



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2020



Modalidade B | 40 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2020

Gabarito rápido

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a	a	a	b	a	a	a	a	e	a
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
a	a	c	a	a	a	a	a	a	d
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
a	a	c	c	c	d	d	e	a	a
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
d	c	d	b	c	b	c	a	a	a

Conferência com o gabarito oficial

As quarenta alternativas conferem com o caderno oficial da OBQ 2020, Fase III, Modalidade B (exame aplicado em 13/12/2020), que destaca a alternativa correta em **vermelho**. Todos os cálculos foram refeitos de forma independente.

Há **uma** discordância, na **Questão 13**: a alternativa marcada contém uma afirmação quimicamente falsa, enquanto outra alternativa está inteiramente correta. O gabarito rápido acima reproduz a letra **oficial**; a discussão completa está na própria questão.

Formato desta prova

A OBQ 2020 tem **40 questões, todas de múltipla escolha**, sem parte analítico-expositiva — mesmo formato de 2021. O exame foi aplicado em **dezembro** de 2020, e não em agosto, por causa da pandemia, com duas horas de duração.

Sobre a distribuição das respostas

Chama atenção a forte concentração na letra (a) — 23 das 40, com uma sequência de dezenove ocorrências entre as questões 1 e 22. É característica da montagem desta prova a partir de banco de questões, não erro de leitura: as marcações foram lidas uma a uma no arquivo oficial. **Não use a posição da alternativa como pista** — nem aqui, nem em prova.

Convenções adotadas

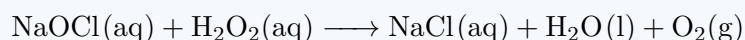
Massas molares (em g mol⁻¹): H=1,008; C=12,01; N=14,01; O=16,00; F=19,00; Na=22,99; S=32,07; Cl=35,45; Fe=55,85; Cu=63,55. $R = 0,08206 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; volume molar nas CNTP = 22,4 L mol⁻¹.

Questões

01 a 40 — Múltipla Escolha

Questão 1

Soluções de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, quando misturadas, reagem segundo



Uma amostra de 80,0 mL de hipoclorito de sódio foi titulada com H_2O_2 , e o volume de O_2 liberado foi acompanhado. O gráfico mostra o volume de gás subindo com o titulante e estabilizando em um patamar de ≈ 645 (unidades do eixo) a partir de ≈ 22 mL de titulante. Indique a concentração (em mol L^{-1}) de H_2O_2 no titulante e de NaOCl no titulado. *Dados:* 1,00 atm; $R = 0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $T = 273,15 \text{ K}$.

- a) Titulante = 1,3; Titulado = 0,36.
- b) Titulante = 1,3; Titulado = 1,1.
- c) Titulante = 3,1; Titulado = 1,1.
- d) Titulante = 3,1; Titulado = 2,6.
- e) Titulante = 0,50; Titulado = 0,36.

Resolução comentada

O que o patamar significa. Enquanto houver NaOCl no frasco, cada gota de H_2O_2 produz O_2 . Quando o hipoclorito acaba, a produção cessa e a curva estabiliza. Portanto:

- a **altura do patamar** mede a quantidade total de NaOCl ;
- o **volume de titulante no início do patamar** é o ponto de equivalência, e mede a concentração do H_2O_2 .

Passo 1 — mols de O_2 no patamar

$$n(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(1,00 \text{ atm})(0,645 \text{ L})}{(0,08206)(273,15)} = \frac{0,645}{22,41} = 2,878 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 2 — concentração do titulado (NaOCl)

A estequiometria é 1 NaOCl : 1 O_2 :

$$n(\text{NaOCl}) = 2,878 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[\text{NaOCl}] = \frac{2,878 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0,0800 \text{ L}}$$

$$[\text{NaOCl}] = 0,36 \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 3 — concentração do titulante (H_2O_2)

No ponto de equivalência, $n(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{NaOCl})$, e esse consumo ocorreu em $\approx 22,2 \text{ mL}$:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{2,878 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0,0222 \text{ L}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,3 \text{ mol L}^{-1}$$

Uma inconsistência de unidade no gráfico

O eixo vertical do gráfico original está rotulado em **microlitros** (μL). Se assim fosse, o patamar de 645 μL corresponderia a

$$n(\text{O}_2) = \frac{6,45 \times 10^{-4}}{22,41} = 2,88 \times 10^{-5} \text{ mol} \implies [\text{NaOCl}] = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

— mil vezes menor que qualquer alternativa oferecida.

As concentrações do gabarito só fecham se o eixo estiver em **mililitros**. Trata-se, portanto, de erro de rotulagem do gráfico. E há uma conferência física a favor do mL: água sanitária comercial tem entre 0,3 e 0,5 mol L^{-1} de hipoclorito, e água oxigenada de 10 volumes tem $\approx 0,9 \text{ mol L}^{-1}$ — valores da mesma ordem dos obtidos.

Por que essa titulação funciona

O método é engenhoso: em vez de indicador de cor, mede-se diretamente o *produto gasoso*. A reação é uma **comproporcionamento** do oxigênio — o OCl^- tem oxigênio em -2 e o H_2O_2 em -1 ; ambos convergem para O_2 , com oxigênio 0, enquanto o cloro é reduzido de $+1$ a -1 .

É também a razão da advertência de nunca misturar produtos de limpeza: a reação é vigorosa e libera gás.

Resposta

Alternativa (a) Titulante = 1,3; Titulado = 0,36

Questão 2

O NH_4NO_3 ($\text{p}K_b$ do $\text{NH}_3 = 4,8$), estocado irregularmente em Beirute, é produzido em larga escala e utilizado como fertilizante. Uma solução contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ dessa espécie apresenta pH próximo a:

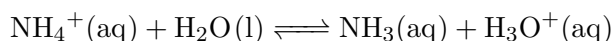
- a) 5
- b) 9
- c) 3
- d) 10
- e) 7

Resolução comentada**Passo 1 — identificar o comportamento do sal**

O NH_4NO_3 vem de **base fraca** (NH_3) com **ácido forte** (HNO_3). Em água:



O NO_3^- é base conjugada de ácido forte — não hidrolisa. Já o NH_4^+ hidrolisa, liberando H^+ :



A solução será **ácida** — o que já elimina (b), (d) e (e).

Passo 2 — a constante de hidrólise

$$\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 14 - \text{p}K_b(\text{NH}_3) = 14 - 4,8 = 9,2$$

$$K_a = 10^{-9,2} = 6,3 \times 10^{-10}$$

Passo 3 — o pH

Para ácido fraco de concentração C :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C) = \frac{1}{2} (9,2 - \log 0,100) = \frac{1}{2} (9,2 + 1)$$

$$\text{pH} = 5,1 \approx 5$$

Conferência pela via longa: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{(6,3 \times 10^{-10})(0,100)} = 7,9 \times 10^{-6}$, logo $\text{pH} = 5,1$ ✓

Por que o nitrato de amônio explodiu em Beirute

Como visto na Questão 4 da OBQ 2021, sua decomposição tem $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$: espontânea em *qualquer* temperatura, e gerando três mols de gás por mol de sal. A acidez da solução, tema desta questão, é subproduto da mesma química — o NH_4^+ é um ácido fraco.

Resposta

Alternativa (a) $\text{pH} \approx 5$

Questão 3

A amônia (NH_3 , $\text{p}K_b = 4,8$) pode ser titulada em solução aquosa com ácido forte. Indique entre os gráficos aquele que melhor representa a variação de pH de 40,0 mL de solução de amônia $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ titulada com $\text{HCl } 0,200 \text{ mol L}^{-1}$. As alternativas mostram curvas de pH *versus* volume de titulante.

Resolução comentada

Três características determinam a curva correta.

1 — O pH inicial

Base fraca a $0,100 \text{ mol L}^{-1}$:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C} = \sqrt{(1,6 \times 10^{-5})(0,100)} = 1,26 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2,90 \implies \text{pH}_{\text{inicial}} = 11,1$$

A curva **parte de** ≈ 11 , não de 13 (que seria base forte).

2 — O volume de equivalência

$$n(\text{NH}_3) = (0,0400 \text{ L})(0,100) = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V_{\text{eq}} = \frac{4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,200 \text{ mol L}^{-1}} = 0,0200 \text{ L}$$

$$V_{\text{eq}} = 20,0 \text{ mL}$$

O titulante é *duas vezes* mais concentrado que o analito, então basta *metade* do volume — detalhe que descarta as curvas com salto em 40 mL.

3 — O pH no ponto de equivalência

Aqui está a característica mais discriminante. No ponto de equivalência tem-se solução de NH_4Cl — que, como visto na questão anterior, é **ácida**.

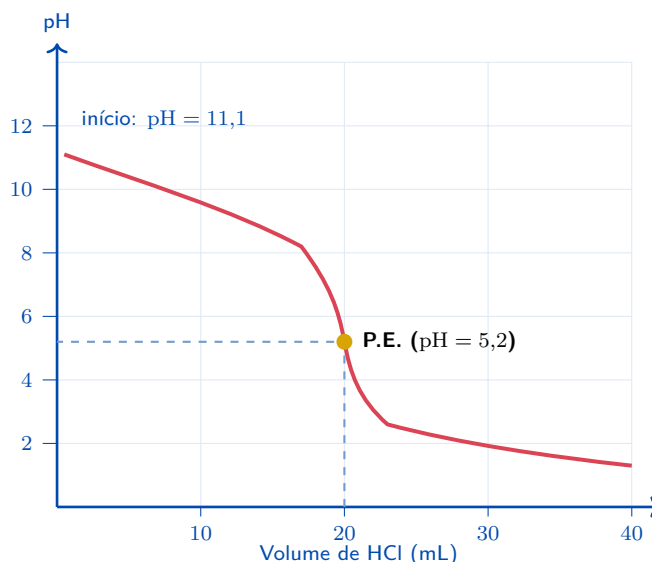
Concentração do sal (volume total = 60,0 mL):

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{4,00 \times 10^{-3}}{0,0600} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left(9,2 - \log(6,67 \times 10^{-2}) \right) = \frac{1}{2}(9,2 + 1,18) = 5,2$$

$$\text{Curva de pH} \approx 11 \text{ até pH} \approx 5,2 \text{ em } V = 20,0 \text{ mL}$$

O perfil completo



A escolha do indicador

Como o ponto de equivalência cai em $\text{pH} = 5,2$, a **fenolftaleína** (viragem 8,2–10,0) seria inadequada — ela viraria muito antes. O indicador correto é o **vermelho de metila** (4,4–6,2) ou o alaranjado de metila.

Note ainda o *platô* entre ≈ 5 e 15 mL: é a região tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, onde o pH varia lentamente. No meio dela ($V = 10,0 \text{ mL}$) tem-se $\text{pH} = \text{p}K_a = 9,2$.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 4

O mercado de alimentos revela uma forte atração quanto ao uso de substâncias que incorporam os ácidos graxos ômega 3, ômega 6 e ômega 9. A combustão completa de 16,1 mg de uma substância extraída de um produto alimentício resultou em 46,2 mg de CO_2 e 17,1 mg de H_2O . Sabendo que esse composto é um **éster metílico** de um ácido graxo da classe **ômega-6**, assinale a alternativa que apresenta a fórmula estrutural da substância analisada.

