}$$

Conferindo pela contagem direta: 16 ligações C–C do esqueleto antracênico, 2 dos C=O (a componente σ de cada dupla), 5 C–H do núcleo, 10 das duas metoxilas ($2 \times [C-O + O-C + 3 C-H]$) e 2 da hidroxila (C–O e O–H) — total 35.

A questão tem duas alternativas incorretas

O enunciado pede *uma* alternativa incorreta, e o gabarito oficial marca a (e) — que é, de fato, a mais claramente errada e a que a questão pretendia cobrar. Mas a alternativa (d) **também é incorreta**: o antragol tem **35** ligações sigma, não 33.

Vale conhecer a origem provável do número publicado. Quem conta as ligações σ e *esquece* que cada ligação dupla também possui uma componente σ deixa de contar as duas das carbonilas e chega exatamente a $35 - 2 = 33$. É o erro clássico de tratar a dupla como “uma π apenas”.

Na prova, a alternativa a assinalar é a (e). Mas quem marcou (d) tinha razão de sobra para um recurso.

Resposta

Alternativa (e) o fenol é ácido, não alcalino

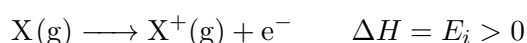
Questão 4

A ONU proclamou 2019 como o Ano Internacional da Tabela Periódica, pelos 150 anos da proposição desta tabela por Dmitri Mendeleev. Uma das propriedades periódicas é a energia de ionização. Quais são os quatro fatores que afetam os valores obtidos da energia de ionização para um determinado elemento?

- a) Número de Elétrons, Raio Covalente, Grupo, Eletronegatividade;
- b) Período, Número Atômico, Raio Covalente, Número de níveis;
- c) Carga Nuclear, Número Atômico, Grupo, Afinidade eletrônica;
- d) Carga Eletrônica, Período, Subnível, Estado Físico;
- e) Carga Nuclear, Efeito de Blindagem, Raio Atômico, Subnível.

Resolução comentada

O que é energia de ionização. É a energia mínima para arrancar o elétron mais fracamente ligado de um átomo gasoso e isolado:



Como se trata de vencer a atração eletrostática núcleo-elétron, os fatores relevantes são exatamente aqueles que determinam a intensidade dessa atração — e nenhum outro.

Os quatro fatores

- Carga nuclear (Z).** Quanto mais prótons, mais forte a atração sobre cada elétron. Aumenta E_i .
- Efeito de blindagem.** Os elétrons das camadas internas repelem o elétron de valência e “escondem” parte da carga nuclear. O que o elétron de valência realmente sente é a **carga nuclear efetiva**:

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

onde S é a constante de blindagem. Mais blindagem, menor E_i .

- Raio atômico.** A energia potencial eletrostática varia com $1/r$:

$$E \propto -\frac{Z_{\text{ef}} e^2}{r}$$

Quanto mais distante o elétron, mais fraca a ligação e menor E_i . É por isso que a energia de ionização *cai* descendo um grupo.

- Subnível (tipo de orbital).** Um elétron s tem densidade de probabilidade apreciável junto ao núcleo (penetração) e é mais difícil de remover que um p da mesma camada. Além disso, o preenchimento do subnível importa: subníveis semipreenchidos (p^3) e completos (p^6 , s^2) têm estabilidade extra.

As anomalias que o quarto fator explica

A energia de ionização não cresce monotonicamente ao longo de um período. Dois degraus para baixo são clássicos:

$$E_i(\text{Be}) > E_i(\text{B}) \qquad E_i(\text{N}) > E_i(\text{O})$$

No primeiro caso, o B perde um elétron $2p$ (menos penetrante) enquanto o Be perderia um $2s$ completo. No segundo, o O perde um elétron de um orbital $2p$ já emparelhado — a repulsão entre os dois facilita a remoção — ao passo que o N tem $2p^3$ semipreenchido, arranjo estável.

Por que as demais alternativas falham

- **Grupo, Período, Número Atômico** são *coordenadas* na tabela, não causas físicas. Descrevem onde o elemento está; não explicam por que a energia é aquela.
- **Raio covalente** é a metade da distância internuclear em uma *ligação* — grandeza de átomos combinados. A ionização é definida para o átomo *isolado*, logo o parâmetro pertinente é o raio atômico.
- **Eletronegatividade e afinidade eletrônica** são propriedades *correlatas*, que variam junto com E_i pelas mesmas causas. Não são fatores determinantes: seria circular.
- **Estado físico** é irrelevante por definição — a energia de ionização é medida na **fase gasosa**, com o átomo isolado.

Apenas a alternativa (e) lista quatro grandezas que são todas *causas físicas* da atração núcleo-elétron.

Resposta

Alternativa (e)

Questão 5

A Vitamina C é considerada fundamental para a saúde do indivíduo. Uma de suas funções mais importantes no corpo humano é evitar que o ferro seja oxidado do estado +2 para o estado +3. O ferro é importante, pois a sua deficiência causa, entre outros problemas, a anemia. Assim, a ingestão de Vitamina C com alimentos que contenham ferro é importante para a manutenção da saúde de um indivíduo. Isso ocorre por que?

- O Fe^{2+} é menos reativo do que o Fe^{3+} ;
- A Vitamina C é um agente redutor, com um potencial de oxidação maior do que o ferro;
- O Fe^{3+} é um agente redutor, com um potencial de oxidação maior do que a Vitamina C;
- Como o Fe^{3+} é mais reativo do que o Fe^{2+} , a Vitamina C oxida o mesmo, impedindo qualquer reação;
- A Vitamina C forma um complexo octaédrico com o Fe^{3+} , impedindo-o de reagir com

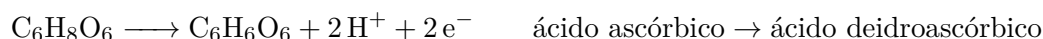
qualquer substância, no corpo humano.

Resolução comentada

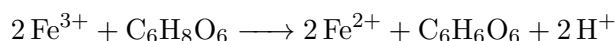
O problema fisiológico. O ferro só é absorvido no intestino delgado na forma Fe^{2+} (ferroso). O Fe^{3+} (férico) precipita como hidróxidos e oxi-hidróxidos insolúveis no pH próximo do neutro do duodeno e passa direto. Manter o ferro reduzido é, portanto, condição para absorvê-lo.

O papel químico do ascorbato

O ácido ascórbico é um **agente redutor**: ele se deixa oxidar a ácido deidroascórbico, cedendo dois elétrons e dois prótons.

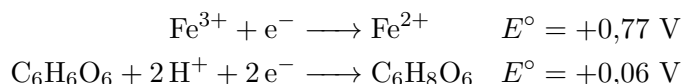


Ao ser oxidado *no lugar* do ferro, o ascorbato protege o Fe^{2+} — e ainda reduz de volta o Fe^{3+} que porventura tenha se formado:



O critério termodinâmico

Para que a Vitamina C consiga reduzir o ferro, ela precisa ter maior tendência a se oxidar. Comparando os potenciais padrão de redução:



O potencial de *oxidação* é o simétrico do de redução:

$$E_{\text{ox}}^\circ(\text{Vit. C}) = -0,06 \text{ V} > E_{\text{ox}}^\circ(\text{Fe}^{2+}) = -0,77 \text{ V}$$

A Vitamina C tem potencial de oxidação **maior** que o do ferro — ou seja, oxida-se preferencialmente. A pilha resultante:

$$\Delta E^\circ = 0,77 - 0,06 = +0,71 \text{ V} > 0 \implies \Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ < 0 \quad (\text{espontâneo})$$

Por que as demais falham

- **(a)** Reatividade comparada não explica nada aqui, e o enunciado pergunta *por que* a Vitamina C ajuda — a alternativa sequer a menciona.
- **(d)** Inverte os papéis: a Vitamina C é redutora, não oxidante. Ela é oxidada, não oxida.
- **(c)** Atribui ao Fe^{3+} o papel de redutor. O Fe^{3+} é justamente a forma *oxidada* — é oxidante, não redutor.
- **(e)** O ascorbato de fato *quela* o ferro, e a quelação contribui para manter o metal solúvel. Mas “impedindo-o de reagir com qualquer substância” é um absoluto falso: o mecanismo essencial é redox, não sequestro inerte.

Resposta

Alternativa (b)

Questão 6

Cafeína, teofilina e teobromina são alcaloides comuns em vários alimentos e bebidas, tais como o café, chocolate, chá, mate e guaraná. As três derivam do mesmo núcleo **xantina** e diferem apenas em *quantas* e *quais* das três posições nitrogenadas estão metiladas:

Composto	Fórmula	Metilas	Posições N–H livres
Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$	3 (N1, N3, N7)	nenhuma
Teobromina	$C_7H_8N_4O_2$	2 (N3, N7)	N1
Teofilina	$C_7H_8N_4O_2$	2 (N1, N3)	N7

Considerando essas estruturas, marque a alternativa **CORRETA**:

- a) Teobromina e teofilina formam ligações de hidrogênio; portanto, são menos solúveis em água que a cafeína.
- b) As funções orgânicas presentes nessas moléculas são amina (imina) e cetona.
- c) Teobromina e teofilina são isômeros constitucionais funcionais.
- d) Dessas estruturas, somente a cafeína possui um carbono assimétrico, podendo apresentar as configurações *R* e *S*.
- e) Cafeína, teobromina e teofilina são muito solúveis em água devido à presença de átomos eletronegativos na molécula.

Resolução comentada

A observação que resolve a questão. Olhe para a última coluna da tabela. A cafeína é **totalmente metilada**: todos os seus nitrogênios ligados a hidrogênio foram substituídos por $-CH_3$. Teobromina e teofilina conservam **um N–H cada**. Essa diferença de um único hidrogênio comanda tudo o que a questão pergunta.

Ligação de hidrogênio exige um **doador** (H ligado a N, O ou F) e um **receptor** (par não ligante). Todas as três têm receptores de sobra — carbonilas e nitrogênios. Mas só teobromina e teofilina têm **doador**.

(a) — Correta

A afirmativa parece paradoxal à primeira leitura: como pode formar mais ligações de hidrogênio e ser *menos* solúvel? A resposta está em *onde* essas ligações se formam.

Dissolver um sólido molecular exige duas etapas com custos opostos:

1. **desmontar o retículo cristalino** — custa energia, tanto mais quanto mais coesas forem as moléculas entre si;
2. **solvatar as moléculas** — libera energia.