Alt. Estrutura desenhada no caderno

- a) ácido de 18 carbonos, duas duplas *cis*, terminação $-\text{COOH}$; primeira dupla no carbono 6 contado da metila
- b) éster metílico de 18 carbonos, duas duplas *cis*, terminação $-\text{COOCH}_3$; primeira dupla no carbono 6 contado da metila
- c) éster metílico de 18 carbonos, duas duplas *cis*, terminação $-\text{COOCH}_3$; primeira dupla no carbono 5 contado da metila
- d) ácido de 18 carbonos, duas duplas *cis*, terminação $-\text{COOH}$
- e) cadeia com uma cetona no meio e um éter metílico na ponta

Resolução comentada

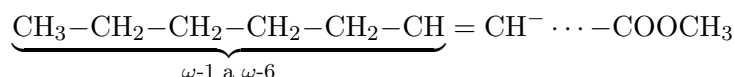
Três filtros independentes. O enunciado entrega três informações, e cada uma elimina parte das alternativas. Vale usá-las em ordem, da mais barata para a mais cara.

| Filtro 1 — a função: é um **éster metílico**

Essa palavra sozinha derruba três alternativas. As alternativas (a) e (d) terminam em $-\text{COOH}$: são **ácidos carboxílicos** livres, não ésteres. A alternativa (e) traz uma cetona no meio da cadeia e um éter metílico na ponta — nem éster, nem ácido graxo. Sobram (b) e (c).

| Filtro 2 — a classe: é **ômega-6**

A nomenclatura ômega conta a partir da extremidade **oposta** à carboxila — isto é, a partir do grupo metila terminal. Um ácido graxo é ômega-*n* quando a **primeira** ligação dupla que se encontra, vindo da metila, está no carbono *n*:



Na alternativa (b) há **cinco** carbonos entre a metila e o primeiro carbono sp^2 , colocando a dupla exatamente em $\omega-6$. Na (c) há **quatro**, o que daria $\omega-5$ — classe que sequer existe entre os ácidos graxos nutricionalmente relevantes. Resta (b).

| Filtro 3 — a combustão confirma a fórmula

Os dois filtros anteriores já resolvem a questão, mas os dados de combustão existem para ser usados — e confirmam a resposta. Convertendo as massas dos produtos em quantidade de

matéria:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{46,2 \text{ mg}}{44,01 \text{ mg mmol}^{-1}} = 1,050 \text{ mmol} \Rightarrow n_{\text{C}} = 1,050 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{17,1 \text{ mg}}{18,02 \text{ mg mmol}^{-1}} = 0,949 \text{ mmol} \Rightarrow n_{\text{H}} = 1,898 \text{ mmol}$$

A razão entre carbono e hidrogênio é

$$\frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{C}}} = \frac{1,898}{1,050} = 1,81$$

Testando a fórmula do **linoleato de metila**, $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$: $34/19 = 1,79$. Confere.

E pela massa: com $M = 294,5 \text{ g mol}^{-1}$, a amostra de 16,1 mg corresponde a $5,47 \times 10^{-2} \text{ mmol}$, que ao queimar produziria

$$19 \times 5,47 \times 10^{-2} = 1,04 \text{ mmol CO}_2 = 45,7 \text{ mg} \quad 17 \times 5,47 \times 10^{-2} = 0,93 \text{ mmol H}_2\text{O} = 16,8 \text{ mg}$$

contra os 46,2 mg e 17,1 mg medidos — desvio de 1%, dentro do erro de uma análise elementar.

A substância

linoleato de metila = $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$
 (9Z, 12Z)-octadeca-9,12-dienoato de metila — $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$

Por que ésteres metílicos, e não os ácidos

Vale entender por que a questão fala em *éster metílico* e não no ácido graxo em si. A análise de gorduras em laboratório é feita quase sempre por cromatografia gasosa, e ácidos graxos livres são péssimos para essa técnica: formam dímeros por ligação de hidrogênio, têm ponto de ebulição alto e aderem à coluna, gerando picos com cauda.

A solução de rotina é converter todos os ácidos em seus ésteres metílicos — os **FAMES**, de *fatty acid methyl esters* — por transesterificação com metanol. Sem o hidrogênio ácido, os ésteres são voláteis, eluem em picos simétricos e se separam bem. Por isso o que se injeta, e o que a questão descreve, é o éster metílico.

A contagem ômega, e por que ela importa

A numeração IUPAC conta da carboxila; a numeração ômega conta da metila. As duas descrevem a mesma molécula, mas a ômega é a que interessa à nutrição — e o motivo é enzimático.

O corpo humano não possui as dessaturases capazes de inserir ligações duplas além do carbono 9 contado da carboxila. Isso significa que ele não consegue *criar* uma insaturação em posição ω -3 ou ω -6, nem converter uma classe na outra. Por isso o ácido linoleico (ω -6) e o α -linolênico (ω -3) são **ácidos graxos essenciais**: têm de vir da dieta. Já o oleico (ω -9) o organismo sintetiza sozinho — e é justamente por isso que ele não é essencial.

Resposta

Alternativa (b) linoleato de metila

Questão 5

As curvas 'A' e 'B' representam a variação de temperatura de duas amostras, inicialmente sólidas, durante aquecimento. A curva **A** apresenta patamares *inclinados* nas mudanças de estado; a curva **B** apresenta patamares **horizontais**, sendo o patamar de vaporização de B mais longo que o de A. Sobre as curvas, é correto afirmar que:

- a) a amostra 'A' consiste de uma **mistura** e 'B' de uma **substância**. O calor necessário para vaporizar toda a amostra 'A' é **menor** que para 'B'.
- b) 'A' é substância e 'B' é mistura; calor de 'A' menor que de 'B'.
- c) 'A' é mistura e 'B' é substância; calor de 'A' maior que de 'B'.
- d) 'A' é mistura azeotrópica e 'B' é substância; calor de 'A' menor.
- e) 'A' é mistura eutética e 'B' é substância; calor de 'A' maior.

Resolução comentada

O critério: o formato do patamar

Numa curva de aquecimento, a mudança de estado aparece como uma região em que a temperatura varia pouco. O *formato* dessa região distingue os dois casos:

	Substância pura	Mistura comum
Patamar	horizontal (T constante)	inclinado (T varia)
Razão	composição fixa nas duas fases	a fase líquida enriquece no componente menos volátil
Exemplo	água, etanol puro	água salgada, mosto

Como a curva **A** tem patamares inclinados, ela é uma **mistura**; a curva **B**, com patamares horizontais, é uma **substância pura**. Isso elimina (b).

O calor de vaporização: leia o comprimento do patamar

O calor absorvido numa mudança de estado é proporcional ao *tempo* gasto nela — isto é, à extensão horizontal do patamar, se o aquecimento é feito a potência constante:

$$Q = P \times \Delta t$$

Como o patamar de vaporização de **B** é *mais longo* que o de A, B consome mais calor:

$$Q_{\text{vap}}(\text{A}) < Q_{\text{vap}}(\text{B})$$

Isso elimina (c) e (e), que afirmam o contrário.

Descartando (d) e (e) pelo vocabulário

- **Mistura azeotrópica** é aquela que se comporta como substância pura *na ebulição* — patamar horizontal, não inclinado. Se A fosse azeotrópica, sua curva de vaporização seria reta.
- **Mistura eutética** comporta-se como pura *na fusão*. Se A fosse eutética, o patamar de fusão seria horizontal.

Como ambos os patamares de A são inclinados, ela é mistura **comum** — nem azeótropo, nem eutético.

Alternativa (a)

Os dois casos especiais, lado a lado

Tipo de mistura	Fusão	Ebulição	Exemplo
Comum	inclinada	inclinada	água + sal
Eutética	horizontal	inclinada	solda Sn/Pb (63/37)
Azeotrópica	inclinada	horizontal	água/etanol (95,6 %)
Substância pura	horizontal	horizontal	água destilada

Uma mistura eutética funde a temperatura constante e *menor* que a de qualquer componente puro — daí seu uso em soldas de baixo ponto de fusão.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 6

O ácido nítrico concentrado é uma solução aquosa com fração mássica percentual igual a 65,0 % e densidade de $1,39 \text{ g mL}^{-1}$. Indique o volume (em mililitros) desse reagente necessário para o preparo de 1,00 L de uma solução aquosa $0,500 \text{ mol L}^{-1}$.

- a) 34,9
- b) 55,7
- c) 3,52
- d) 0,544
- e) 20,4

Resolução comentada

Passo 1 — a concentração do reagente concentrado

Tome 1,00 L do ácido concentrado como base:

$$m_{\text{solução}} = (1000 \text{ mL})(1,39 \text{ g mL}^{-1}) = 1390 \text{ g}$$

$$m(\text{HNO}_3) = 0,650 \times 1390 = 903,5 \text{ g}$$

$$M(\text{HNO}_3) = 1,008 + 14,01 + 3(16,00) = 63,02 \text{ g mol}^{-1}$$

$$C_{\text{conc}} = \frac{903,5 \text{ g}}{63,02 \text{ g mol}^{-1} \times 1,00 \text{ L}} = 14,34 \text{ mol L}^{-1}$$

Atalho. A fórmula direta é

$$C = \frac{1000 d \tau}{M}$$

com d em g mL^{-1} e τ a fração mássica.

Passo 2 — mols necessários

$$n = C_{\text{diluída}} \times V = (0,500 \text{ mol L}^{-1})(1,00 \text{ L}) = 0,500 \text{ mol}$$

Passo 3 — o volume de concentrado

$$V = \frac{n}{C_{\text{conc}}} = \frac{0,500 \text{ mol}}{14,34 \text{ mol L}^{-1}} = 3,49 \times 10^{-2} \text{ L}$$

$$V = 34,9 \text{ mL}$$

Procedimento correto no laboratório

Para preparar essa solução: colocar cerca de 500 mL de água destilada num balão volumétrico de 1,00 L, adicionar *lentamente* os 34,9 mL do ácido concentrado, homogeneizar, deixar esfriar e só então completar o volume.

A ordem importa: como visto na Questão 6 da OBQ 2021, a diluição de ácidos concentrados é fortemente exotérmica. E o balão deve ser aferido *frio*, pois o volume varia com a temperatura.

Resposta

Alternativa (a) 34,9 mL

Questão 7

Considerando uma membrana semipermeável, como a parede de uma célula animal, separando duas soluções aquosas de sulfato de potássio (soluções ‘A’ e ‘B’) com pressões osmóticas diferentes (pressão osmótica de ‘B’ **maior** que a de ‘A’), é correto afirmar que:

- a) haverá maior transferência de água de ‘A’ para ‘B’.
- b) haverá maior transferência de água de ‘B’ para ‘A’.
- c) haverá maior passagem de íons hidratados de ‘A’ para ‘B’.
- d) haverá maior passagem de íons hidratados de ‘B’ para ‘A’.
- e) não haverá passagem de espécies químicas de um lado para o outro.

Resolução comentada

O que “semipermeável” significa

A membrana deixa passar o **solvente** (água) e retém o **soluto** (os íons K^+ e SO_4^{2-} , hidratados

e volumosos). Isso já elimina (c) e (d), que falam em passagem de íons.

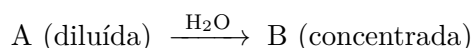
O sentido do fluxo

A pressão osmótica mede a concentração de partículas:

$$\pi = i M R T$$

Maior π significa solução mais **concentrada**. Como $\pi_B > \pi_A$, a solução B é a mais concentrada.

A osmose é o fluxo espontâneo de solvente do meio **menos** concentrado para o **mais** concentrado — a natureza tende a igualar as concentrações diluindo o lado mais carregado:



Alternativa (a) — água flui de A para B

Por que (e) é falsa

Há sim passagem: a água atravessa continuamente nos dois sentidos, mas o fluxo *líquido* é de A para B. O equilíbrio só se estabelece quando as pressões osmóticas se igualam (ou quando a coluna hidrostática compensa a diferença).

A leitura biológica

Como a membrana citada é a de uma célula animal:

Meio externo	Fluxo de água	Efeito na célula
Hipotônico (π menor)	entra	incha, pode sofrer hemólise
Isotônico (π igual)	equilíbrio	mantém volume
Hipertônico (π maior)	sai	murcha (crenação)

É por isso que soro fisiológico é NaCl a 0,9 % — concentração isotônica com o plasma. Injetar água pura na corrente sanguínea romperia as hemácias.

Sobre o fator de van't Hoff aqui

O K_2SO_4 dissocia em três íons ($2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$), logo $i = 3$. Isso significa que uma solução de K_2SO_4 exerce pressão osmótica três vezes maior que uma de glicose de mesma molaridade — mas não altera o sentido do fluxo, que depende apenas de qual π é maior.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 8

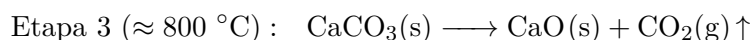
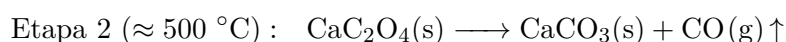
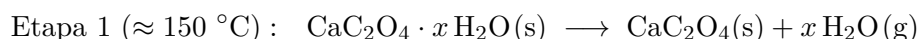
O sal hidratado $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, ao ser aquecido de forma controlada, passa por três transformações com liberação de espécies gasosas, até atingir um produto termicamente estável. O gráfico de variação de massa mostra os patamares sucessivos. Sabendo que toda a água é perdida na etapa 1, escolha a alternativa que identifica o valor de x , a espécie gasosa formada na etapa 2 e o produto final.

- a) $x = 1$; CO e CaO.
- b) $x = 2$; CO_2 e CaO.
- c) $x = 2$; CO e CaO.
- d) $x = 1$; CO e CaCO_3 .
- e) $x = 3$; CO_2 e CaCO_3 .