Como teobromina e teofilina têm N–H, elas fazem ligações de hidrogênio **umas com as outras** no cristal, formando cadeias N–H...O=C que travam o retículo. A cafeína, sem doador, só conta com empilhamento π e dipolo-dipolo — um cristal muito mais frouxo, fácil de desmontar.

Os números confirmam de forma dramática:

	Solubilidade em água (25 °C)	Ponto de fusão
Cafeína	21,6 g L ⁻¹	236 °C
Teofilina	7,4 g L ⁻¹	273 °C
Teobromina	0,33 g L ⁻¹	357 °C

A cafeína é **65 vezes** mais solúvel que a teobromina, e a ordem dos pontos de fusão acompanha exatamente a mesma lógica: quanto mais travado o cristal, mais alta a temperatura para desmontá-lo. A afirmativa (a) descreve esse fenômeno corretamente, inclusive na relação de causa e efeito.

(b) — Falsa

As carbonilas dessas moléculas estão ligadas a nitrogênio: são **amidas** (mais precisamente, lactamas, por estarem dentro de um anel) — não cetonas. E os nitrogênios do anel não são aminas simples: uns são amídicos, outro é do tipo imidazólico. Chamar de “amina e cetona” erra as duas funções.

(c) — Falsa

Teobromina e teofilina *são* isômeros — ambas C₇H₈N₄O₂ — e a isomeria é constitucional. Mas não é **funcional**: as duas possuem exatamente as *mesmas* funções orgânicas, e diferem apenas em **qual nitrogênio** carrega a metila (N3/N7 contra N1/N3). Isso é isomeria de **posição**, não de função. Isomeria funcional exigiria funções diferentes — como etanol e éter dimetílico.

(d) — Falsa

Nenhuma das três tem carbono assimétrico. Os carbonos do sistema bicíclico purínico são todos *sp*², integrantes de anéis planos e conjugados — um carbono *sp*² nunca é centro estereogênico. Os únicos carbonos *sp*³ são os das metilas, e cada um carrega **três hidrogênios** idênticos. As três moléculas são aquirais e opticamente inativas.

(e) — Falsa

Contradiz diretamente a alternativa (a) — e as duas não podem ser verdadeiras ao mesmo tempo. A tabela acima resolve: teobromina é **pouco** solúvel (0,33 g L⁻¹, menos de um terço de grama por litro). Além disso, o raciocínio da alternativa é ingênuo: a presença de átomos eletronegativos favorece a solvatação, mas não determina sozinha a solubilidade — é preciso vencer também a energia do retículo, que é justamente o que trava a teobromina.

Marcação defeituosa no arquivo oficial

Esta é uma das duas questões em que o caderno com gabarito apresenta problema: **nenhuma** alternativa da Questão 6 aparece em vermelho — a cor usada para o gabarito em todas as demais. Em vez disso, as alternativas (a) e (e) aparecem em *laranja*, uma segunda cor que, no arquivo, só ocorre mais uma vez (na alternativa (a) da Questão 3).

Como (a) e (e) são **mutuamente contraditórias**, elas não podem ter sido ambas aceitas como corretas. A análise decide sem ambiguidade: a (a) é verdadeira e a (e) é falsa, e os dados de solubilidade não deixam margem. Adota-se aqui a **(a)**.

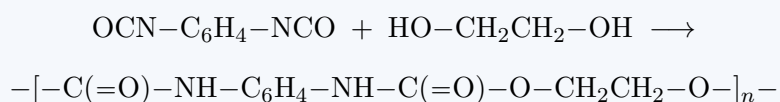
Resposta

Alternativa (a) N–H $\Rightarrow$ retículo mais coeso $\Rightarrow$ menor solubilidade

Questão 7

Em fevereiro de 2019 o Brasil acordou com a notícia da tragédia no alojamento do Centro de Treinamento do Flamengo, conhecido como “Ninho do Urubu”. Um incêndio se alastrou rapidamente, levando à morte dez adolescentes e deixando três feridos. Considerando que a causa primária tenha sido um curto-circuito nos aparelhos de ar-condicionado e que o revestimento interno dos contêineres usados nos dormitórios era composto por uma espuma de **poliuretana**, a combustão se desenvolveu em grande velocidade, espalhando fumaça tóxica constituída principalmente de **monóxido de carbono** e **cianeto de hidrogênio**.

As uretanas são estruturas muito parecidas com as amidas e os ésteres. A poliuretana é um polímero de rearranjo que resulta da reação entre o 1,4-di-isocianatobenzeno com etilenoglicol, e apresenta a uretana como grupo que se repete na polimerização:



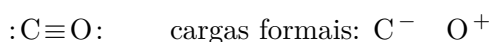
Com base no exposto, assinale a alternativa **CORRETA**.

- a) Na estrutura do polímero encontramos uma função mista com amida e éter presentes.
- b) O átomo de carbono no monóxido de carbono sofre hibridização do tipo *sp* e uma ligação coordenada.
- c) A molécula do cianeto de hidrogênio é angular e tem orbitais híbridos *sp*² e um par não ligante.
- d) As semelhanças estruturais entre CO e CN[−] levam-nas a ligar-se à hemoglobina causando asfixia.
- e) A reação que forma o polímero é do tipo rearranjo por condensação com eliminação de HCN.

Resolução comentada

| (b) — Correta

O monóxido de carbono é uma das moléculas diatômicas mais peculiares da química. Sua estrutura de Lewis exige uma **ligação tripla** e cargas formais:



Vale acompanhar a construção. O carbono traz 4 elétrons de valência e o oxigênio, 6 — dez ao todo. Duas ligações covalentes normais deixariam o carbono com apenas seis elétrons. A terceira ligação é formada por um par que **pertencia exclusivamente ao oxigênio**: é uma **ligação coordenada** (dativa), e é ela que completa o octeto do carbono.

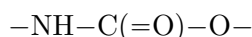
Quanto à hibridação, conta-se o número de domínios eletrônicos em torno do carbono:

$$\underbrace{1}_{\text{ligação tripla}} + \underbrace{1}_{\text{par não ligante}} = 2 \text{ domínios} \Rightarrow sp$$

Geometria linear, como manda uma diatômica. A alternativa afirma exatamente isso: hibridação *sp* e uma ligação coordenada. **Correta.**

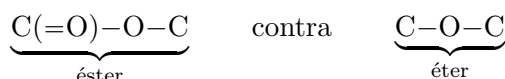
(a) — Falsa

O grupo que se repete é a **uretana** (ou carbamato):



Ela é de fato uma *função mista*, e o enunciado até avisa isso ao dizer que “as uretanas são estruturas muito parecidas com as amidas e os ésteres”. Mas as duas funções combinadas são **amida e éster** — não éter.

A distinção é objetiva: o oxigênio da uretana está ligado, de um lado, a um carbono **carbonílico** e, do outro, a um carbono *sp*³. Esse é o arranjo $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}$ do **éster**. Um éter exigiria o oxigênio entre *dois* carbonos saturados, sem carbonila:

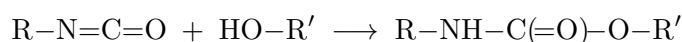


(c) — Falsa

O cianeto de hidrogênio é $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$: o carbono central tem uma ligação simples ao hidrogênio e uma tripla ao nitrogênio, isto é, **dois** domínios eletrônicos e nenhum par isolado. Logo é *sp* e a molécula é **linear**, com ângulo de 180°. O par não ligante existe — mas está sobre o **nitrogênio**, não sobre o carbono, e é justamente ele que permite ao CN^- atuar como ligante. A alternativa erra a geometria, a hibridação e a localização do par.

(e) — Falsa

A alternativa contradiz o próprio enunciado, que classifica a poliuretana como “polímero de **rearranjo**”. Polimerização por rearranjo (ou poliadição) forma o polímero *sem eliminar molécula alguma* — o nucleófilo simplesmente adiciona-se ao carbono do grupo isocianato, e o hidrogênio migra para o nitrogênio:



Repare que **todos** os átomos dos reagentes aparecem no produto — a economia atômica é de 100%. Além disso, não há fonte de HCN nessa reação: o HCN da tragédia surge da *combustão* do polímero já formado, não da sua síntese.

(d) — quase correta, e vale entender por quê

Esta é a alternativa mais tentadora, porque é a que dialoga com a notícia. E seu núcleo é verdadeiro: CO e CN^- são **isoeletrônicos** — 14 elétrons cada, mesma estrutura eletrônica, mesmo comprimento de ligação (≈ 113 pm) — e ambos são ligantes de campo forte, excelentes doadores σ e receptores π , com afinidade altíssima por ferro.

O problema está no *destino* de cada um:

- o **CO** liga-se ao Fe^{2+} da **hemoglobina** com afinidade cerca de 250 vezes maior que a do O_2 , formando carboxi-hemoglobina. Aqui a alternativa acerta;

- o CN^- , porém, tem por alvo principal o Fe^{3+} da **citocromo c oxidase**, na cadeia respiratória mitocondrial. Ele praticamente não se liga à hemoglobina normal, cujo ferro é Fe^{2+} . O envenenamento por cianeto é uma *hipóxia histotóxica*: o sangue chega às células carregado de oxigênio, e a célula é que não consegue usá-lo.

Ambos matam por privação de oxigênio, mas em **andares diferentes** do sistema — um bloqueia o transporte, o outro o consumo. Como a alternativa atribui à hemoglobina o alvo dos dois, ela é imprecisa em um ponto que a questão, ao falar de estrutura e de ligação, deveria exigir com rigor. A (b) não tem qualquer ressalva desse tipo.

Marcação defeituosa no arquivo oficial

Esta é a segunda questão com problema de marcação. No caderno com gabarito, **duas** alternativas da Questão 7 aparecem em vermelho: a (a) e a (e). Ambas são demonstravelmente falsas — a uretana é amida + éster, e a poliadição não elimina HCN —, de modo que não podem ser a resposta nem juntas nem separadas.

A explicação mais provável é de diagramação. Note que as alternativas coloridas da Questão 6 são exatamente as mesmas letras, (a) e (e), e que o esquema da polimerização desta questão foi **substituído, na montagem do arquivo, por uma cópia das estruturas da Questão 6** — o bloco inteiro foi duplicado, arrastando junto a formatação de cor. Por isso o esquema da poliuretana precisou ser reconstruído no enunciado acima a partir do texto.