Resolução comentada

A técnica. Trata-se de **análise termogravimétrica** (TGA): aquece-se a amostra e registra-se a massa. Cada degrau corresponde à saída de uma espécie volátil, e a *altura* do degrau identifica qual.

As três etapas da decomposição do oxalato de cálcio



Determinando x pela perda de massa da etapa 1

Com $x = 1$:

$$M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 40,08 + 2(12,01) + 4(16,00) + 18,02 = 146,1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{perda relativa} = \frac{18,02}{146,1} = 12,3 \%$$

Com $x = 2$:

$$M = 164,1 \quad \text{perda} = \frac{36,04}{164,1} = 22,0 \%$$

O primeiro degrau do termograma corresponde a $\approx 12 \%$, compatível com $x = 1$ — e o monohidrato é, de fato, a forma estável do oxalato de cálcio.

A espécie da etapa 2 e o produto final

A etapa 2 libera **CO**, convertendo oxalato em carbonato; a etapa 3 libera CO_2 , deixando como produto final o **óxido de cálcio**, CaO — termicamente estável (funde acima de 2570°C).

$$x = 1; \quad \text{etapa 2 libera CO; produto final CaO}$$

As perdas de massa completas

Etapas	Sólido resultante	$M / \text{g mol}^{-1}$	% da massa inicial
—	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	146,1	100,0
1	CaC_2O_4	128,1	87,7
2	CaCO_3	100,1	68,5
3	CaO	56,1	38,4

Os três degraus — 12,3 %, 19,2 % e 30,1 % — são a assinatura do oxalato de cálcio monohidratado, e por isso ele é o padrão clássico para calibração de equipamentos de TGA.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 9

Sobre o etanol de segunda geração (etanol 2G), produzido a partir de materiais lignocelulósicos, assinale a alternativa **incorreta**.

- a) A produção de etanol 2G permite o aumento da produção sem aumento de área plantada.
- b) Uma vantagem sobre o etanol de primeira geração é que seu preço não compete com o preço de alimentos.
- c) O tratamento da matéria-prima é o grande desafio das plantas de produção.
- d) A lignina é considerada um gargalo no desenvolvimento dos processos produtivos.
- e) A fermentação **não** faz parte do processo produtivo de etanol de segunda geração.

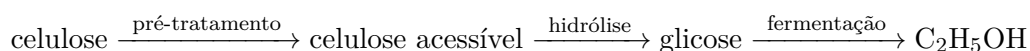
Resolução comentada

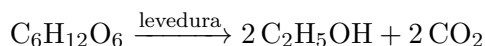
| (e) — INCORRETA

A fermentação é etapa **essencial** também no etanol 2G. O que muda entre as duas gerações é a *origem* dos açúcares, não o processo de convertê-los em álcool.

Etapas	Etanol 1G	Etanol 2G
Matéria-prima	caldo de cana (sacarose)	bagaço e palha (celulose)
Pré-tratamento	—	necessário (romper a lignina)
Hidrólise	—	enzimática ou ácida
Fermentação	sim	sim
Destilação	sim	sim

O processo 2G apenas *acrescenta* duas etapas antes da fermentação:





As demais, corretas

- (a) O bagaço é resíduo da produção 1G — aproveitá-lo aumenta o rendimento por hectare sem plantar mais. Estima-se ganho de 30 a 50 % de etanol pela mesma área.
- (b) O 2G usa resíduo, não o açúcar que serviria de alimento — evita a competição “combustível *versus* comida”.
- (c) O pré-tratamento é de fato o gargalo econômico: exige temperatura, pressão, ácidos ou solventes, e responde por boa parte do custo.
- (d) A **lignina** é um polímero aromático reticulado que envolve as fibras de celulose e as protege do ataque enzimático. Removê-la sem degradar a celulose é o problema técnico central.

Resposta

Alternativa (e) (a incorreta)

Questão 10

Uma forma de produzir bolhas de sabão mais resistentes é acrescentar um pouco de glicose à mistura de detergente e água. Um dos motivos que justificam essa maior resistência é:

- a formação de ligações de hidrogênio entre a glicose e a água.
- a formação de ligações iônicas entre as moléculas de sabão e a glicose.
- a formação de ligações moleculares entre os íons aquosos e a glicose.
- a formação de interações não polares entre o sabão e a glicose.
- a formação de dipolo induzido entre as moléculas de glicose presentes na solução.

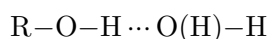
Resolução comentada

Por que uma bolha estoura

A parede de uma bolha é um filme de água entre duas camadas de moléculas de sabão. Ela se rompe principalmente por **evaporação** da água e por **drenagem** — o líquido escorre para baixo por gravidade, afinando o topo até romper.

O que a glicose faz

A glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) tem **cinco grupos hidroxila** e um grupo carbonila mascarado — todos capazes de formar **ligações de hidrogênio** com a água:



Isso produz dois efeitos que prolongam a vida da bolha:

- **Retenção de água.** As moléculas de água ligadas à glicose evaporam com muito mais dificuldade — a glicose é *higroscópica*.
- **Aumento da viscosidade.** A rede de ligações de hidrogênio torna a solução mais viscosa, retardando a drenagem do filme.

Alternativa (a)

Por que as demais falham

- (b) Glicose é molécula *neutra*, sem carga — não forma ligações iônicas.
- (c) “Ligações moleculares” não é categoria química reconhecida.
- (d) A glicose é fortemente *polar* (cinco $-OH$); ela interage por ligação de hidrogênio, não por forças apolares.
- (e) Dipolo induzido (London) existe em qualquer molécula, mas é irrelevante frente às ligações de hidrogênio da glicose — e não explicaria a retenção de *água*.

A receita caseira

Glicerina ($C_3H_8O_3$, três hidroxilas) e xarope de milho funcionam pelo mesmo princípio, e são os aditivos mais usados em soluções para bolhas gigantes. O mecanismo é idêntico ao da Questão 4 da OBQ 2022, em que o 1,2,3-propanotriol é dez mil vezes mais viscoso que o etanol pelo mesmo motivo: mais hidroxilas, mais ligações de hidrogênio.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 11

Considerando o diagrama de solubilidade (curva crescente com a temperatura, partindo de $\approx 0,1 \text{ g L}^{-1}$ a 20°C e chegando a $\approx 0,5 \text{ g L}^{-1}$ a 100°C), é correto afirmar que ao adicionar $2,5 \text{ g}$ da substância em $1,00 \text{ L}$ de água será observado:

- uma solução saturada **com** corpo de fundo a 25°C ou uma solução de concentração mássica $2,5 \text{ g L}^{-1}$ a 90°C .
- concentração $2,5 \text{ g L}^{-1}$ a 25°C ou saturada sem corpo de fundo a 90°C .
- saturada sem corpo de fundo a 25°C ou saturada sem corpo de fundo a 90°C .
- concentração $2,5 \text{ g L}^{-1}$ a 25°C ou saturada com corpo de fundo a 90°C .
- saturada com corpo de fundo a 25°C ou saturada e sem corpo de fundo a 90°C .

Resolução comentada

Como se lê uma curva de solubilidade. A curva marca a fronteira da saturação. Para uma dada temperatura:

Ponto	Situação	Corpo de fundo?
<i>abaixo</i> da curva	insaturada	não
<i>sobre</i> a curva	saturada	não
<i>acima</i> da curva	saturada + excesso	sim

Situação a 25 °C

Nessa temperatura a curva indica solubilidade em torno de $0,15 \text{ g L}^{-1}$. Adicionando 2,5 g em 1,00 L, tem-se $2,5 \text{ g L}^{-1}$ — muito acima da capacidade.

Resultado: dissolve-se apenas $\approx 0,15 \text{ g}$; os restantes $\approx 2,35 \text{ g}$ depositam-se no fundo.

solução **saturada com corpo de fundo**

Isso elimina (b), (c) e (d), que dizem ser insaturada ou sem corpo de fundo.

Situação a 90 °C

A curva sobe até $\approx 0,45 \text{ g L}^{-1}$ nessa temperatura. Ainda assim, $2,5 \text{ g L}^{-1}$ continua bem acima da curva.

Resultado: também aqui há corpo de fundo — a solução **não** chega a dissolver tudo, e sua concentração *não* é $2,5 \text{ g L}^{-1}$.

Confrontando as alternativas restantes

- (a) diz que a 90 °C a concentração seria $2,5 \text{ g L}^{-1}$ — isto é, tudo dissolvido.
- (e) diz que a 90 °C estaria “saturada e *sem* corpo de fundo” — situação que corresponderia a $2,5 \text{ g L}^{-1}$ cair *exatamente* sobre a curva.

Ambas descrevem corretamente a situação a 25 °C (saturada com corpo de fundo) e divergem quanto a 90 °C. O gabarito oficial assinala (a): lida a curva na escala do enunciado, a 90 °C a substância se dissolveria por completo, resultando em solução de concentração $2,5 \text{ g L}^{-1}$.

Alternativa (a)

Uma ambiguidade na leitura do gráfico

Vale registrar que a distinção entre (a) e (e) depende inteiramente de onde a curva passa a 90 °C — se *acima* de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ (alternativa a) ou *exatamente* nesse valor (alternativa e). A escala reproduzida no caderno vai apenas até 0,5, o que sugere unidades diferentes das das alternativas. Trata-se de imprecisão na apresentação do gráfico. O gabarito resolve a favor de (a), e a lógica é consistente: o enunciado pede o que se “observa”, e a alternativa (a) descreve corretamente os dois cenários — corpo de fundo a 25 °C e dissolução completa a 90 °C.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 12

O íon Fe^{2+} e o cromo metálico apresentam o mesmo número de elétrons. A respeito disso, é correto afirmar que:

- a) ambos possuem configurações eletrônicas **distintas** e não possuem propriedades físico-químicas semelhantes.
- b) ambos são isoeletrônicos e por isso possuem a mesma configuração eletrônica.
- c) ambos são isoeletrônicos e por isso possuem as mesmas propriedades físico-químicas.
- d) ambos são isopróticos e por isso possuem propriedades idênticas.
- e) ambos possuem configurações eletrônicas **idênticas** e não possuem propriedades semelhantes.

Resolução comentada

Passo 1 — confirmar a contagem de elétrons

Cr ($Z = 24$) : 24 elétrons Fe^{2+} ($Z = 26$, menos $2e^-$) : 24 elétrons

São de fato **isoeletrônicos** no sentido de terem igual número de elétrons.

Passo 2 — mas as configurações são diferentes

Aqui está o ponto da questão:

$\text{Cr} : [\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ $\text{Fe}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^6$

Por que diferem. O cromo é uma das exceções clássicas ao princípio de Aufbau: em vez de $3d^4 4s^2$, ele adota $3d^5 4s^1$, porque o subnível d *semipreenchido* confere estabilidade extra (troca eletrônica máxima).

Já o Fe^{2+} perde seus dois elétrons a partir do $4s$ — regra geral dos metais de transição, cujos elétrons $4s$ são os primeiros a sair na ionização, apesar de serem os últimos a entrar.

Passo 3 — e as propriedades também diferem

Mesmo que as configurações fossem idênticas, as propriedades não seriam. O que governa o comportamento químico não é só a eletrosfera, mas a **razão entre carga nuclear e número de elétrons**:

	Prótons	Elétrons	Consequência
Cr	24	24	espécie neutra, metal sólido
Fe^{2+}	26	24	cátion, existe em solução

Os 26 prótons do ferro atraem os mesmos 24 elétrons com muito mais força — o raio é menor e a espécie é carregada. Um é metal condutor; o outro, íon hidratado em solução.

Conclusão

Configurações **distintas** e propriedades **não** semelhantes

Por que as demais falham

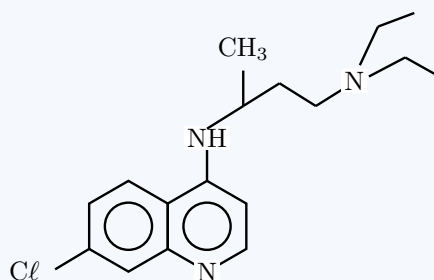
- (b) Mesmo número de elétrons não implica mesma configuração — o caso Cr/Fe^{2+} é o contraexemplo.
- (c) Ainda mais forte: nem configuração igual garantiria propriedades iguais (compare Na^+ e F^- , ambos com a configuração do neônio).
- (d) “Isoprótico” não é termo químico; e eles têm números *diferentes* de prótons.
- (e) Acerta a segunda metade, mas erra ao afirmar configurações idênticas.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 13

O medicamento **cloroquina** ganhou maior destaque em 2020, devido à pandemia de COVID-19. Sua estrutura molecular é a 7-cloro- N^4 -(4-(dietilamino)pentil)quinolin-4-amina:



Assinale a alternativa **correta** em relação a essa molécula.

- A molécula da cloroquina é não polar e estabelece interações intermoleculares do tipo forças de London. Uma função orgânica presente é de amina terciária. O cloro é um grupo desativante do anel aromático.
- A molécula da cloroquina não estabelece interação intermolecular do tipo ligação hidrogênio. O cloro é um grupo ativante do anel aromático.
- A cloroquina é uma molécula anfifílica e estabelece interação intermolecular do tipo ligação hidrogênio. Uma função orgânica presente é um haleto orgânico. O cloro é um grupo **ativante** do anel aromático.
- A fórmula molecular da cloroquina é $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{ClN}_3$, sendo uma molécula polar que estabelece interação intermolecular do tipo ligação hidrogênio. As funções orgânicas presentes são: amina primária, amina secundária e haleto orgânico. O cloro é um grupo desativante do anel aromático.
- A fórmula molecular da cloroquina é $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{ClN}_3$. As funções orgânicas presentes são: amina secundária, amina terciária e haleto orgânico. O cloro é um grupo desativante do anel aromático.

Resolução comentada

Anatomia da molécula. Antes das alternativas, convém mapear a estrutura, porque todas as cinco se apoiam nos mesmos quatro fatos:

Grupo	Identificação
Ar–Cl	cloro ligado ao carbono 7 do anel: haletos orgânicos (haletos de arila)
–NH–	nitrogênio ligando o carbono 4 da quinolina à cadeia lateral: amina secundária — e o único hidrogênio <i>doador</i> de ligação de hidrogênio da molécula
–N(C ₂ H ₅) ₂	nitrogênio com duas etilas e a cadeia: amina terciária
anel quinolínico	sistema bicíclico aromático, com o nitrogênio piridínico integrado ao anel

Contando os átomos: 18 carbonos, 26 hidrogênios, 1 cloro e 3 nitrogênios — a fórmula C₁₈H₂₆ClN₃, de massa molar 319,9 g mol⁻¹, está correta nas alternativas que a citam.

O ponto que decide: o cloro *desativa* o anel

Este é o fato que a questão realmente cobra, e é a fonte de uma confusão muito comum. Os halogênios ligados a anéis aromáticos são um caso híbrido:

- pela **ressonância** (+*M*), o par não ligante do cloro empurra densidade para as posições *orto* e *para* — o que faz do cloro um **orto-para dirigente**;
- pelo **efeito indutivo** (–*I*), o cloro é muito eletronegativo e retira densidade do anel pela ligação σ — o que faz dele um **desativante**.

Os dois efeitos apontam para lados opostos, e o **indutivo vence**: a conjugação entre o orbital 3*p* do cloro e o 2*p* do carbono é ruim, porque os orbitais têm tamanhos muito diferentes. O resultado é a combinação peculiar **desativante e orto-para dirigente** — o clorobenzeno reage cerca de 30 vezes mais devagar que o benzeno, mas produz majoritariamente os isômeros *orto* e *para*.

Dirigir e ativar são coisas diferentes. Confundir as duas é exatamente o que a alternativa (c) faz.

Julgando cada alternativa

- (a) — **falsa**. A cloroquina é *polar*: tem três nitrogênios, um cloro e um momento dipolar apreciável. Além disso, com um N–H disponível, ela faz ligações de hidrogênio, não apenas dispersão de London.
- (b) — **falsa**, por dois motivos. A amina secundária tem N–H e portanto *doa* ligação de hidrogênio; e o cloro é desativante, não ativante.
- (d) — **falsa**. Não existe amina *primária* na cloroquina: o único N–H pertence a um nitrogênio ligado a *dois* carbonos, ou seja, uma amina secundária. Todo o resto da alternativa está correto — o que a torna o distrator mais bem construído.
- (e) — **correta em todas as cláusulas**. Fórmula molecular certa; as três funções citadas existem e estão corretamente nomeadas; e o cloro é, de fato, desativante.
- (c) — **contém uma cláusula falsa**. As duas primeiras afirmações procedem: a cloroquina é anfifílica (anel quinolínico lipofílico de um lado, cadeia aminada protonável e hidrofílica do outro — é exatamente essa dualidade que lhe permite atravessar membranas e acumular-se em compartimentos ácidos) e *faz* ligação de hidrogênio. Mas a última cláusula — “o cloro é um grupo **ativante** do anel aromático” — está errada.

Divergência com o gabarito oficial

O caderno oficial marca a alternativa **(c)** em vermelho. Ela não pode estar correta: o enunciado pede a alternativa *correta*, e (c) afirma que o cloro é ativante — o que contradiz a classificação universalmente aceita dos halogênios como **desativantes orto-para dirigentes**.

A alternativa **(e)**, por sua vez, não tem nenhuma cláusula falsa. A única objeção concebível seria de completude — ela lista três funções e não menciona o nitrogênio piridínico do anel quinolínico —, mas esse nitrogênio faz parte do sistema aromático e não costuma ser arrolado como função à parte. É uma objeção bem mais fraca do que declarar o cloro ativante.

Provável origem do erro: a banca escreveu “ativante” onde queria dizer *orto-para dirigente*. É o deslize mais frequente do tema.

O gabarito rápido deste documento reproduz a letra **(c)**, que é a oficial e a que foi pontuada na prova. Mas quem assinalou **(e)** estava quimicamente certo.

Resposta

Gabarito oficial: alternativa (c)

Alternativa quimicamente correta: (e)

Questão 14

Uma espécie molecular apresenta a composição em fração mássica percentual: 46,6 % de C; 4,4 % de H; 31,1 % de N e 17,7 % de O. Estuda-se a combustão completa de 1000 g do material, tendo como únicos produtos dióxido de carbono, vapor d'água e dióxido de nitrogênio. Assinale o volume total (em litros) de gás gerado, a 1 atm e 227 °C.

- a) 3.423
- b) 2.400
- c) 1.990
- d) 1.228
- e) 4.500

Resolução comentada

A estratégia. Não é preciso conhecer a fórmula molecular. Basta contar os *átomos* de cada elemento nos 1000 g e distribuí-los pelos produtos.

Passo 1 — mols de cada elemento em 1000 g

Elemento	Massa / g	$M / \text{g mol}^{-1}$	n / mol
C	466	12,01	38,80
H	44	1,008	43,65
N	311	14,01	22,20
O	177	16,00	11,06

Passo 2 — distribuir pelos produtos

- Cada C $\rightarrow$ um CO_2 : $n(\text{CO}_2) = 38,80 \text{ mol}$
- Cada *dois* H $\rightarrow$ uma H_2O : $n(\text{H}_2\text{O}) = 43,65/2 = 21,82 \text{ mol}$
- Cada N $\rightarrow$ um NO_2 : $n(\text{NO}_2) = 22,20 \text{ mol}$

O oxigênio da amostra não entra na conta — ele é reagente, e o O_2 adicional necessário vem do ar. O que se pede é o volume dos *produtos* gasosos.

Passo 3 — total de mols de gás

$$n_{\text{total}} = 38,80 + 21,82 + 22,20 = 82,82 \text{ mol}$$

Passo 4 — o volume

$$T = 227 + 273 = 500 \text{ K}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(82,82)(0,08206)(500)}{1,00} = (82,82)(41,03)$$

$$V \approx 3,4 \times 10^3 \text{ L}$$

A alternativa mais próxima é (a) 3.423 L; as demais estão a 30 % ou mais de distância.

Por que a água conta e o O_2 não

Duas armadilhas se anulam nesta questão:

- A 227°C a água está em fase **vapor** — o enunciado diz explicitamente “vapor d’água”. Excluí-la daria $2,5 \times 10^3 \text{ L}$, perto do distrator (b).
- O oxigênio consumido *não* é produto. Somá-lo inflaria o resultado para além de 4.500 L, o distrator (e).

Note ainda o produto nitrogenado: em combustões comuns o nitrogênio sai como N_2 , mas o enunciado especifica NO_2 — o que quase dobra o número de mols vindos do nitrogênio (22,20 em vez de 11,10).

Resposta

$$\text{Alternativa (a)} \approx 3.423 \text{ L}$$

Questão 15

Para um recipiente foram transferidos, a 25 °C, os gases NO₂ e SO₂:



Decorrido algum tempo, as pressões parciais são: NO, 0,7 bar; NO₂, 10⁻⁶ bar; SO₂, 0,005 bar; SO₃, 0,05 bar. Indique a variação de energia de Gibbs da reação, $\Delta_r G$ (em kJ mol⁻¹).

- a) +3,42
- b) -41,82
- c) -35,63
- d) -3,42
- e) +4,18

Dados

Gás	$\Delta_f H^\circ$ / kJ mol ⁻¹	S° / J K ⁻¹ mol ⁻¹
NO	+90,25	210,76
NO ₂	+33,18	240,06
SO ₂	-296,83	248,22
SO ₃	-395,72	256,76

Resolução comentada

A distinção central. O enunciado pede $\Delta_r G$ — a variação nas *condições dadas* —, não $\Delta_r G^\circ$, que vale apenas no estado padrão. A ponte entre os dois é

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Passo 1 — a entalpia padrão

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= [90,25 + (-395,72)] - [33,18 + (-296,83)] \\ &= (-305,47) - (-263,65) = -41,82 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Note que esse é o valor da alternativa (b) — o primeiro distrator, para quem para aqui.

Passo 2 — a entropia padrão

$$\Delta_r S^\circ = [210,76 + 256,76] - [240,06 + 248,22] = 467,52 - 488,28 = -20,76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Passo 3 — a energia de Gibbs padrão

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -41,82 - (298,15)(-0,02076) \\ \Delta_r G^\circ &= -41,82 + 6,19 = -35,63 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Esse é o valor da alternativa (c) — o segundo distrator, para quem esquece de corrigir para as condições reais.

Passo 4 — o quociente de reação

$$Q = \frac{p_{\text{NO}} p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{NO}_2} p_{\text{SO}_2}} = \frac{(0,7)(0,05)}{(10^{-6})(0,005)} = \frac{0,035}{5 \times 10^{-9}} = 7,0 \times 10^6$$

$Q \gg 1$: o sistema está muito *além* do equilíbrio, com excesso enorme de produtos — o NO_2 praticamente se esgotou.

Passo 5 — a correção

$$RT = (8,314)(298,15) = 2478,8 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\ln Q = \ln(7,0 \times 10^6) = 15,76$$

$$RT \ln Q = (2,4788)(15,76) = +39,06 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G = -35,63 + 39,06$$

$$\Delta_r G = +3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

O que o sinal positivo significa

$\Delta_r G > 0$ indica que, *naquelas* composições, a reação direta **não** é espontânea — o sistema tende a andar no sentido *inverso*, regenerando NO_2 e SO_2 .

Isso não contradiz $\Delta_r G^\circ < 0$: a reação é favorável partindo do estado padrão, mas já ultrapassou o equilíbrio. De fato,

$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = e^{35630/2478,8} = e^{14,37} = 1,7 \times 10^6$$

e como $Q = 7,0 \times 10^6 > K$, o sistema recua — exatamente o que o sinal positivo de $\Delta_r G$ anuncia. A questão é uma boa lição sobre a diferença entre *tendência padrão* e *tendência atual*: só a segunda diz o que acontece no frasco.

Resposta

$$\text{Alternativa (a)} \quad + 3,42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Questão 16

A molalidade (b) é a razão entre a quantidade de substância de soluto e a massa do solvente. Considerando uma solução com fração em quantidade de substância de iodo (I_2) dissolvido em diclorometano (CH_2Cl_2) igual a 0,115, indique a molalidade (mol kg^{-1}) de iodo nessa solução.

- a) 1,53
- b) 1,18
- c) 1,81
- d) 1,35

e) 1,47

Resolução comentada

A base de cálculo. Como se conhece a *fração molar*, o caminho mais curto é tomar 1,000 mol de solução total.