Resta decidir pela química. Das cinco, (b) é a única correta sem qualquer ressalva; (d) é correta apenas em parte, pelo motivo discutido acima. Adota-se a **(b)**.

Resposta

Alternativa (b) CO : carbono *sp* com uma ligação coordenada

Questão 8

Uma técnica clássica de quantificação é a titulação do excesso de ácido ou base em uma reação de neutralização. No laboratório, um estudante reagiu 1,295 g de amostra de um carbonato metálico (MCO_3) com 500 mL de solução de HCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. O HCl excedente foi neutralizado por 32,80 mL de NaOH $0,588 \text{ mol L}^{-1}$. Com base nos dados, identifique o metal M. *Dados* (g mol^{-1}): C = 12 e O = 16.

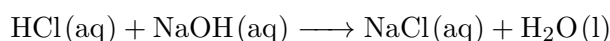
- a) Ba (137,3 u);
- b) Zn (65,4 u);
- c) Cu (63,5 u);
- d) Mg (24,3 u);
- e) Ca (40,1 u).

Resolução comentada

A técnica: titulação de retorno (*back titration*). Quando o analito é um sólido de dissolução lenta — como um carbonato — não se titula diretamente. Adiciona-se um **excesso conhecido** de ácido, espera-se a reação completar, e titula-se o que sobrou. Por diferença, sabe-se quanto ácido o analito consumiu.

$$\underbrace{n(\text{HCl})_{\text{consumido pelo carbonato}}}_{\text{o que queremos}} = \underbrace{n(\text{HCl})_{\text{inicial}}}_{\text{conhecido}} - \underbrace{n(\text{HCl})_{\text{excesso}}}_{\text{medido pela titulação}}$$

Passo 1 — as duas reações envolvidas



Note as estequiometrias: 2:1 na primeira (o carbonato é base diprótica), 1:1 na segunda.

Passo 2 — mols de HCl adicionados

$$n(\text{HCl})_{\text{inicial}} = (0,500 \text{ L})(0,100 \text{ mol L}^{-1}) = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 3 — mols de HCl em excesso

Pela titulação com NaOH, na proporção 1:1:

$$n(\text{HCl})_{\text{excesso}} = n(\text{NaOH}) = (0,03280 \text{ L})(0,588 \text{ mol L}^{-1}) = 1,929 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 4 — mols consumidos pelo carbonato

$$n(\text{HCl})_{\text{consumido}} = 5,00 \times 10^{-2} - 1,929 \times 10^{-2} = 3,071 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 5 — mols de carbonato

Aqui entra o fator 2 da estequiometria — o erro mais comum da questão:

$$n(\text{MCO}_3) = \frac{n(\text{HCl})_{\text{consumido}}}{2} = \frac{3,071 \times 10^{-2}}{2} = 1,536 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 6 — massa molar do carbonato

$$M(\text{MCO}_3) = \frac{m}{n} = \frac{1,295 \text{ g}}{1,536 \times 10^{-2} \text{ mol}} = 84,3 \text{ g mol}^{-1}$$

Passo 7 — descontar o carbonato e identificar M

O grupo CO_3 contribui com $12 + 3(16) = 60 \text{ g mol}^{-1}$:

$$M(\text{M}) = 84,3 - 60 = 24,3 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{M}) = 24,3 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow \text{magnésio}$$

Conferência. MgCO_3 tem $M = 84,3 \text{ g mol}^{-1}$; $1,295/84,3 = 1,536 \times 10^{-2} \text{ mol}$, que consomem $3,07 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de HCl ✓

Uma checagem química que fecha a resposta

Vale notar que o CuCO_3 da alternativa (c) sequer existe como composto estável isolado — o carbonato de cobre(II) simples se decompõe, e o mineral correspondente é a malaquita, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Já BaCO_3 , ZnCO_3 , MgCO_3 e CaCO_3 são todos reais. O cálculo, de todo modo, isola o magnésio sem ambiguidade: o candidato mais próximo, Ca (40,1), daria $M(\text{CaCO}_3) = 100,1$ e exigiria apenas $1,29 \times 10^{-2}$ mol.

Resposta

Alternativa (d) Mg

Questão 9

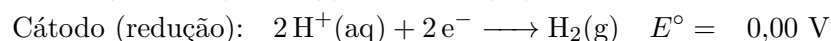
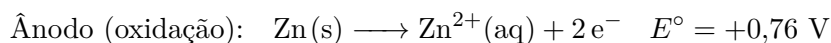
Na figura visualiza-se a célula galvânica para mensurar o potencial padrão de redução do zinco ($E^\circ = 0,76$ V), a 25°C . Em outra condição para a célula galvânica, o seu potencial (E) foi medido a 25°C , sendo obtido o valor de 0,54 V. Considere que $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0$ mol L^{-1} e que $p(\text{H}_2) = 1,0$ atm. Calcule a concentração aproximada, em quantidade de matéria, de H_3O^+ . Dados: $R = 8,315$ J K^{-1} mol $^{-1}$; $F = 96\,500$ C mol $^{-1}$.

- a) 2×10^{-4} mol L^{-1}
- b) 4×10^{-4} mol L^{-1}
- c) 2×10^{-8} mol L^{-1}
- d) 4×10^{-8} mol L^{-1}
- e) 2×10^{-6} mol L^{-1}

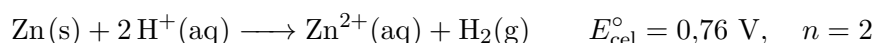
Resolução comentada

Passo 1 — montar a pilha

A célula é o arranjo clássico de medida de potencial padrão: um eletrodo de zinco contra o **eletrodo padrão de hidrogênio** (EPH), cujo potencial é zero por convenção.



Somando as semirreações:



Passo 2 — a equação de Nernst

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q \quad (T = 298 \text{ K})$$

com o quociente de reação

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}] p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2} = \frac{(1,0)(1,0)}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

Passo 3 — a simplificação elegante

$$\log Q = \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = -2 \log[\text{H}^+] = 2 \text{ pH}$$

Substituindo com $n = 2$:

$$E = 0,76 - \frac{0,0592}{2} (2 \text{ pH})$$

$$E = 0,76 - 0,0592 \text{ pH}$$

A célula é, literalmente, um **pHmetro**: o potencial varia linearmente com o pH, 59,2 mV por unidade.

Passo 4 — resolver

$$0,54 = 0,76 - 0,0592 \text{ pH} \implies \text{pH} = \frac{0,76 - 0,54}{0,0592} = \frac{0,22}{0,0592} = 3,72$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,72} = 1,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Duas leituras da constante que dão o mesmo resultado

O caderno fornece $R = 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, e a conta acima usa a forma logarítmica com o fator 0,0592, que é o mesmo $2,303 RT/F$ a 298 K. Fazendo pelo logaritmo natural chega-se ao mesmo lugar:

$$\frac{RT}{nF} = \frac{8,3 \times 298}{2 \times 96\,500} = 0,01281 \text{ V} \quad \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = \frac{0,76 - 0,54}{0,01281} = 17,17$$

$$-2 \ln[\text{H}^+] = 17,17 \implies [\text{H}^+] = e^{-8,585} = 1,88 \times 10^{-4} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

O valor cai confortavelmente sobre a alternativa (a) e longe de todas as outras, que diferem por fatores de 2 ou por duas ordens de grandeza — o que mostra que a questão tolera bem o arredondamento da constante.

Resposta

$$\text{Alternativa (a)} \quad [\text{H}^+] \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Questão 10

A química nuclear é o estudo das reações que envolvem alterações dos núcleos atômicos. Começou com a descoberta da radioatividade natural por Antoine Becquerel, seguido das investigações de Pierre e Marie Curie. Quanto às reações nucleares pode-se afirmar que:

I. Os elementos (ou isótopos do mesmo elemento) são convertidos um no outro.

- II. Podem estar envolvidos os prótons, os nêutrons, os elétrons e outras partículas elementares.
- III. As reações são acompanhadas da absorção ou liberação de *pequenas* quantidades de energia.
- IV. As velocidades das reações normalmente são afetadas pela temperatura, pela pressão ou pelos catalisadores.

As afirmações acima são, respectivamente:

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

Resolução comentada

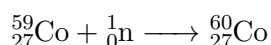
A questão contrasta reações **nucleares** com reações **químicas** — e cada item toca uma das diferenças fundamentais.

I — Verdadeiro

A definição mesma de reação nuclear: o número atômico e/ou o número de massa mudam, transmutando um elemento em outro.



No decaimento α o elemento muda; na captura de nêutron muda apenas o isótopo:



Numa reação *química*, ao contrário, os núcleos são espectadores — só a eletrosfera se rearranja, e nenhum elemento vira outro.

II — Verdadeiro

O elenco de partículas é bem mais amplo que na química:

Partícula	Notação	Onde aparece
Próton	${}_1^1\text{p}$	reações (p, n) , emissão de próton
Nêutron	${}_0^1\text{n}$	fissão, captura neutrônica
Elétron	${}_{-1}^0\text{e}$	decaimento β^- , captura eletrônica
Pósitron	${}_{+1}^0\text{e}$	decaimento β^+
Alfa	${}_2^4\text{He}$	decaimento α
Gama	γ	desexcitação nuclear
Neutrino	ν	acompanha todo decaimento β

III — Falso

O erro está na palavra “**pequenas**”. As energias nucleares excedem as químicas em cerca de **seis ordens de grandeza**:

Processo	Energia típica	Por mol
Ligação química (C–H)	$\sim 4 \text{ eV}$	$\sim 4 \times 10^2 \text{ kJ}$
Decaimento α	$\sim 5 \text{ MeV}$	$\sim 5 \times 10^8 \text{ kJ}$
Fissão do ^{235}U	$\sim 200 \text{ MeV}$	$\sim 2 \times 10^{10} \text{ kJ}$

A origem dessa desproporção é a equivalência massa–energia. Nas reações nucleares há **defeito de massa** mensurável:

$$E = \Delta m c^2$$

e o fator $c^2 = 9 \times 10^{16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ converte massas minúsculas em energias enormes. Numa reação química a variação de massa também existe, mas é da ordem de 10^{-12} da massa total — indetectável.