Passo 1 — repartir o mol

$$n(\text{I}_2) = x \times 1,000 = 0,115 \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1,000 - 0,115 = 0,885 \text{ mol}$$

Passo 2 — massa do *solvente*

Este é o ponto que a questão cobra: molalidade usa a massa do **solvente**, não da solução.

$$M(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 12,01 + 2(1,008) + 2(35,45) = 84,93 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{\text{solvente}} = (0,885 \text{ mol})(84,93 \text{ g mol}^{-1}) = 75,16 \text{ g} = 0,07516 \text{ kg}$$

Passo 3 — a molalidade

$$b = \frac{n_{\text{solute}}}{m_{\text{solvente}}} = \frac{0,115 \text{ mol}}{0,07516 \text{ kg}}$$

$$b = 1,53 \text{ mol kg}^{-1}$$

A fórmula geral

O resultado pode ser obtido diretamente:

$$b = \frac{x_{\text{solute}}}{(1 - x_{\text{solute}}) M_{\text{solvente}}} = \frac{0,115}{(0,885)(0,08493 \text{ kg mol}^{-1})} = 1,53$$

Repare que a massa molar do *solute* nunca aparece — nem seria necessária. Quem tentar usar $M(\text{I}_2) = 253,8$ está no caminho errado.

Por que molalidade e não molaridade nas coligativas. A molalidade não depende da temperatura, pois envolve apenas *massas*; a molaridade varia, porque o volume da solução se dilata. Como as propriedades coligativas são medidas ao longo de variações de temperatura (crioscopia, ebuliometria), a molalidade é a grandeza natural.

Resposta

Alternativa (a) $1,53 \text{ mol kg}^{-1}$

Questão 17

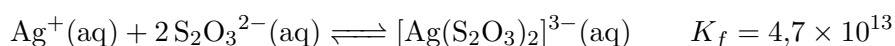
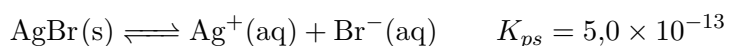
Halogenetos de prata não expostos são removidos do filme fotográfico quando reagem com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) para formar o íon complexo $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ($K_f = 4,7 \times 10^{13}$). Indique a massa (em gramas) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ necessária para preparar 1,00 L de uma solução que irá dissolver 1,00 g de AgBr ($K_{ps} = 5,0 \times 10^{-13}$).

- a) 1,7
- b) 1,0
- c) 2,5
- d) 2,0
- e) 0,7

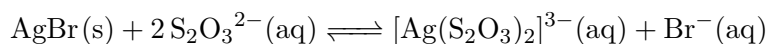
Resolução comentada

Passo 1 — a reação global

Dois equilíbrios acoplados:



Somando:



$$K = K_{ps} \times K_f = (5,0 \times 10^{-13})(4,7 \times 10^{13}) = 23,5$$

$K = 23,5 > 1$: a dissolução é favorável — é justamente por isso que o tiosulfato funciona como *fixador* fotográfico.

Passo 2 — mols de AgBr a dissolver

$$M(\text{AgBr}) = 107,9 + 79,90 = 187,8 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{AgBr}) = \frac{1,00 \text{ g}}{187,8 \text{ g mol}^{-1}} = 5,33 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 3 — tiosulfato consumido

A estequiometria exige **dois** tiosulfatos por prata:

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 \times 5,33 \times 10^{-3} = 1,065 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 4 — a massa

$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2(22,99) + 2(32,07) + 3(16,00) = 158,1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = (1,065 \times 10^{-2} \text{ mol})(158,1 \text{ g mol}^{-1})$$

$$m = 1,7 \text{ g}$$

O refinamento que o gabarito dispensa

O cálculo acima dá a quantidade *estequiométrica* — a mínima para consumir toda a prata. Rigorosamente, é preciso um pouco mais: no equilíbrio final deve restar tiosulfato livre suficiente para satisfazer K .

Com $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = [\text{Br}^-] = 5,33 \times 10^{-3}$:

$$K = \frac{(5,33 \times 10^{-3})^2}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = 23,5 \implies [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{livre}} = 1,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Somando ao consumido: $1,175 \times 10^{-2}$ mol, ou 1,86 g.

O valor exato fica entre as alternativas (a) 1,7 e (d) 2,0. O gabarito adota a leitura estequiométrica, e a alternativa (a) é a mais próxima. Vale a observação de que, na prática fotográfica, usa-se largo excesso de fixador justamente por essa razão.

Por que o tiosulfato “fixa” a fotografia

Depois da revelação, o filme ainda contém AgBr não exposto, que escureceria à luz e arruinaria a imagem. O banho de fixador dissolve esse halogeneto residual pela complexação acima, deixando apenas a prata metálica que forma a imagem. O produto é conhecido comercialmente como *hipo* — nome herdado da denominação antiga “hipossulfito de sódio”.

Resposta

Alternativa (a) 1,7 g

Questão 18

O dióxido de cloro reage com íons hidróxido produzindo clorato e clorito:



Experimento	$[\text{ClO}_2] / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{OH}^-] / \text{mol L}^{-1}$	$v / \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
1	0,0150	0,0250	$1,30 \times 10^{-3}$
2	0,0150	0,0500	$2,60 \times 10^{-3}$
3	0,0450	0,0250	$1,17 \times 10^{-2}$

Indique o valor da constante de velocidade k (em $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$).

- a) 231
- b) 139
- c) 118
- d) 69
- e) 185

Resolução comentada

| Passo 1 — ordem em OH^- (experimentos 1 e 2)

$$\frac{[\text{OH}^-]_2}{[\text{OH}^-]_1} = 2 \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{2,60 \times 10^{-3}}{1,30 \times 10^{-3}} = 2 \quad \Rightarrow \quad \boxed{n = 1}$$

| Passo 2 — ordem em ClO_2 (experimentos 1 e 3)

$$\frac{[\text{ClO}_2]_3}{[\text{ClO}_2]_1} = \frac{0,0450}{0,0150} = 3 \quad \frac{v_3}{v_1} = \frac{1,17 \times 10^{-2}}{1,30 \times 10^{-3}} = 9$$

$$9 = 3^m \quad \Rightarrow \quad \boxed{m = 2}$$

$$v = k [\text{ClO}_2]^2 [\text{OH}^-]$$

Ordem global 3 — consistente com a unidade $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ indicada no enunciado.

| Passo 3 — a constante

Usando o experimento 1:

$$k = \frac{v}{[\text{ClO}_2]^2 [\text{OH}^-]} = \frac{1,30 \times 10^{-3}}{(0,0150)^2 (0,0250)} = \frac{1,30 \times 10^{-3}}{(2,25 \times 10^{-4})(2,50 \times 10^{-2})}$$

$$k = \frac{1,30 \times 10^{-3}}{5,625 \times 10^{-6}}$$

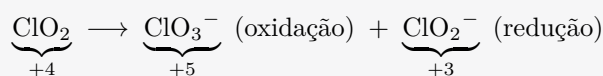
$$\boxed{k = 231 \text{ L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}}$$

Conferência com o experimento 3:

$$k = \frac{1,17 \times 10^{-2}}{(0,0450)^2 (0,0250)} = \frac{1,17 \times 10^{-2}}{5,0625 \times 10^{-5}} = 231 \quad \checkmark$$

A reação é um desproporcionamento

Note os números de oxidação do cloro:



Balanceada:



E observe que a ordem 2 em ClO_2 é coerente com um mecanismo em que duas moléculas de ClO_2 se encontram — exatamente o que o desproporcionamento requer.

Resposta

$$\boxed{\text{Alternativa (a)} \quad k = 231}$$

Questão 19

Considere que o GNV seja composto por 88 % de metano e 12 % de etano (% em volume) e que ocorra combustão completa formando apenas CO_2 e H_2O . Indique o volume (em litros) de ar necessário (CNTP) para queimar 200 L de GNV (teor de oxigênio no ar = 21 %).

- a) 2.076
- b) 2.373
- c) 1.534
- d) 2.467
- e) 1.722

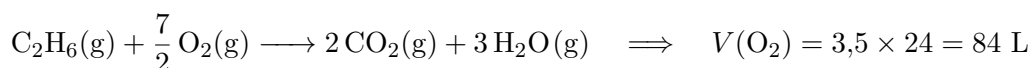
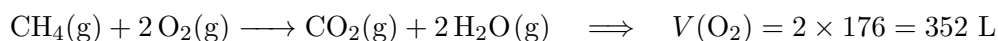
Resolução comentada

A ferramenta: Lei de Avogadro. Nas mesmas condições, volumes são proporcionais a mols — os coeficientes estequiométricos podem ser aplicados diretamente aos volumes, sem converter para mol.

Passo 1 — repartir os 200 L

$$V(\text{CH}_4) = 0,88 \times 200 = 176 \text{ L} \quad V(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,12 \times 200 = 24 \text{ L}$$

Passo 2 — oxigênio para cada componente



$$V(\text{O}_2)_{\text{total}} = 352 + 84 = 436 \text{ L}$$

Passo 3 — do oxigênio ao ar

O ar contém 21 % de O_2 em volume:

$$V(\text{ar}) = \frac{436 \text{ L}}{0,21}$$

$$V(\text{ar}) = 2,08 \times 10^3 \text{ L}$$

A razão ar/combustível

$$\frac{V(\text{ar})}{V(\text{GNV})} = \frac{2076}{200} \approx 10,4$$

São necessários mais de dez volumes de ar por volume de gás — razão próxima da estequiométrica do metano puro (9,52), pois o GNV é majoritariamente CH_4 . Em motores a GNV, essa proporção é o alvo do controle eletrônico da mistura.

Note que o oxigênio requerido pelo etano é desproporcional à sua fração: com apenas 12 % do volume, ele consome 19 % do oxigênio — porque cada molécula exige 3,5 O_2 contra 2 do metano.

Resposta

Alternativa (a) 2.076 L

Questão 20

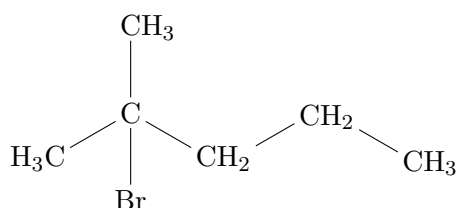
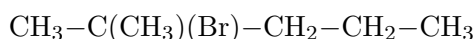
Uma reação de eliminação é bastante favorecida quando uma base forte reage com um substrato que apresenta um bom grupo abandonador. Dependendo da base que se aproxima do substrato, o produto pode ser de **Zaytzeff** (mais comum) ou de **Hofmann**. Um produto de Zaytzeff é aquele cujo alqueno obtido em maior quantidade é o *mais* substituído em torno da insaturação. Mas, caso seja utilizada uma base estericamente mais volumosa, o produto principal será o alqueno *menos* substituído, chamado produto de Hofmann.

Uma reação de eliminação foi realizada usando-se o **2-bromo-2-metilpentano** e duas bases distintas, o etóxido de potássio ($K^+ EtO^-$) e o *terc*-butóxido de potássio ($K^+ t-BuO^-$), em solvente apropriado. Diante do exposto, é correto afirmar que:

- a) quando a reação utiliza o *terc*-butóxido de potássio, o produto principal é o 2-metilpent-2-eno.
- b) quando a reação utiliza o etóxido de potássio, o produto principal é o 2-metilpent-1-eno.
- c) quando a reação utiliza o *terc*-butóxido de potássio, o produto principal é o de Zaytzeff.
- d) quando a reação utiliza o etóxido de potássio, o produto principal é o 2-metilpent-2-eno.
- e) quando a reação utiliza o etóxido de potássio, o produto principal é o de Hofmann.

Resolução comentada

Passo 1 — desenhar o substrato e achar os hidrogênios β . O 2-bromo-2-metilpentano é um haleto **terciário**:



Na eliminação, a base retira um hidrogênio de um carbono **vizinho** ao que carrega o bromo. Há dois tipos de vizinho disponíveis:

- as duas **metilas** (C_1 e a ramificação) — seis hidrogênios equivalentes, todos primários;
- o C_3 , um CH_2 — dois hidrogênios secundários.

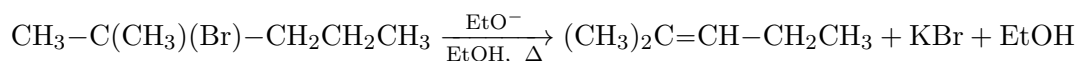
E daí os dois alcenos possíveis:

Hidrogênio retirado	Alceno formado	Grau de substituição
de uma metila	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2-metilpent-1-eno)	dissubstituído
do C_3	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2-metilpent-2-eno)	trissubstituído

Passo 2 — qual base leva a qual produto. O enunciado já fornece a regra; o trabalho é aplicá-la sem inverter.

Base	Volume	Produto majoritário
etóxido, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	pequena	alcança sem dificuldade o hidrogênio do C_3 , mais impedido, e forma o alceno mais substituído: 2-metilpent-2-eno — produto de Zaytzeff
<i>tert</i> -butóxido, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$	volumosa	é bloqueada estericamente no C_3 e ataca os hidrogênios das metilas, expostos na periferia, formando o alceno menos substituído: 2-metilpent-1-eno — produto de Hofmann

(d) — Correta



Base pequena $\Rightarrow$ Zaytzeff $\Rightarrow$ 2-metilpent-2-eno. É exatamente o que a alternativa afirma.