IV — Falso

Esta é a característica mais notável dos processos nucleares: sua velocidade é **insensível** a temperatura, pressão, estado físico, forma química ou catalisadores. A lei de decaimento

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

tem uma constante λ que é propriedade exclusiva do núcleo.

Por quê. As energias de que a química dispõe são milhões de vezes menores que a barreira nuclear, e os elétrons de valência estão a $\sim 10^{-10} \text{ m}$ do núcleo, cujo raio é $\sim 10^{-15} \text{ m}$ — cem mil vezes menor. Aquecer, comprimir ou combinar quimicamente um átomo simplesmente não alcança o núcleo.

É justamente essa invariância que torna possível a datação radiométrica: o ^{14}C de um osso decai com a mesma meia-vida de 5730 anos esteja ele enterrado no gelo ou no deserto.

Conclusão

$$\text{I} = \text{V}, \quad \text{II} = \text{V}, \quad \text{III} = \text{F}, \quad \text{IV} = \text{F}$$

Resposta

Alternativa (b) V, V, F e F

Parte II

Questões Analítico-Expositivas

Questão 11 — O narcoteste e o falso positivo

Teste falha ao indicar que herbicida é cocaína, e homem fica 21 dias preso no Paraná. Um empresário no oeste do Paraná foi detido depois que um teste preliminar indicou

cocaína em pacotes supostamente contendo herbicida. A justiça concedeu a liberdade após laudo do Instituto de Criminalística apontar que a substância não era droga ilícita. Em nota, a PRF informou que esta é a primeira vez no Paraná que se registra um “falso positivo” no narcoteste. (*adaptado de g1.globo.com, acesso em 12/02/2019.*)

Com base na notícia, responda:

- O que é narcoteste?
- Considerando o método de Scott, qual o nome científico do reagente químico utilizado para a realização do narcoteste?
- Considerando que a droga fosse cocaína ($C_{17}H_{21}NO_4$), equacione a reação química do ensaio do narcoteste.
- Considerando que o herbicida fosse o Imazapir ($C_{13}H_{15}N_3O_3$), equacione a reação química que ocorreu no ensaio.
- Com base nos conhecimentos químicos, quais os fatores que induziram os policiais ao “falso positivo”?

Resolução comentada

(a) O que é narcoteste

É um **ensaio presuntivo de campo**: um teste rápido, aplicado pelos agentes no próprio local da apreensão, que detecta a presença de droga *in natura* por **reação colorimétrica** — o reagente muda de cor na presença do analito.

Três características o definem:

- Rápido e portátil** — resultado em segundos, em ampolas seladas.
- Preliminar** — tem valor de *indício*, não de prova.
- Sensível, mas pouco seletivo** — detecta uma *classe* de estrutura química, não uma substância específica. É exatamente essa característica que produz o falso positivo da notícia.

A identificação definitiva exige perícia laboratorial com técnicas confirmatórias — cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), infravermelho, ressonância magnética nuclear.

(b) O reagente do método de Scott

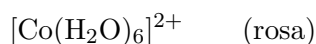
O reagente é o **tiocianato de cobalto(II)** em meio ácido:



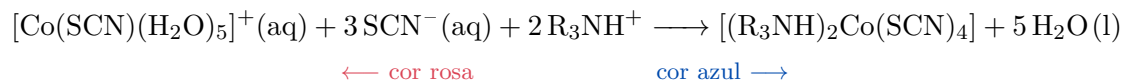
Na prática usa-se uma solução aquosa acidificada preparada a partir de um sal de cobalto(II) e de KSCN ou NH_4SCN , o que em solução equivale ao Co(SCN)_2 . O ensaio completo de Scott emprega três ampolas sucessivas (tiocianato de cobalto, HCl concentrado e clorofórmio), mas o reagente cromogênico é o primeiro.

(c) A reação com a cocaína

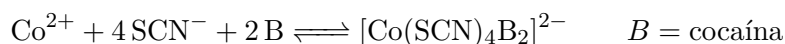
O ponto de partida. Em solução aquosa o cobalto(II) existe como aquacomplexo octaédrico, de cor **rosa**:



Na presença de excesso de tiocianato e de uma base orgânica que estabilize o complexo, ocorre a troca de ligantes para um **tetratiocianatocobaltato(II)**, de cor **azul intensa**:



onde R_3N representa a cocaína, atuando pelo nitrogênio da amina terciária do anel tropânico. Na forma condensada usualmente escrita:



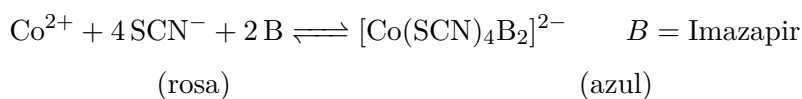
Por que a cor muda. É pura teoria do campo cristalino. O tiocianato é um ligante de campo *mais fraco* que a água na série espectroquímica, e a geometria passa de octaédrica a **tetraédrica**. Ambos os efeitos reduzem o desdobramento Δ do campo cristalino:

$$\Delta_{\text{tetraédrico}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{octaédrico}}$$

Um Δ menor corresponde a absorção em comprimento de onda *maior* (região do laranja-vermelho), e a cor transmitida — complementar — é o azul.

(d) A reação com o Imazapir

Estruturalmente é a *mesma* reação. O Imazapir também possui nitrogênios básicos disponíveis (no anel imidazolínico e no anel piridínico), capazes de coordenar ou de formar o par iônico que estabiliza o complexo:



O produto tem a **mesma cor azul**. Do ponto de vista do reagente, o Imazapir e a cocaína são indistinguíveis.

(e) A origem química do falso positivo

A raiz do problema é a **seletividade** do método.

O que o teste realmente detecta. O método de Scott não reconhece a cocaína: reconhece um **nitrogênio básico** capaz de estabilizar o tetratiocianatocobaltato. A cocaína tem dois domínios estruturais relevantes:

- um **sítio hidrofílico** — a amina terciária do anel tropânico, que é o grupo efetivamente responsável pela reação;
- um **sítio hidrofóbico** — o éster do ácido benzoico, com seu anel aromático, que favorece a extração do complexo para a fase orgânica.

Onde está a falha. O grupo amina não é exclusivo da cocaína. Ele aparece em incontáveis substâncias legais — herbicidas, fertilizantes, medicamentos, aditivos. Qualquer composto que ofereça um nitrogênio básico suficientemente disponível reproduzirá a coloração azul. O Imazapir, com três nitrogênios, é um candidato natural.

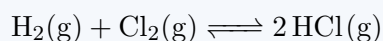
A conclusão prática. O ensaio de Scott tem alta *sensibilidade* (raramente deixa de acusar cocaína presente) e baixa *seletividade* (acusa também o que não é cocaína). Ele serve para **excluir** amostras, não para **condenar**. Um resultado positivo é indício que exige confirmação laboratorial — e foi precisamente a ausência dessa confirmação, e não uma falha do reagente, que manteve um inocente preso por 21 dias.

Resposta

- (a) Ensaio colorimétrico presuntivo de campo, de caráter preliminar.
- (b) Tiocianato de cobalto(II), Co(SCN)_2 , em meio ácido.
- (c) $\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^- + 2\text{B} \rightleftharpoons [\text{Co(SCN)}_4\text{B}_2]^{2-}$, com $\text{B} = \text{cocaína} \text{ — rosa} \rightarrow \text{azul}$.
- (d) Mesma equação, com $\text{B} = \text{Imazapir} \text{ — mesma cor azul}$.
- (e) O método detecta o *grupo amina*, não a cocaína. Herbicidas e fertilizantes com nitrogênio básico dão a mesma cor: alta sensibilidade, baixa seletividade.

Questão 12

Em um recipiente de 1,0 L foram colocados 4,0 mol de H_2 e 4,0 mol de Cl_2 , ambos gasosos. Em seguida, o recipiente foi aquecido a uma temperatura T , e logo se estabeleceu o equilíbrio químico



com uma constante de equilíbrio de 0,25. A partir destas informações, responda:

- Determine as concentrações de todas as espécies químicas no equilíbrio;
- Calcule o valor de K_c da equação inversa;
- Calcule o valor de K_p da equação direta;
- Mantendo a temperatura constante, descreva o que se observa no valor de K_c com o aumento da concentração de $\text{Cl}_2(\text{g})$;
- Após o equilíbrio ser alcançado, foram inseridos 0,75 mol de gás hidrogênio no sistema. De acordo com o Princípio de Le Chatelier, o que deve ocorrer com o sistema?

Resolução comentada**(a) Concentrações no equilíbrio**

Observação inicial. O recipiente tem exatamente 1,0 L, de modo que os valores numéricos de mols e de concentração molar coincidem. Isso simplifica a álgebra sem perda de rigor.

Tabela de equilíbrio. Seja α a quantidade, em mol, de H_2 (e de Cl_2) que reage:

	H_2	Cl_2	2HCl
Início	4,0	4,0	0
Reage/forma	$-\alpha$	$-\alpha$	$+2\alpha$
Equilíbrio	$(4,0 - \alpha)$	$(4,0 - \alpha)$	2α

Aplicando a constante de equilíbrio (com $V = 1,0\text{ L}$):

$$K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]} = \frac{(2\alpha)^2}{(4,0 - \alpha)^2} = 0,25$$

O atalho. Numerador e denominador são quadrados perfeitos, então basta extrair a raiz quadrada dos dois lados — evitando a equação do segundo grau:

$$\frac{2\alpha}{4,0 - \alpha} = \sqrt{0,25} = 0,50$$

$$2\alpha = 0,50(4,0 - \alpha) \implies 2\alpha = 2,0 - 0,50\alpha \implies 2,5\alpha = 2,0$$

$$\alpha = 0,80 \text{ mol}$$

O grau de conversão é $\alpha/4,0 = 0,20$, isto é, 20 % dos reagentes.

Concentrações finais:

$$[\text{H}_2] = [\text{Cl}_2] = 4,0 - 0,80 = 3,20 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HCl}] = 2(0,80) = 1,60 \text{ mol L}^{-1}$$

Conferência:

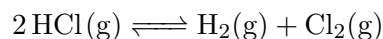
$$\frac{(1,60)^2}{(3,20)(3,20)} = \frac{2,56}{10,24} = 0,25 \quad \checkmark$$

Uma leitura do resultado

$K_c = 0,25 < 1$ indica equilíbrio deslocado para os *reagentes* — coerente com apenas 20 % de conversão. Na prática, a síntese de HCl a partir dos elementos é fortemente exotérmica e tem K enorme à temperatura ambiente; o valor 0,25 do enunciado corresponde a uma temperatura T muito alta, na qual o equilíbrio já retrocedeu bastante.

(b) K_c da equação inversa

Inverter a equação química **inverte** a constante:



$$K'_c = \frac{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{0,25}$$

$$K'_c = 4,0$$

Conferência direta: $\frac{(3,20)(3,20)}{(1,60)^2} = \frac{10,24}{2,56} = 4,0 \quad \checkmark$

(c) K_p da equação direta

Caminho curto — pela relação geral.

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

$$\Delta n_{\text{gás}} = n_{\text{produtos}} - n_{\text{reagentes}} = 2 - (1 + 1) = 0$$

Como $(RT)^0 = 1$:

$$K_p = K_c = 0,25$$

Caminho longo — pelas pressões parciais, para verificar. A quantidade total de matéria no equilíbrio:

$$n_{\text{total}} = (4,0 - \alpha) + (4,0 - \alpha) + 2\alpha = 8,0 \text{ mol}$$

(constante, como esperado de $\Delta n = 0$). As frações molares:

$$X(\text{H}_2) = X(\text{Cl}_2) = \frac{3,20}{8,0} = 0,40 \quad X(\text{HCl}) = \frac{1,60}{8,0} = 0,20$$

Com $p_j = X_j p_T$:

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}} = \frac{(0,20 p_T)^2}{(0,40 p_T)(0,40 p_T)} = \frac{0,04}{0,16} = 0,25 \quad \checkmark$$

Note que p_T se cancela — consequência direta de $\Delta n = 0$. Este equilíbrio é *insensível à pressão*.

(d) Efeito do aumento de $[\text{Cl}_2]$ sobre K_c

K_c não se altera: permanece 0,25

A distinção que a questão cobra. É preciso separar duas coisas que os estudantes costumam confundir:

Grandeza	Depende de quê
K_c (constante de equilíbrio)	Somente da temperatura. É fixada pela termodinâmica da reação: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$.
Concentrações individuais	Da composição inicial, do volume, das perturbações — mudam livremente, <i>desde que sua razão continue valendo K_c</i> .

Adicionar Cl_2 a temperatura constante **desloca o equilíbrio** (para a direita, consumindo parte do Cl_2 adicionado e produzindo mais HCl), mas as novas concentrações se reajustam de modo a reproduzir exatamente o mesmo quociente:

$$\frac{[\text{HCl}]_{\text{novo}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{novo}}[\text{Cl}_2]_{\text{novo}}} = 0,25$$

Só uma mudança de **temperatura** alteraria K_c , pela equação de van't Hoff:

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

(e) Adição de 0,75 mol de H_2

Diagnóstico pelo quociente de reação. Imediatamente após a adição, e antes que qualquer reação ocorra:

$$[\text{H}_2] = 3,20 + 0,75 = 3,95 \quad [\text{Cl}_2] = 3,20 \quad [\text{HCl}] = 1,60$$

$$Q = \frac{(1,60)^2}{(3,95)(3,20)} = \frac{2,56}{12,64} = 0,203$$

Como $Q = 0,203 < K_c = 0,25$, o sistema está “deficiente em produtos” e a reação prossegue no sentido **direto**, até que Q volte a valer K_c .

A mesma conclusão por Le Chatelier. Adicionou-se um reagente; o sistema reage de modo a *atenuar* a perturbação, consumindo parte do H_2 adicionado. O equilíbrio desloca-se para a **direita**, aumentando a concentração de HCl .

Quantificando. Seja x o novo avanço:

$$\frac{(1,60 + 2x)^2}{(3,95 - x)(3,20 - x)} = 0,25$$

Resolvendo, $x \approx 0,070$ mol, o que leva a

$$[\text{H}_2] = 3,88 \quad [\text{Cl}_2] = 3,13 \quad [\text{HCl}] = 1,74 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Verificação: } \frac{(1,74)^2}{(3,88)(3,13)} = \frac{3,03}{12,14} = 0,249 \approx K_c \checkmark$$

Ou seja: parte do hidrogênio adicionado é consumida, a concentração de HCl sobe cerca de 9 %, e K_c permanece 0,25.

Resposta

(a) $[\text{H}_2] = [\text{Cl}_2] = 3,20 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HCl}] = 1,60 \text{ mol L}^{-1}$ ($\alpha = 0,80$ mol)

(b) $K'_c = 4,0$

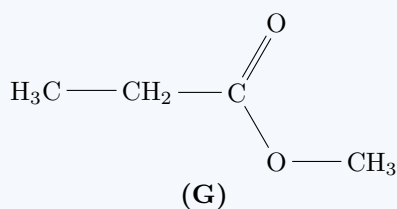
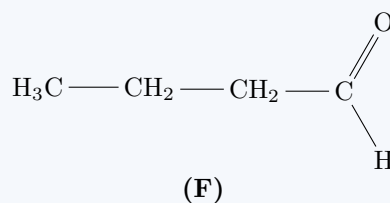
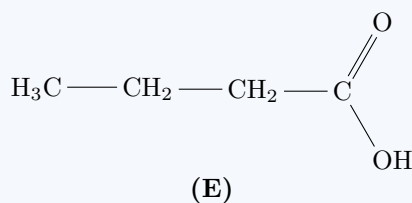
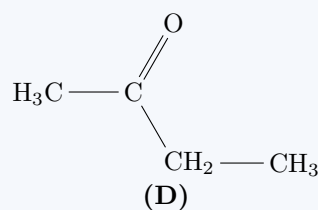
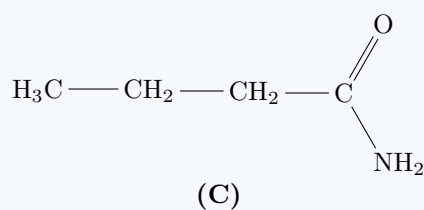
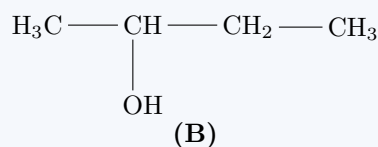
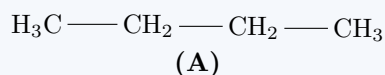
(c) $K_p = 0,25$ (pois $\Delta n_{\text{gás}} = 0$)

(d) K_c **não muda** — só depende da temperatura. O que muda são as concentrações individuais.

(e) O equilíbrio desloca-se para a **direita**, consumindo parte do H_2 adicionado e aumentando $[\text{HCl}]$.

Questão 13 — Sete estruturas, sete funções

São dadas as seguintes estruturas de substâncias orgânicas:



- Escreva o nome sistemático e a função orgânica dessas substâncias.
- Ordene-as em ordem **decrecente** de temperaturas de fusão e de ebulição.
- Dessas substâncias, cite uma que tem estado de agregação sólido, líquido e gasoso à temperatura ambiente.
- A desidratação intramolecular da substância **B** pode produzir dois isômeros. Escreva a equação química balanceada que representa a reação que gera o produto majoritário.
- A substância **B** apresenta um carbono assimétrico. Faça as estruturas do par de enantiômeros e especifique as configurações *R* e *S*.

Resolução comentada

(a) Nomes e funções

Todas as sete têm **quatro carbonos** — exceto **G**, que tem quatro no total mas distribuídos entre acila e alcoxila. A questão é, na prática, um inventário das funções oxigenadas e nitrogenadas construídas sobre o mesmo esqueleto.

	Nome sistemático	Estrutura	Função
A	butano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	hidrocarboneto (alcano)
B	butan-2-ol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	álcool
C	butanamida	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	amida
D	butanona	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	cetona
E	ácido butanoico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	ácido carboxílico
F	butanal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	aldeído
G	propanoato de metila	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	éster

(b) A ordem decrescente

Este item não se decora: deduz-se. Com massas molares próximas (58 a 88 g mol^{-1}), o que separa os pontos de fusão e ebulição são as **forças intermoleculares**, em três degraus:

- Ligação de hidrogênio** — exige H ligado a N ou O. Só **C** (amida, dois N–H), **E** (ácido, um O–H) e **B** (álcool, um O–H) a fazem.
- Dipolo-dipolo** — carbonilas polares sem hidrogênio doador: **G**, **D** e **F**.
- Dispersão de London** apenas — **A**, o alcano apolar.

Dentro do primeiro grupo, a **amida vence** porque tem *dois* hidrogênios doadores e um nitrogênio que reforça a ressonância da carbonila, formando redes bidimensionais. O **ácido** vem em seguida: ele forma **dímeros** cíclicos com duas ligações de hidrogênio, mas fechados em pares, não em rede. O **álcool** é o mais fraco dos três — um só doador, sem carbonila.



Os valores experimentais confirmam a sequência:

	C	E	B	G	D	F	A
T_e (°C)	216	164	99	80	80	75	–0,5
T_f (°C)	115	–5	–115	–88	–86	–96	–138

Onde a ordem é apertada

Repare que **G**, **D** e **F** ficam em uma faixa de 5 °C — praticamente empatados, porque os três dependem do mesmo tipo de interação. O éster tem massa molar maior (88 contra 72), o que compensa e o coloca ligeiramente à frente. Já a ordem dos pontos de *fusão* não acompanha a de ebulição nesse trio: fusão depende também do **empacotamento cristalino**, que é sensível à simetria da molécula. Onde os itens divergem, a ordem pedida é a que a banca cobra pela ebulição.

(c) Estados de agregação a 25 °C

Basta ler a tabela acima, comparando com a temperatura ambiente:

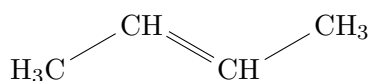
sólido: **C** (butanamida, $T_f = 115\text{ °C}$)
 gasoso: **A** (butano, $T_e = -0,5\text{ °C}$)
 líquido: **B**, **D**, **E**, **F** ou **G**

A butanamida é o único sólido — e é sólido justamente pelo motivo que a colocou no topo do item (b). O butano é o único gás: sem qualquer interação além da dispersão, ferve abaixo de zero. É o gás de isqueiro.

(d) Desidratação intramolecular de B

Aquecendo o butan-2-ol com ácido sulfúrico concentrado, ocorre eliminação (E_1): o $-\text{OH}$ é protonado, sai como água deixando um carbocátion secundário, e uma base remove um hidrogênio de carbono vizinho.