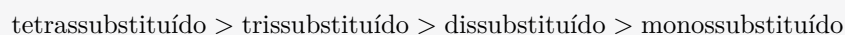
Por que as demais falham

- (a) e (c) atribuem ao *tert*-butóxido o produto de Zaytzeff — invertem a regra. A base volumosa dá Hofmann.
- (b) e (e) atribuem ao etóxido o produto de Hofmann — a mesma inversão, do outro lado.

Note que as quatro alternativas erradas são, na verdade, *duas* inversões enunciadas de quatro maneiras. Basta acertar de que lado está cada base.

Por que o alceno mais substituído é o mais estável

A regra de Zaytzeff não é arbitrária: ela reflete a estabilidade termodinâmica dos produtos. Cada grupo alquila ligado a um carbono sp^2 estabiliza a ligação dupla por **hiperconjugação** — as ligações $\sigma_{\text{C-H}}$ vizinhas doam densidade para o orbital π^* . Daí a ordem:



Como o estado de transição da E2 já tem caráter de ligação dupla, o caminho que leva ao alceno mais estável é também o de menor energia de ativação — e por isso o mais rápido.

O *tert*-butóxido inverte o resultado não porque mude essa ordem de estabilidade, mas porque o **acesso** ao hidrogênio interno fica proibido. É um caso em que o fator estérico do *reagente* sobrepuja a preferência termodinâmica do *produto* — controle cinético vencendo o termodinâmico.

Resposta

Alternativa (d) $\text{EtO}^- \Rightarrow \text{Zaytzeff} \Rightarrow \text{2-metilpent-2-eno}$

Questão 21

Quando um álcool secundário é submetido a reação química de desidratação em meio ácido e calor, os produtos majoritários obtidos são tipicamente:

- a) alcenos e éteres. d) aldeídos e alcenos.
 b) alcenos e cetonas. e) cetonas e aldeídos.
 c) éteres e cetonas.

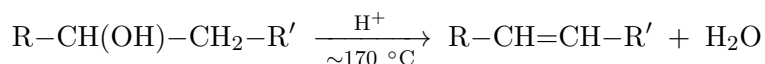
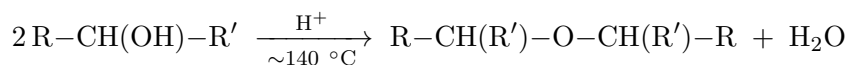
Resolução comentada

A palavra-chave é **desidratação**. O enunciado não fala em oxidação, e é isso que descarta metade das alternativas de imediato: cetonas e aldeídos são produtos de **oxidação** de álcoois, não de desidratação. Um meio ácido a quente não oxida nada — apenas retira água.

As duas desidratações possíveis

Protonada a hidroxila, o álcool secundário perde água e gera um carbocátion secundário. O que acontece em seguida depende da temperatura, e há **dois** caminhos:

	Caminho	Produto
Intramolecular	eliminação (E1): perde-se um H do carbono vizinho e forma-se a ligação dupla	alceno — favorecido a temperatura <i>mais alta</i> ($\approx 170^\circ\text{C}$) e com ácido concentrado
Intermolecular	substituição (S_N): uma segunda molécula de álcool ataca o carbocátion	éter — favorecido a temperatura <i>mais baixa</i> ($\approx 140^\circ\text{C}$) e com excesso de álcool



Os dois competem sempre, e o produto majoritário depende das condições — mas **ambos** são produtos típicos da desidratação de um álcool. É essa a resposta que a alternativa (a) reúne.

Por que as demais falham

- (b), (c) e (e) incluem *cetona*. A cetona é o produto da **oxidação** de um álcool secundário — exige um oxidante como $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou KMnO_4 , e não aparece em uma desidratação.
- (d) e (e) incluem *aldeído*. Aldeído vem da oxidação branda de um álcool **primário**; um álcool secundário não tem como produzi-lo, porque não tem dois hidrogênios no carbono da hidroxila.

Um detalhe que a competição esconde

Vale notar que a temperatura não é o único fator. A formação do éter passa por um ataque S_N ao carbocátion, e portanto sofre com o impedimento estérico: para álcoois secundários volumosos, ou terciários, o éter praticamente não se forma e o alceno domina em qualquer temperatura. É por isso que o éter dietílico é preparado industrialmente a partir do etanol — um álcool *primário*, pouco impedido — a 140 °C, enquanto a mesma reação com um álcool terciário só entrega alceno. A alternativa fala em produtos “tipicamente” obtidos, e nesse registro os dois estão corretos.

Resposta

Alternativa (a) alcenos (intramolecular) e éteres (intermolecular)

Questão 22

Os efeitos de fogos de artifício são obtidos a partir de cloreto de cálcio (espécie A), hexacloroetano (espécie B), benzoato de sódio (espécie C) e liga de ferro-titânio (espécie D).

Efeito pretendido	Natureza das ligações	Substância
Fumaça	covalentes	1
Chiado ou assovio	covalentes e iônicas	2
Estrelas alaranjadas	iônicas	3
Centelhas amareladas	metálicas	4

A associação correta entre as substâncias 1, 2, 3 e 4 e as espécies é:

- a) A = 3, B = 1, C = 2, D = 4
- b) A = 2, B = 4, C = 1, D = 3
- c) A = 1, B = 3, C = 2, D = 4
- d) A = 4, B = 1, C = 3, D = 2
- e) A = 3, B = 2, C = 1, D = 4

Resolução comentada

A estratégia. Classifique cada espécie pela natureza de suas ligações; a tabela faz o resto.

Espécie A — cloreto de cálcio, CaCl_2

Metal (Ca, $\chi = 1,00$) + não metal (Cl, $\chi = 3,16$), com $\Delta\chi = 2,16$: ligação **puramente iônica**.

A → substância **3** (estrelas alaranjadas)

E confere quimicamente: o Ca^{2+} é o responsável clássico pela cor **laranja** em teste de chama.

Espécie B — hexacloroetano, C_2Cl_6

Composto orgânico formado só por não metais: ligações **exclusivamente covalentes**.

B → substância **1** (fumaça)

De fato, o hexacloroetano sublima e se decompõe gerando aerossol denso — é o agente fumígeno padrão.

Espécie C — benzoato de sódio, C_6H_5COONa

Aqui está a chave da questão. É um **sal orgânico**, que reúne os dois tipos de ligação:

- **covalentes** dentro do ânion benzoato ($C_6H_5COO^-$);
- **iônica** entre esse ânion e o Na^+ .

C → substância **2** (chiado ou assovio)

O benzoato de sódio é, de fato, o composto que produz o característico assobio dos foguetes: sua decomposição pulsante gera as ondas sonoras.

Espécie D — liga de ferro-titânio

Liga metálica: **ligações metálicas**, com elétrons deslocalizados.

D → substância **4** (centelhas amareladas)

Partículas metálicas incandescentes emitindo por radiação térmica — as centelhas.

A = 3, B = 1, C = 2, D = 4

As cores dos fogos e a espectroscopia atômica

A cor de cada efeito vem da emissão característica do cátion, quando elétrons excitados pelo calor retornam ao estado fundamental:

Íon	Cor	λ / nm
Li^+	vermelho carmim	671
Na^+	amarelo intenso	589
Ca^{2+}	laranja	≈ 620
Sr^{2+}	vermelho	≈ 650
Ba^{2+}	verde	≈ 520
Cu^{2+}	azul-esverdeado	≈ 480

É a mesma física dos modelos atômicos de Bohr — transições eletrônicas quantizadas entre níveis discretos — vista a olho nu.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 23

A “solução salina” é preparada apenas com água destilada e cloreto de sódio. Mediante essas informações, é correto classificar o cloreto de sódio, a água destilada e a solução salina, respectivamente, como sendo:

- uma substância simples, uma substância simples e um sistema homogêneo.
- uma substância simples, uma substância composta e um sistema heterogêneo.
- uma substância composta, uma substância composta e um sistema homogêneo.
- uma substância composta, um sistema homogêneo e um sistema homogêneo.
- um sistema homogêneo, uma substância composta e um sistema homogêneo.

Resolução comentada

As definições

Substância simples	formada por um único elemento (O_2 , Fe, S_8)
Substância composta	formada por dois ou mais elementos (H_2O , NaCl)
Sistema homogêneo	mistura de aspecto uniforme, monofásica
Sistema heterogêneo	mistura com duas ou mais fases

Classificando cada item

Cloreto de sódio, NaCl. Dois elementos (sódio e cloro), em proporção fixa. Substância pura, portanto, e **composta**.

Água destilada, H_2O . Dois elementos (hidrogênio e oxigênio). O adjetivo “destilada” é essencial: garante que se trata de água *pura*, não da mistura que sai da torneira. Substância **composta**.

Solução salina. Mistura de NaCl dissolvido em água — visualmente uniforme, uma única fase. **Sistema homogêneo**.

composta + composta + sistema homogêneo

Onde as demais erram

- (a) e (b) chamam o NaCl de substância *simples* — mas ele tem dois elementos.
- (b) classifica a solução salina como heterogênea; ela é límpida e monofásica.
- (d) chama a água destilada de *sistema* — mas sistema pressupõe mistura, e água destilada é substância pura.
- (e) chama o NaCl de sistema homogêneo; sal puro é substância, não mistura.

Uma distinção que confunde

“Solução” é sempre mistura **homogênea** — os termos são quase sinônimos. O que pode variar é o estado físico: há soluções sólidas (ligas metálicas, como a de ferro-titânio da questão anterior), líquidas (a salina) e gasosas (o ar).

Note também que *homogêneo* é uma classificação sobre a **uniformidade de fases**, não sobre pureza. Água destilada é pura mas não é “mistura homogênea” — é substância. A distinção é: substância pura *versus* mistura, e só depois, dentro das misturas, homogênea *versus* heterogênea.

Resposta

Alternativa (c)

Questão 24

Para tornar o leite mais saudável, a indústria submete o leite natural a uma elevada força centrípeta para separá-lo da sua maior proporção de gordura. Este processo, conhecido como desnatação artificial, é baseado no método de separação denominado:

- a) decantação.
- b) destilação fracionada.
- c) centrifugação.
- d) liquefação por rotação.
- e) separação magnética.

Resolução comentada

O que o leite é. Uma **emulsão**: glóbulos de gordura ($d \approx 0,92 \text{ g cm}^{-3}$) dispersos em fase aquosa ($d \approx 1,03 \text{ g cm}^{-3}$). Sistema heterogêneo líquido-líquido com componentes de densidades *próximas*.

O princípio da centrifugação. A rotação rápida cria um campo de aceleração centrífuga muito superior ao da gravidade:

$$a = \omega^2 r \gg g$$

Uma centrífuga industrial de leite atinge 6000 rotações por minuto, gerando aceleração da ordem de 6000 g . Sob esse campo, os glóbulos menos densos migram rapidamente para o **eixo** e a fase aquosa é lançada para a periferia.

Alternativa (c) — centrifugação

Por que as demais não servem

- **(a) Decantação** usa apenas a gravidade. Funciona — é assim que a nata sobe no leite cru deixado em repouso —, mas leva *horas* e a separação é incompleta, porque os glóbulos são pequenos e a diferença de densidade é de apenas 10 %. A centrifugação é a versão acelerada do mesmo princípio, e é a descrita no enunciado (“elevada força”).
- **(b) Destilação fracionada** separa líquidos miscíveis por ponto de ebulição. Aqueceria e desnaturaria as proteínas do leite.
- **(d) “Liquefação por rotação”** não é método de separação — liquefação é mudança de estado.
- **(e) Separação magnética** exige componente ferromagnético. Nenhum constituinte do leite o é.

Uma errata no enunciado

O caderno original escreve “elevada força **axípeta**”. O termo correto é **centrípeta** — a força dirigida ao centro que mantém o movimento circular. (E, rigorosamente, quem promove a separação é o efeito *centrífugo* observado no referencial girante.) Erro de digitação que não compromete a resolução.

Resposta

Alternativa (c)

Questão 25

Os elementos **mais eletronegativos** e os que possuem o **maior raio atômico** (de seus respectivos períodos) foram agrupados em duas colunas atualmente denominadas, respectivamente, como:

- a) período do flúor e metais alcalinos.
- b) gases nobres e metais alcalinos.
- c) grupo 17 e metais alcalinos.
- d) halogênios e metais alcalinos-terrosos.
- e) halogênios e família do hidrogênio.