Há **dois** vizinhos disponíveis, e daí os dois isômeros: retirando o H do C_1 forma-se o but-1-eno; retirando do C_3 , o but-2-eno. Pela **regra de Zaitsev**, prevalece o alceno **mais substituído** — que é também o mais estável, por hiperconjugação:



produto majoritário: **but-2-eno**

Rigorosamente, são três produtos

O enunciado fala em “dois isômeros”, contando apenas os isômeros *constitucionais*: but-1-eno e but-2-eno. Mas o but-2-eno possui ligação dupla com dois substituintes diferentes em cada carbono, e portanto existe como *cis* e *trans*. A desidratação produz os dois, com predomínio do **trans** (menos impedido). Contando estereoisômeros, saem **três** alcenos da reação.

(e) O par de enantiômeros de B

O carbono 2 do butan-2-ol liga-se a quatro grupos diferentes — $-\text{OH}$, $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ — e é, portanto, estereogênico.

Para atribuir *R* e *S*, ordenam-se os ligantes por Cahn-Ingold-Prelog:

1. $-\text{OH}$ — oxigênio, maior número atômico;
2. $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ — o primeiro carbono carrega (C, H, H);

3. $-\text{CH}_3$ — o carbono carrega (H, H, H), perde para a etila no primeiro ponto de diferença;
4. $-\text{H}$ — última prioridade, aponta para trás.



Os dois são **imagens especulares não superponíveis**. Têm ponto de ebulição, densidade e espectros idênticos, e diferem apenas no sentido em que desviam o plano da luz polarizada — e no comportamento diante de outras moléculas quirais, como as enzimas.

O que a desidratação faz com a quiralidade

Vale juntar os itens (d) e (e). O butan-2-ol é quiral, mas o but-2-eno que ele produz **não é**: o carbono estereogênico vira sp^2 na eliminação e o centro desaparece. Assim, partir do (R) ou do (S) leva exatamente ao mesmo produto — a informação estereoquímica se perde na reação.

Questão 14

A trinitroglicerina, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$, tem sido amplamente utilizada como explosivo e Alfred Nobel a utilizou para fazer dinamite em 1866. Surpreendentemente, também é usada como medicamento para aliviar a angina, dilatando os vasos sanguíneos. A 1 atm de pressão, a entalpia de decomposição da trinitroglicerina para formar gás nitrogênio, gás dióxido de carbono, água líquida e oxigênio gasoso é $-1541,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- a) Escreva uma equação química balanceada para a decomposição da trinitroglicerina.
- b) Calcule o calor padrão de formação da trinitroglicerina.
- c) Uma dose padrão de trinitroglicerina para alívio da angina é de 0,60 mg. Se a amostra for eventualmente oxidada no corpo (não explosivamente!) a gás nitrogênio, gás dióxido de carbono e água líquida, que número de **calorias** é liberado?
- d) Uma forma comum de trinitroglicerina funde-se aproximadamente a 3°C . A partir dessas informações e da fórmula da substância, você esperaria que ela fosse um composto molecular ou iônico? Justifique.
- e) Descreva as várias conversões de formas de energia quando a trinitroglicerina é usada como explosivo para quebrar rochedos na construção de rodovias.

Dados

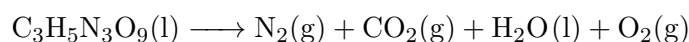
Substância	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-258,8
$\text{N}_2(\text{g})$	0
$\text{O}_2(\text{g})$	0

Massas molares (g mol^{-1}): C= 12; H= 1; N= 14; O= 16. 1 cal = 4,184 J.

Resolução comentada

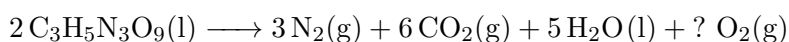
(a) Equação balanceada da decomposição

O esqueleto:

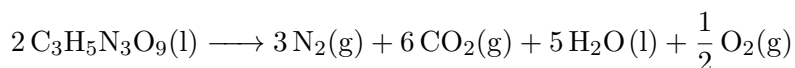


Estratégia. A molécula é notavelmente “autossuficiente”: seus nove oxigênios quase bastam para oxidar todo o carbono e o hidrogênio. É por isso que a nitroglicerina detona sem precisar de ar.

Passo 1. O nitrogênio é ímpar (3 por molécula) e sai como N_2 . Multiplicando a fórmula por 2 obtemos 6 N, ou seja, 3 N_2 :



Passo 2 — fechar o oxigênio. À esquerda, $2 \times 9 = 18$ átomos de O. À direita, sem contar o O_2 : $6(2) + 5(1) = 17$. Sobra 1 átomo, isto é, $\frac{1}{2} \text{O}_2$:



Passo 3 — inteirizar. Multiplicando tudo por 2:



Conferência:

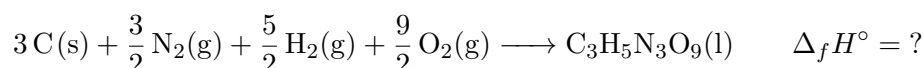
	Esquerda	Direita	
C	$4 \times 3 = 12$	12	✓
H	$4 \times 5 = 20$	$10 \times 2 = 20$	✓
N	$4 \times 3 = 12$	$6 \times 2 = 12$	✓
O	$4 \times 9 = 36$	$24 + 10 + 2 = 36$	✓

Por que a explosão é tão violenta

Quatro mols de **líquido** produzem 29 mols de gás ($6 + 12 + 10 + 1$, contando a água que, na temperatura da detonação, é vapor). A expansão volumétrica é de ordem 10^3 , e ocorre em microssegundos. É essa combinação — muito gás, muito rápido, muito calor — que caracteriza um explosivo.

(b) Calor padrão de formação

A **equação de formação** é aquela que produz 1 mol da substância a partir dos elementos em seus estados padrão:



Passo 1 — a entalpia da equação balanceada. O valor $-1541,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ é *por mol* de trinitroglicerina; a equação de (a) tem 4 mols:

$$\Delta_r H^\circ = 4 \times (-1541,4) = -6165,6 \text{ kJ}$$

Passo 2 — Lei de Hess na forma de somatório.

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

$$-6165,6 = [6(0) + 12(-393,5) + 10(-258,8) + 1(0)] - 4 \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9)$$

Passo 3 — resolver.

$$\begin{aligned} 12(-393,5) &= -4722,0 \\ 10(-258,8) &= -2588,0 \\ \text{soma} &= -7310,0 \text{ kJ} \\ -6165,6 &= -7310,0 - 4 \Delta_f H^\circ \implies 4 \Delta_f H^\circ = -7310,0 + 6165,6 = -1144,4 \end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9, l) = -286,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Uma errata do gabarito oficial

A resolução oficial escreve, em dois pontos, “-6561,6” onde o produto $4 \times 1541,4$ é 6165,6 — inversão de algarismos. O cálculo seguinte, no entanto, usa o valor correto, e o resultado final $-286,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ está certo.

(c) Calorias liberadas por uma dose de 0,60 mg

Passo 1 — massa molar.

$$M(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9) = 3(12) + 5(1) + 3(14) + 9(16) = 36 + 5 + 42 + 144 = 227 \text{ g mol}^{-1}$$

Passo 2 — quantidade de matéria na dose.

$$n = \frac{0,60 \times 10^{-3} \text{ g}}{227 \text{ g mol}^{-1}} = 2,64 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Passo 3 — energia liberada, em joules.

$$|\Delta H| = (2,64 \times 10^{-6} \text{ mol})(1541,4 \text{ kJ mol}^{-1}) = 4,07 \times 10^{-3} \text{ kJ} = 4,07 \text{ J}$$

Passo 4 — converter para calorias, que é o que a questão pede:

$$E = \frac{4,07 \text{ J}}{4,184 \text{ J cal}^{-1}}$$

$$E \approx 0,97 \text{ cal}$$

Duas observações sobre esta resposta

Primeira: a resolução oficial para no passo 3 e registra “ $\Delta H = 4,1 \times 10^{-3} \text{ kJ} = 4,1 \text{ kJ}$ ” — a igualdade está errada por um fator 10^3 (o correto é 4,1 J) e a conversão para calorias, que era o comando da questão, não chega a ser feita. Os passos 3 e 4 acima completam o raciocínio.

Segunda: uma dose terapêutica libera menos de 1 caloria — cerca de um milésimo da energia de uma bala de goma. Fica evidente que o efeito farmacológico da nitroglicerina *nada tem a ver* com a energia liberada. O mecanismo é bioquímico: a molécula é metabolizada a **óxido nítrico** (NO), um vasodilatador que relaxa a musculatura lisa dos vasos. A mesma substância que derruba um rochedo alivia uma angina por vias completamente distintas.

(d) Composto molecular ou iônico?

Composto molecular

Dois argumentos independentes convergem.

1. O ponto de fusão. A trinitroglicerina funde a 3 °C — abaixo da temperatura ambiente. Compostos iônicos são mantidos por atração eletrostática entre íons em um retículo tridimensional extenso, e essa energia reticular exige temperaturas altíssimas para ser vencida:

Composto	Tipo	P.F. / °C
NaCl	iônico	801
MgO	iônico	2852
H ₂ O	molecular	0
C ₃ H ₅ N ₃ O ₉	molecular	3

Já em sólidos moleculares as unidades são moléculas discretas, unidas apenas por forças intermoleculares (dipolo-dipolo, dispersão) — muito mais fracas, e rompidas a temperaturas modestas.

2. A composição elementar. C₃H₅N₃O₉ contém exclusivamente **não metais**: carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. A ligação iônica requer transferência efetiva de elétrons, o que pressupõe grande diferença de eletronegatividade — tipicamente entre metal e não metal. Entre não metais, a diferença é pequena e a ligação é **covalente**.

(e) A cadeia de conversões de energia

Ao detonar uma carga para quebrar rocha, a energia percorre uma sequência identificável:

- Energia potencial química (armazenada).** A trinitroglicerina guarda energia nas ligações N–O e C–O de um arranjo instável, com nitrogênio e oxigênio forçados a coexistir na mesma molécula.
- **Energia térmica (calor da reação).** A decomposição forma N₂, CO₂ e H₂O — espécies de energia potencial muito *menor*, com ligações extremamente estáveis (a tripla N≡N é uma das mais fortes conhecidas). A diferença é liberada como calor: os gases atingem milhares de graus.
- **Trabalho de expansão (energia mecânica).** Os gases superaquecidos expandem-se violentamente contra a rocha, realizando trabalho:

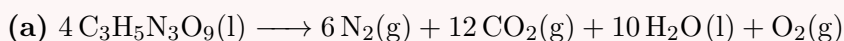
$$W = -p \Delta V$$

É esta etapa que efetivamente fratura o maciço.