Resolução comentada

Parte 1 — os mais eletronegativos

A eletronegatividade **cresce** da esquerda para a direita ao longo do período, pois a carga nuclear efetiva aumenta e o raio diminui. Os **halogênios** (Grupo 17) são os últimos elementos *reativos* de cada período, e ostentam as maiores eletronegatividades:

	F	Cl	Br	I
χ (Pauling)	3,98	3,16	2,96	2,66

O flúor é o elemento mais eletronegativo de todos.

E os gases nobres? Embora venham depois na tabela, eles *tradicionalmente não recebem* valor de eletronegatividade na escala de Pauling — a grandeza mede a tendência de atrair elétrons *em uma ligação*, e gases nobres normalmente não ligam. Isso descarta a alternativa (b).

Parte 2 — os de maior raio atômico

O raio atômico **diminui** ao longo do período. Logo, o maior raio de cada período pertence ao *primeiro* elemento — o do **Grupo 1**, os **metais alcalinos**:

Período	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 17
3	Na: 186 pm	Mg: 160 pm	Cl: 99 pm
4	K: 227 pm	Ca: 197 pm	Br: 114 pm

Os alcalino-terrosos (Grupo 2) vêm em segundo — o que descarta a alternativa (d).

Conclusão

Grupo 17 (halogênios) e metais alcalinos

Avaliando as alternativas

- (a) “Período do flúor” é expressão sem sentido — o flúor pertence ao *segundo período* e ao *grupo 17*. Grupos são colunas; períodos são linhas.
- (b) Gases nobres não são os mais eletronegativos.
- (c) **Correta** — “grupo 17” é exatamente o nome IUPAC dos halogênios.
- (d) Erra o segundo grupo: alcalino-terrosos não têm o maior raio.
- (e) “Família do hidrogênio” não é denominação reconhecida; o hidrogênio não pertence propriamente a família alguma.

Resposta

Alternativa (c)

Questão 26

A variação da carga nuclear efetiva exerce papel importante nas propriedades periódicas. Indique a alternativa **correta**.

- Em um período, quanto maior o número atômico, menor é a atração do núcleo sobre a eletrosfera.
- Quanto mais elétrons forem retirados da eletrosfera, menor é a atração do núcleo sobre os elétrons do nível de valência.
- O aumento da carga nuclear efetiva resulta em aumento do raio atômico.
- Geralmente, a diminuição da carga nuclear efetiva resulta em uma menor energia de ionização para um átomo.
- Quanto maior a carga nuclear efetiva, menor a afinidade eletrônica.

Resolução comentada

O conceito. A carga nuclear efetiva é o que o elétron de valência realmente “enxerga”:

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

onde S é a blindagem exercida pelos elétrons internos. Quanto maior Z_{ef} , mais firmemente preso está o elétron de valência — e todas as propriedades periódicas decorrem disso.

(d) — CORRETA

Energia de ionização é a energia para arrancar o elétron de valência. Se Z_{ef} diminui, a atração enfraquece e menos energia é necessária:

$$Z_{\text{ef}} \downarrow \Rightarrow \text{atração} \downarrow \Rightarrow E_i \downarrow$$

É exatamente o que se observa descendo um grupo: Z_{ef} varia pouco mas o raio cresce muito, e E_i cai de 520 (Li) para 376 kJ mol⁻¹ (Cs).

Por que as demais são falsas

Afirma	Na verdade
(a) Maior Z no período $\Rightarrow$ menor atração	Maior Z com blindagem quase constante $\Rightarrow Z_{\text{ef}}$ <i>aumenta</i> e a atração cresce .
(b) Retirar elétrons $\Rightarrow$ menor atração	Menos elétrons, menos repulsão mútua e menos blindagem: Z_{ef} aumenta . Por isso a segunda energia de ionização é sempre maior que a primeira.
(c) Maior Z_{ef} $\Rightarrow$ maior raio	Maior atração contrai a nuvem: o raio diminui .
(e) Maior Z_{ef} $\Rightarrow$ menor afinidade eletrônica	Núcleo mais atrativo recebe elétron com mais avidez: a afinidade aumenta . É por isso que os halogênios têm as maiores.

Um padrão nas alternativas erradas

As quatro falsas seguem o mesmo molde: todas **invertem** a relação entre Z_{ef} e a propriedade. Basta fixar a ideia central — maior Z_{ef} significa elétron mais preso — para derrubar todas de uma vez:

$$Z_{\text{ef}} \uparrow \Rightarrow r \downarrow, \quad E_i \uparrow, \quad \text{AE} \uparrow, \quad \chi \uparrow$$

Resposta

Alternativa (d)

Questão 27

Os freons (CFC) foram usados como gases refrigerantes; entre eles, o triclоромонofluormetano (freon-11). Os CFC destroem a camada de ozônio pela formação de halogênios radiculares sob radiação UV. Indique a alternativa **correta**.

- a) A radiação UV não apresenta risco à saúde.
- b) O triclоромонofluormetano tem fórmula C_2FCl_3 .
- c) O halogênio radicalar formado é o flúor (menor energia de ligação C–F).
- d) O ozônio é uma molécula de geometria angular.
- e) O freon-11 tem geometria pirâmide trigonal.

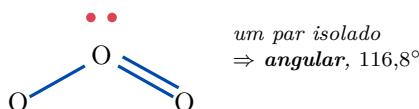
Resolução comentada

(d) — CORRETA

O ozônio, O_3 , tem o oxigênio central com 18 elétrons de valência no total. Contando domínios no átomo central: duas ligações (uma simples e uma dupla, em ressonância) mais **um par isolado**:

$$2 + 1 = 3 \text{ domínios} \Rightarrow \text{arranjo trigonal plano}$$

Com um par isolado, a geometria molecular é **angular**, com ângulo de $116,8^\circ$.



A polaridade resultante ($\mu = 0,53 \text{ D}$) é o que permite ao ozônio absorver UV-B e UV-C — a razão de sua importância atmosférica.

Por que as demais falham

(a) — **Falsa**. A radiação UV é justamente o risco que a camada de ozônio mitiga: causa queimaduras, envelhecimento cutâneo, catarata e câncer de pele. A questão do FPS na OBQ 2019 trata exatamente disso.

(b) — **Falsa**. “Triclоромонofluormetano” indica **metano** — um carbono — com três cloros e um flúor:



A fórmula C_2FCl_3 teria *dois* carbonos, e corresponderia a um *etano* substituído.

(c) — **Falsa**. Dois erros. O radical formado é o **cloro**, não o flúor, e a razão está nas energias de ligação:

Ligação	Energia / kJ mol^{-1}	
C–F	485	mais forte — não rompe
C–Cl	327	mais fraca — rompe sob UV

A afirmação inverte: a ligação C–F tem a *maior* energia, não a menor.



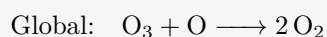
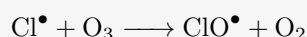
(e) — **Falsa.** O carbono do CFCl_3 tem quatro ligações e nenhum par isolado:

$$4 + 0 = 4 \text{ domínios} \Rightarrow \text{geometria tetraédrica}$$

Pirâmide trigonal exigiria um par isolado no átomo central, como na amônia.

O ciclo catalítico que destrói o ozônio

Um único átomo de cloro destrói dezenas de milhares de moléculas de ozônio, porque o processo é **catalítico** — o $\text{Cl}^\bullet$ é regenerado:



O cloro entra e sai intacto. Foi essa descoberta — de Molina, Rowland e Crutzen, Nobel de Química de 1995 — que levou ao Protocolo de Montreal e ao banimento dos CFC.

Resposta

Alternativa (d)

Questão 28

Avalie cada afirmação como verdadeira ou falsa.

- I. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é uma substância iônica, que em água libera íons H^+ .
- II. O cloreto de hidrogênio (HCl) é um composto molecular não condutor de eletricidade, mas dissolve-se em água formando solução condutora.
- III. O CBr_4 tem momento de dipolo mais elevado do que o CHBr_3 .
- IV. Tanto o acetato de sódio quanto o ácido acético são solúveis em água.
- V. Quando um sólido molecular funde, **todas** as interações intermoleculares do sólido devem ser rompidas.
- VI. A solubilidade de um composto iônico independe da temperatura.
- VII. O acetato de sódio é um exemplo de composto molecular.

O número de afirmações **falsas** é:

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

Resolução comentada

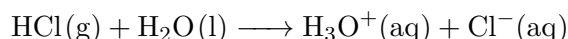
I — FALSA

O H_2S é **molecular**, não iônico: dois não metais, com $\Delta\chi = 2,58 - 2,20 = 0,38$ — ligação covalente pouco polar. Sua geometria é angular, como a da água.

(A segunda metade é verdadeira: ele é ácido fraco em água, $K_{a1} = 9,5 \times 10^{-8}$. Mas a premissa de ser iônico é falsa.)

II — Verdadeira

O HCl puro é gás molecular e não conduz. Em água, ioniza-se completamente:



Os íons formados tornam a solução condutora. É o exemplo canônico de *eletrólito verdadeiro por ionização* — distinto dos sais, que apenas se dissociam.

III — FALSA

Comparando as geometrias:

	Geometria	Ligantes	$\vec{\mu}$
CBr_4	tetraédrica	quatro iguais	0 (apolar)
CHBr_3	tetraédrica	três Br + um H	$\neq 0$ (polar)

No CBr_4 os quatro vetores idênticos se cancelam por simetria; no CHBr_3 a substituição de um bromo por hidrogênio quebra o cancelamento ($\mu = 0,99 \text{ D}$). A afirmação está exatamente invertida.

IV — Verdadeira

- **Ácido acético** (CH_3COOH): molecular e polar, com grupo carboxila que forma ligações de hidrogênio — *miscível* com água em qualquer proporção.
- **Acetato de sódio** (CH_3COONa): sal iônico de sódio, e *todos* os sais de Grupo 1 são solúveis.

V — FALSA

O erro está em “**todas**”. Na fusão, o retículo cristalino perde a ordem de longo alcance, mas as moléculas continuam *em contato* e as forças intermoleculares permanecem em boa parte atuantes — é justamente o que mantém o líquido coeso.

A prova quantitativa está nas entalpias:

$$\Delta_{\text{fus}}H(\text{H}_2\text{O}) = 6,0 \quad \text{contra} \quad \Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Fundir custa apenas 15 % do que custa vaporizar. É só na **vaporização** que as interações são efetivamente rompidas.

VI — FALSA

A solubilidade de compostos iônicos depende fortemente da temperatura — é exatamente o que a Questão 11 desta mesma prova explora com uma curva de solubilidade. A maioria dos sais fica mais solúvel a quente (KNO_3 : de 13 a 247 g/100 g entre 0 e 100 °C); alguns, como o MgF_2 da OBQ 2022, ficam menos.

VII — FALSA

O acetato de sódio é **iônico**: o cátion Na^+ (metal) e o ânion acetato. Dentro do ânion as ligações são covalentes, mas a ligação entre eles é iônica — mesma situação do benzoato de sódio da Questão 22.

Contagem

I	II	III	IV	V	VI	VII
F	V	F	V	F	F	F

Cinco afirmações falsas: I, III, V, VI e VII

Resposta

Alternativa (e) 5

Questão 29

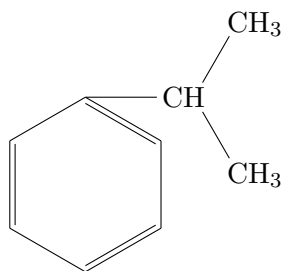
Uma estudante deseja sintetizar **isopropilbenzeno** em escala laboratorial e, para isso, deparou-se com uma série de materiais de partida no laboratório de pesquisa de que faz parte. Escolha a alternativa que apresenta os reagentes adequados para a síntese em que o produto desejado é formado majoritariamente.

- a) Benzeno, AlCl_3 e 2-cloropropano.
- b) Ácido 2-fenilpropanoico e NaHCO_3 a frio.
- c) Benzeno, FeBr_3 e bromometano.
- d) 1-bromoetil benzeno, H_2SO_4 e H_2/Pt .
- e) Nenhuma das alternativas apresenta os reagentes adequados.

Resolução comentada

O alvo. O isopropilbenzeno — conhecido industrialmente como **cumeno** — é um anel benzênico com um grupo isopropila:

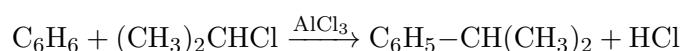




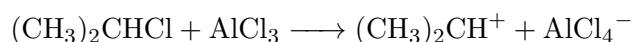
Sintetizá-lo significa formar uma ligação $C_{\text{aromático}}-C_{\text{alquila}}$, e a reação que faz isso é a **alquilação de Friedel-Crafts**.