- **Energia cinética dos fragmentos.** Os pedaços de rocha são arremessados. Parte da energia mecânica também se dissipa como **energia sonora** (o estrondo) e como onda de choque.
- **Energia potencial gravitacional.** Um fragmento lançado para cima converte energia cinética em potencial gravitacional ($E_p = mgh$) até o ponto mais alto da trajetória.
- **Energia cinética novamente.** Na queda, o processo se inverte.
- **Energia térmica (destino final).** No impacto contra o solo, a energia cinética é convertida quase integralmente em calor e deformação. Alguma fração realiza trabalho sobre a vizinhança, deslocando outros materiais.

O fio condutor. Em cada etapa a energia total se conserva (Primeira Lei), mas sua *qualidade* degrada-se: parte-se de energia química concentrada e altamente organizada e termina-se em calor difuso — a forma de menor capacidade de realizar trabalho. É a Segunda Lei em ação, e a razão pela qual o processo é irreversível.

Resposta



(b) $\Delta_f H^\circ = -286,1 \text{ kJ mol}^{-1}$

(c) $4,07 \text{ J} \approx 0,97 \text{ cal}$

(d) **Molecular** — funde a 3°C e é formado só por não metais.

(e) Química $\rightarrow$ térmica $\rightarrow$ mecânica (expansão) $\rightarrow$ cinética $\rightarrow$ potencial gravitacional $\rightarrow$ cinética $\rightarrow$ térmica.

Questão 15 — Substituição nucleofílica e o teste de Lucas

Entre as mais variadas reações estudadas em síntese orgânica encontram-se as substituições nucleofílicas. De acordo com a cinética, elas podem ser classificadas em dois tipos mais comuns, $\text{S}_{\text{N}}1$ e $\text{S}_{\text{N}}2$. Nessas reações um nucleófilo ataca um eletrófilo, e na estrutura de um dos reagentes um grupo abandonador está ligado a um carbono eletrofílico.

Um bom exemplo é a reação entre álcoois e HCl , conhecida como **teste de Lucas**. O produto é de fácil observação porque os álcoois com poucos carbonos são solúveis nessa mistura e os haletos não são; então a mistura fica turva quando o produto se forma. Observe as reações abaixo:

Álcool	Reação com $\text{HCl} / \text{ZnCl}_2$	Lei de velocidade	Turvação
butan-1-ol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow v = k[\text{álcool}][\text{ácido}]$	após 10 min
butan-2-ol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow v = k[\text{álcool}][\text{ácido}]$	em 5 min
2-metilbutan-2-ol	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow v = k[\text{álcool}]$	entre 1 e 2 s

- Explique a diferença entre nucleófilo e eletrófilo e qual a relação com a teoria de ácidos e bases de Lewis.
- Com base na lei de velocidade das reações, explique o que significam os números “1” e “2” na representação $\text{S}_{\text{N}}1$ e $\text{S}_{\text{N}}2$.
- Identifique o nucleófilo e o grupo abandonador nas reações representadas.
- Baseado na estabilidade do carbocátion, explique por que o álcool terciário reage mais rápido.
- A reação do 2-metilbutan-2-ol é $\text{S}_{\text{N}}1$ e as reações do butan-1-ol e butan-2-ol são $\text{S}_{\text{N}}2$. Proponha um mecanismo para a reação $\text{S}_{\text{N}}1$.

Resolução comentada

(a) Nucleófilo, eletrófilo e Lewis

As duas definições são as mesmas de Lewis, ditas com outro vocabulário:

	Definição	Equivalente de Lewis
Nucleófilo	espécie que <i>doa</i> um par de elétrons para formar ligação covalente	base de Lewis — rica em elétrons; par não ligante ou nuvem π disponível
Eletrófilo	espécie que <i>recebe</i> um par de elétrons	ácido de Lewis — orbital vazio ou de baixa energia acessível

A diferença entre os dois pares de termos é apenas de **contexto**, não de conteúdo: fala-se em ácido e base de Lewis quando o foco é o equilíbrio e a espécie formada; fala-se em nucleófilo e eletrófilo quando o foco é a **cinética** de uma reação orgânica — quem ataca quem, e com que velocidade.

$$\text{nucleófilo} \equiv \text{base de Lewis} \quad \text{eletrófilo} \equiv \text{ácido de Lewis}$$

Vale um exemplo de dentro da própria questão: o ZnCl_2 é um ácido de Lewis, e é por isso que ele acelera o teste — coordena-se ao oxigênio da hidroxila e a transforma em um grupo de saída ainda melhor.

(b) O que significam “1” e “2”

Os números indicam a **molecularidade da etapa determinante** — quantas espécies participam do estado de transição da etapa lenta —, o que se traduz diretamente na **ordem** da lei de velocidade experimental:

- $\text{S}_\text{N}1$: a etapa lenta é **unimolecular** — apenas o substrato se ioniza. A lei de velocidade é de primeira ordem e *não contém o nucleófilo*:

$$v = k[\text{substrato}]$$

- $\text{S}_\text{N}2$: a etapa lenta é **bimolecular** — nucleófilo e substrato colidem num único passo concertado. A lei é de segunda ordem:

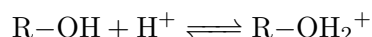
$$v = k[\text{substrato}][\text{nucleófilo}]$$

É exatamente o que a tabela do enunciado mostra: os dois primeiros álcoois têm lei de segunda ordem, o terceiro, de primeira. E note a força do argumento — a ausência do ácido na lei de velocidade do álcool terciário é *prova experimental* de que ele não participa da etapa lenta.

(c) Nucleófilo e grupo abandonador

$$\begin{array}{l} \text{nucleófilo: } \text{Cl}^- \\ \text{grupo abandonador: } \text{H}_2\text{O (a hidroxila protonada)} \end{array}$$

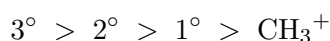
O detalhe do grupo abandonador é o coração do teste de Lucas. A hidroxila *como tal* é um **péssimo** grupo de saída: sairia como OH^- , base forte e instável. Por isso o meio é fortemente ácido — o H^+ protona o oxigênio primeiro:



e o que sai passa a ser **água**, molécula neutra e estável. Em termos quantitativos, a diferença entre os dois é de mais de dezesseis ordens de grandeza em basicidade — daí a reação simplesmente não ocorrer sem ácido.

(d) Por que o terciário é tão mais rápido

A etapa lenta da $\text{S}_{\text{N}}1$ é a formação do carbocátion. Logo, tudo o que **estabilizar** o carbocátion abaixa a energia do estado de transição e acelera a reação. A ordem de estabilidade é bem estabelecida:



e ela decorre de dois efeitos que atuam no mesmo sentido:

- **Efeito indutivo doador (+I).** Grupos alquila são ligeiramente doadores de densidade eletrônica pelas ligações σ , e ajudam a diluir a carga positiva do carbono deficiente. Quanto mais alquilas, maior o alívio.
- **Hiperconjugação.** É o efeito dominante. As ligações $\sigma_{\text{C-H}}$ dos carbonos vizinhos se alinham com o orbital p **vazio** do carbocátion e deslocalizam elétrons para dentro dele. Um carbocátion terciário conta com até **nove** hidrogênios em posição de hiperconjugar; um primário, com apenas três.

Traduzindo em números, a diferença é enorme: passar de secundário a terciário vale cerca de 60 kJ mol^{-1} de estabilização, o que corresponde a acelerar a reação em várias ordens de grandeza. É exatamente o que se observa — o terciário turva em **1 a 2 segundos**, contra **5 minutos** do secundário e **10 minutos** do primário.

Uma correção à explicação oficial

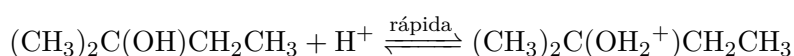
A resolução publicada atribui a maior velocidade do álcool terciário ao *impedimento estérico*, dizendo que “os grupos metil estão protegendo o carbocátion formado”. Essa justificativa está trocada, e vale desfazê-la.

O impedimento estérico é o argumento que explica por que o terciário **não faz** $\text{S}_{\text{N}}2$ — as três alquilas bloqueiam o ataque pelo lado oposto ao grupo de saída. Mas ele não explica a *estabilidade* do carbocátion, que é um efeito **eletrônico**: hiperconjugação e efeito indutivo. Se o argumento estérico bastasse, um carbocátion neopentila — muito impedido, porém primário — seria estável, e ele não é.

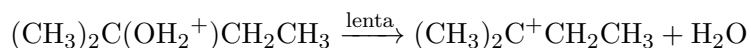
Em resumo: o estérico proíbe o caminho $\text{S}_{\text{N}}2$; o eletrônico abre o caminho $\text{S}_{\text{N}}1$. Os dois conspiram, mas por razões diferentes.

(e) O mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ do 2-metilbutan-2-ol

Etapa 1 — protonação (rápida, equilíbrio). O par não ligante do oxigênio captura um próton do meio ácido, convertendo a hidroxila em um bom grupo de saída:

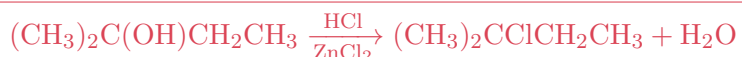
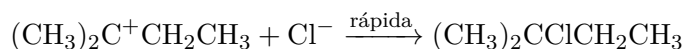


Etapa 2 — ionização (lenta, determinante). A ligação C–O se rompe heteroliticamente; a água sai levando o par de elétrons e resta um **carbocátion terciário**, plano e sp^2 :



Esta é a única etapa que aparece na lei de velocidade — e é por isso que $v = k[\text{álcool}]$, sem o cloreto.

Etapa 3 — captura pelo nucleófilo (rápida). O cloreto ataca o carbocátion, formando o haleto insolúvel que produz a turvação:



Uma consequência estereoquímica do mecanismo

O carbocátion da Etapa 2 é **plano**. Se o carbono em questão fosse estereogênico, o cloreto poderia atacá-lo pelas duas faces com igual probabilidade, e o produto sairia **racêmico** — perda total da informação estereoquímica.

É o contraste exato com a $\text{S}_{\text{N}}2$ dos dois primeiros álcoois: lá o ataque ocorre obrigatoriamente pelo lado *oposto* ao grupo de saída, e a configuração do centro é **invertida** (inversão de Walden), como um guarda-chuva virando ao vento. Um mesmo produto, dois caminhos, resultados estereoquímicos opostos — e a cinética é o que permite distingui-los.

Questão 16

Em 2006, um ex-agente da KGB foi assassinado em Londres. As investigações demonstraram que a causa da morte foi o envenenamento com o isótopo radioativo ^{210}Po , colocado em sua comida.

- O $^{210}_{84}\text{Po}$ é preparado pelo bombardeamento de $^{209}_{83}\text{Bi}$ com nêutrons. Escreva uma equação para a reação.
- Quem descobriu o elemento polônio? E qual a contribuição desse elemento no experimento de Rutherford?
- O tempo de meia-vida do $^{210}_{84}\text{Po}$ é de 138 d e ele decai com a emissão de uma partícula α . Escreva uma equação para o processo de decaimento. Considere que uma amostra de $^{210}_{84}\text{Po}$ de altíssima pureza foi preparada, guardada e isolada por 276 dias. Após esse período, quais elementos químicos estarão presentes na amostra e em que proporção, em número de átomos?
- Calcule a energia de uma partícula α emitida. Pressuponha que o núcleo pai e o núcleo filho têm energia cinética igual a zero.
- A ingestão de 1 μg de ^{210}Po pode ser fatal. Qual é a energia total liberada por esta quantidade?

Dados

Massas atômicas (u): $^{210}\text{Po} = 209,98285$; $^{206}\text{Pb} = 205,97444$; $\alpha = 4,00150$.
 $1 \text{ u} = 1,66 \times 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$; $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Resolução comentada

(a) Síntese do ^{210}Po

Equação global. Balanceando número de massa e número atômico:



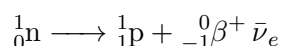
Conferência:

	Número de massa	Número atômico
Esquerda	$209 + 1 = 210$	$83 + 0 = 83$
Direita	$210 + 0 = 210$	$84 + (-1) = 83$

O mecanismo real, em duas etapas. O processo global acima esconde uma sequência de dois eventos distintos:

1. Captura neutrônica: $^{209}_{83}\text{Bi} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{210}_{83}\text{Bi} + \gamma$
2. Decaimento β^- : $^{210}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\beta \quad (t_{1/2} = 5,0 \text{ d})$

No decaimento β^- , um *nêutron* do núcleo converte-se em próton:

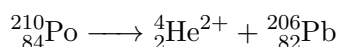


O número de massa não muda; o número atômico sobe uma unidade — e é assim que o bismuto ($Z = 83$) vira polônio ($Z = 84$).

(b) Descoberta e papel histórico do polônio

Quem descobriu. O polônio foi descoberto em **1898** por **Marie Curie** e **Pierre Curie**, trabalhando com resíduos de pechblenda (minério de urânio). Foi o *primeiro* elemento que o casal isolou, e Marie o batizou em homenagem à Polônia, sua terra natal, então ocupada. A descoberta do rádio veio poucos meses depois, no mesmo ano.

A contribuição para o experimento de Rutherford. O polônio é um **emissor α praticamente puro** — decai por emissão de partículas α com energia bem definida e quase sem radiação γ acompanhante. Isso fez dele a fonte ideal para o experimento da folha de ouro (Geiger–Marsden, 1909):



O feixe de partículas α foi dirigido contra uma lâmina finíssima de ouro. O resultado — a maioria atravessando sem desvio, mas uma fração ínfima retrocedendo em ângulos grandes — foi incompatível com o modelo de Thomson (“pudim de passas”), no qual a carga positiva estaria difusa.

A conclusão de Rutherford: a carga positiva e quase toda a massa concentram-se num **núcleo** minúsculo e denso, com os elétrons ocupando um volume comparativamente enorme. Nas palavras dele, foi como disparar um projétil contra papel de seda e vê-lo voltar. Nasceu o **modelo nuclear** do átomo, o “sistema planetário”.

(c) Decaimento e composição da amostra após 276 dias

A equação de decaimento. A emissão α subtrai 4 do número de massa e 2 do número atômico:



Consultando a tabela periódica, $Z = 82$ é o **chumbo**. O ^{206}Pb é estável — é o produto final da série radioativa do urânio.

Quantas meias-vidas se passaram.

$$n = \frac{t}{t_{1/2}} = \frac{276 \text{ d}}{138 \text{ d}} = 2$$

A fração remanescente. Cada meia-vida reduz a quantidade de núcleos pais à metade:

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^n = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$$

Tempo	Meias-vidas	$N(\text{Po})$	$N(\text{Pb})$	Razão Po:Pb
0	0	N_0	0	—
138 d	1	$N_0/2$	$N_0/2$	1 : 1
276 d	2	$N_0/4$	$3N_0/4$	1 : 3

Resposta. Estarão presentes **polônio** e **chumbo**, na proporção

$$N(\text{Po}) : N(\text{Pb}) = 1 : 3$$

isto é, 25 % dos átomos ainda são ^{210}Po e 75 % já são ^{206}Pb . (O hélio das partículas α , após captar dois elétrons, também está lá, mas como gás — normalmente escapa da amostra sólida.)

(d) Energia de uma partícula α

O princípio. A massa dos produtos é menor que a do núcleo original; a diferença — o **defeito de massa** — converte-se em energia segundo $E = \Delta m c^2$.

Passo 1 — defeito de massa.

$$\Delta m = m(^{210}\text{Po}) - [m(\alpha) + m(^{206}\text{Pb})]$$

$$\Delta m = 209,98285 - (4,00150 + 205,97444) \text{ u} = 209,98285 - 209,97594 \text{ u}$$

$$\Delta m = 6,91 \times 10^{-3} \text{ u}$$

Note a delicadeza do cálculo: a diferença aparece só na terceira casa decimal, e por isso as massas foram dadas com cinco.

Passo 2 — converter para quilogramas.

$$\Delta m = (6,91 \times 10^{-3} \text{ u}) \left(1,66 \times 10^{-27} \frac{\text{kg}}{\text{u}}\right) = 1,147 \times 10^{-29} \text{ kg}$$

Passo 3 — aplicar a equivalência de Einstein.

$$E = \Delta m c^2 = (1,147 \times 10^{-29} \text{ kg})(3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 = (1,147 \times 10^{-29})(9 \times 10^{16})$$

$$E = 1,03 \times 10^{-12} \text{ J por desintegração}$$

Em unidades da física nuclear

Convertendo para elétron-volts ($1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$):

$$E = \frac{1,03 \times 10^{-12}}{1,602 \times 10^{-19}} = 6,4 \times 10^6 \text{ eV} = 6,4 \text{ MeV}$$

Para comparação, uma ligação química típica vale $\sim 4 \text{ eV}$. Uma única desintegração α carrega, portanto, energia equivalente à de cerca de **um milhão e meio** de ligações covalentes. O valor experimental da partícula α do ^{210}Po é $5,3 \text{ MeV}$; a diferença vem da precisão limitada das massas e do fato de o cálculo ignorar a energia de recuo do núcleo filho, como o próprio enunciado autoriza.

(e) Energia total liberada por $1 \mu\text{g}$ de ^{210}Po

Passo 1 — quantos átomos há em $1 \mu\text{g}$.

$$n = \frac{1,00 \times 10^{-6} \text{ g}}{209,98 \text{ g mol}^{-1}} = 4,762 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

$$N = n N_A = (4,762 \times 10^{-9})(6,022 \times 10^{23}) = 2,868 \times 10^{15} \text{ átomos}$$

Passo 2 — energia total. Cada átomo que decai libera $1,03 \times 10^{-12} \text{ J}$:

$$E_{\text{total}} = N \times E_{\text{unitária}} = (2,868 \times 10^{15})(1,03 \times 10^{-12} \text{ J})$$

$$E_{\text{total}} \approx 2,9 \times 10^3 \text{ J} \approx 2,9 \text{ kJ}$$

Por que uma micrograma mata

Três quilojoules parecem pouco — é a energia de menos de um grama de açúcar. O que torna o ^{210}Po letal não é a *quantidade* de energia, e sim onde e como ela é depositada.

- **Alcance curtíssimo.** Partículas α percorrem apenas $\sim 40 \mu\text{m}$ em tecido — algumas células. Toda a energia é despejada num volume minúsculo, com densidade de ionização brutal.
- **Ionização massiva.** Cada partícula de 5 MeV produz da ordem de 10^5 pares de íons ao longo de sua trajetória, fragmentando DNA e proteínas.
- **Ingestão anula a blindagem.** Fora do corpo, o polônio é inofensivo: a camada morta da pele detém as partículas α . Ingerido, ele age diretamente sobre células vivas — e o organismo o distribui via corrente sanguínea para fígado, rins e medula óssea.
- **Tempo suficiente.** Com $t_{1/2} = 138 \text{ d}$, a dose é entregue ao longo de semanas, sem que o material decaia rápido demais.

Estima-se que a dose letal de ^{210}Po por ingestão seja da ordem de $1 \mu\text{g}$ — cerca de um bilionésimo do que seria necessário em massa de um veneno químico convencional como o cianeto.

Resposta

(a) $^{209}_{83}\text{Bi} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\beta$ (via $^{210}_{83}\text{Bi}$ intermediário)

(b) Marie e Pierre Curie (1898). Emissor α praticamente puro, usado como fonte no experimento da folha de ouro que estabeleceu o modelo nuclear.

(c) $^{210}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^4_2\alpha + {}^{206}_{82}\text{Pb}$; após 276 d (2 meias-vidas): polônio e chumbo na razão $1 : 3$.

$$(d) \Delta m = 6,91 \times 10^{-3} \text{ u} \Rightarrow E = 1,03 \times 10^{-12} \text{ J} (\approx 6,4 \text{ MeV})$$

$$(e) N = 2,87 \times 10^{15} \text{ átomos} \Rightarrow E_{\text{total}} \approx 2,9 \times 10^3 \text{ J}$$