(a) — Correta

A combinação clássica: um haleto de alquila, um ácido de Lewis como catalisador e o areno.



O $AlCl_3$ arranca o cloreto e gera o **carbocátion isopropila**, que é o eletrófilo de fato:



O anel ataca esse cátion pela nuvem π , forma o íon arênio e rearomatiza-se perdendo um próton.

E aqui está o detalhe que a questão realmente cobra: a alquilação de Friedel-Crafts é notória por dar produtos *rearranjados* — mas isso só ocorre quando o carbocátion inicial pode se converter em outro *mais estável*. Com o 2-cloropropano, o cátion gerado já é **secundário**, e o único rearranjo concebível o levaria a primário, o que é energeticamente proibido. Não há rearranjo possível, e o isopropilbenzeno sai como produto majoritário.

Por que as demais falham

- **(b) ácido 2-fenilpropanoico + $NaHCO_3$ a frio.** O bicarbonato apenas desprotona o ácido, formando o carboxilato de sódio — reação ácido-base, sem alteração do esqueleto. Para chegar ao cumeno seria preciso **descarboxilar**, o que exige aquecimento forte e, ainda assim, não funciona bem com ácidos carboxílicos comuns. “A frio” inviabiliza qualquer descarboxilação.
- **(c) benzeno, $FeBr_3$ e bromometano.** Os reagentes estão corretos para uma Friedel-Crafts — mas o haleto é **bromometano**. O produto é o **tolueno**, $C_6H_5-CH_3$, com um carbono na cadeia lateral em vez de três.
- **(d) 1-bromoetil benzeno, H_2SO_4 e H_2/Pt .** O material de partida já traz o anel com uma cadeia de *dois* carbonos. Eliminação seguida de hidrogenação devolveria **etilbenzeno**, não isopropilbenzeno — falta um carbono, e nenhum dos reagentes o fornece.
- **(e)** fica descartada porque (a) funciona.

A ressalva legítima: polialquilação

Há uma objeção real à alternativa (a), e vale conhecê-la. O grupo isopropila é **ativante** (efeito indutivo doador +I e hiperconjugação), de modo que o cumeno formado é *mais* reativo que o benzeno de partida. Ele compete pelo eletrófilo e sofre uma segunda alquilação, gerando di-isopropilbenzenos.

A solução prática é usar **grande excesso de benzeno** — tipicamente 10:1 ou mais —, o que torna estatisticamente improvável que uma molécula já alquilada encontre o eletrófilo. É assim que se opera em bancada e é assim que a indústria produz cumeno, ainda que por outra rota (benzeno + propeno com catálise ácida, no processo que abastece a produção mundial de fenol e acetona).

A alternativa não menciona o excesso, mas as demais estão erradas por motivos estruturais — carbono a menos, carbono a mais, reação que não acontece — e não por uma questão de otimização de condições.

Quando a Friedel-Crafts de fato rearranja

Para fixar o contraste: se a estudante tivesse pegado **1-cloropropano** em vez de 2-cloropropano, o resultado seria outro. O cátion propila primário se rearranaria imediatamente por deslocamento de hidreto para o cátion isopropila secundário, e o produto majoritário seria... o mesmo cumeno. Nesse caso, o rearranjo trabalharia a favor. Já uma tentativa de obter *n*-propilbenzeno por Friedel-Crafts fracassaria pelo mesmo motivo — e a rota correta passaria por **acilação** seguida de redução de Clemmensen, que não rearranja porque o íon acílio é estabilizado por ressonância.

Resposta

Alternativa (a) $\text{C}_6\text{H}_6 + (\text{CH}_3)_2\text{CHCl}/\text{AlCl}_3$

Questão 30

Uma marcha analítica com dois recipientes desconhecidos, (I) e (II), seguiu as etapas: **1)** amostra sólida de (I) dissolvida em água, resultando em solução *colorida*; **2)** adição de AgNO_3 à solução I, formando precipitado branco; **3)** amostra sólida de (II) dissolvida em água, formando solução *colorida*; **4)** adição de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ à solução II, formando precipitado branco; **5)** adição de HCl diluído em excesso ao precipitado branco da quarta etapa — o sólido **dissolveu-se por completo**. Conclui-se que (I) e (II) são:

- a) CuCl_2 e CuCO_3 .
- b) CuBr_2 e ZnSO_4 .
- c) NiCl_2 e CuSO_4 .
- d) Ag_2O e MgCO_3 .
- e) BaCl_2 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Resolução comentada

| **Pista 1 — as duas soluções são coloridas**

Cor em solução aquosa indica **metal de transição** com subnível *d* parcialmente preenchido. Isso elimina de imediato:

- (b): Zn^{2+} é d^{10} — solução *incolor*;
- (d): Mg^{2+} não é de transição — *incolor*;
- (e): Ba^{2+} é *incolor*.

Restam (a) e (c), ambas com cobre e/ou níquel.

| **Pista 2 — a etapa 5 é decisiva**

O precipitado branco da etapa 4 vem da adição de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, e **dissolve-se completamente em HCl diluído**. Compare os dois candidatos:

Precipitado	Com HCl diluído	
BaSO_4	não dissolve	é insolúvel até em ácido forte
BaCO_3	dissolve com efervescência	carbonato reage com ácido

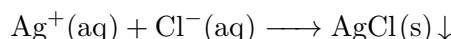


Por que o BaSO_4 resiste. O SO_4^{2-} é base conjugada do HSO_4^- , ácido *relativamente forte* ($K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$), logo é base fraquíssima e não capta prótons. Já o CO_3^{2-} é base conjugada do HCO_3^- , ácido muito fraco — e por isso é boa base, sendo protonada pelo HCl e removida do equilíbrio de solubilidade.

Portanto **(II) contém carbonato**, não sulfato — o que elimina a alternativa (c), com CuSO_4 .

| **Pista 3 — confirmando (I)**

A etapa 2 forma precipitado branco com Ag^+ :



Logo (I) contém **cloreto** — compatível com CuCl_2 , cujo íon Cu^{2+} ($3d^9$) dá a solução azul-esverdeada observada.



Uma imprecisão do enunciado

A etapa 3 diz que (II) foi *dissolvido* em água. Rigorosamente, o CuCO_3 é pouco solúvel ($K_{ps} \approx 1,4 \times 10^{-10}$), e o que se obteria seria uma suspensão esverdeada, não uma solução límpida. Ainda assim, (a) é a única alternativa que satisfaz *todas* as observações: cor nas duas soluções, cloreto em (I) e carbonato em (II). As demais falham em pelo menos um teste.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 31

Uma amostra de 1,00 g composta apenas por uma mistura de Fe_3O_4 e Fe_2O_3 foi tratada com água-régia em excesso, produzindo 0,3284 g de FeCl_2 . Assinale a composição percentual, em massa, da mistura. Considere que não há mudança no estado de oxidação dos átomos de ferro.

- a) 30 % Fe_3O_4 e 70 % Fe_2O_3
- b) 40 % Fe_3O_4 e 60 % Fe_2O_3
- c) 50 % Fe_3O_4 e 50 % Fe_2O_3
- d) 60 % Fe_3O_4 e 40 % Fe_2O_3
- e) 70 % Fe_3O_4 e 30 % Fe_2O_3

Resolução comentada

Passo 1 — a chave: de onde vem o FeCl_2

Como o enunciado garante que o Nox do ferro não muda, cada íon conserva sua carga:

Óxido	Íons de ferro	Cloreto formado
Fe_2O_3	$2 \times \text{Fe}^{3+}$	apenas FeCl_3
Fe_3O_4	$1 \times \text{Fe}^{2+} + 2 \times \text{Fe}^{3+}$	1 FeCl_2 + 2 FeCl_3

Todo o FeCl_2 vem exclusivamente do Fe_3O_4 , e na proporção 1:1 — a magnetita é, na verdade, o óxido misto $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, com um único Fe^{2+} por fórmula.

Passo 2 — mols de FeCl_2

$$M(\text{FeCl}_2) = 55,85 + 2(35,45) = 126,75 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{FeCl}_2) = \frac{0,3284 \text{ g}}{126,75 \text{ g mol}^{-1}} = 2,591 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 3 — massa de Fe_3O_4

$$n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = n(\text{FeCl}_2) = 2,591 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 3(55,85) + 4(16,00) = 231,55 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = (2,591 \times 10^{-3})(231,55) = 0,600 \text{ g}$$

Passo 4 — a composição

$$\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{0,600}{1,00} \times 100 \% = 60 \%$$

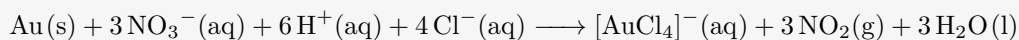
$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 100 - 60 = 40 \%$$

60 % Fe_3O_4 e 40 % Fe_2O_3

Por que a água-régia dissolve ouro

A mistura 1:3 de HNO_3 e HCl concentrados consegue o que nenhum dos dois faz sozinho, por atacar em duas frentes:

- o HNO_3 **oxida** o metal a cátion;
- o HCl fornece Cl^- , que **complexa** esse cátion removendo-o da solução e deslocando o equilíbrio.



O nome *aqua regia* — “água real” — vem justamente de dissolver os metais “reais”, ouro e platina.

Resposta

Alternativa (d)

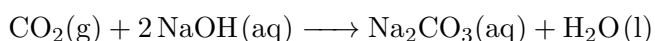
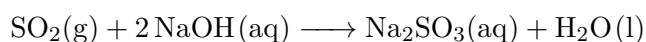
Questão 32

Um estudante montou um sistema com 0,500 L de NaOH 0,050 mol L^{-1} para capturar SO_2 do ar, com fluxo de 100 L min^{-1} durante 48 horas, e depois titulou a solução com HCl . É correto afirmar que esse método é:

- inadequado, porque o sistema ficaria saturado e o resultado seria inferior à realidade.
- adequado, porque o SO_2 se dissolverá completamente e reagirá com o HCl .
- inadequado, porque a especificidade do NaOH é muito baixa — ele não reagirá apenas com o SO_2 , mas também com outros gases de concentrações tão grandes ou maiores, como o CO_2 .
- adequado, porque o SO_2 consumirá parte do NaOH e o restante será titulado.
- inadequado, porque não ocorre reação entre SO_2 e NaOH .

Resolução comentada**O problema: falta de seletividade**

O NaOH é base forte e reage com **qualquer** óxido ácido presente no ar. Os dois principais:



Ambas consomem hidróxido, e a titulação final não distingue qual gás foi o responsável.

A comparação de concentrações — o argumento decisivo

Gás	Concentração típica no ar
CO ₂	$\approx 415 \text{ ppm} \approx 750 \text{ mg m}^{-3}$ $\sim 10^4 \times$ maior
SO ₂	20 a 60 $\mu\text{g m}^{-3}$

O CO₂ está presente em concentração **dezenas de milhares de vezes** maior. Praticamente todo o NaOH consumido teria reagido com gás carbônico — o SO₂ contribuiria com uma fração desprezível do resultado.

Alternativa (c) — método inadequado por falta de especificidade

Por que as demais falham

- (a) O argumento da saturação não se sustenta. Verificando:

$$n(\text{NaOH}) = (0,500)(0,050) = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Ar amostrado: $100 \text{ L min}^{-1} \times 2880 \text{ min} = 2,88 \times 10^5 \text{ L} = 288 \text{ m}^3$. Com $60 \mu\text{g m}^{-3}$, isso dá 17,3 mg de SO₂, ou $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$ — cerca de 1 % do NaOH disponível. **Não há saturação** pelo SO₂. (Pelo CO₂, sim — e é justamente esse o problema apontado em (c).)

- (b) e (d) declaram o método adequado, ignorando a interferência. A alternativa (d) descreve corretamente a *titulação de retorno* — mas o procedimento correto não salva um método sem seletividade.
- (e) Falso: a reação $\text{SO}_2 + \text{NaOH}$ ocorre, e bem.

Como se mede SO₂ de verdade

Os métodos reais contornam a interferência do CO₂ usando reagentes *seletivos*:

- Método da pararrosanilina** (West-Gaeke): o SO₂ é absorvido em tetracloromercurato, formando um complexo que reage com pararrosanilina dando cor violeta — específico para sulfito.
- Fluorescência de UV**: mede a emissão característica da molécula de SO₂ excitada, sem reagente algum.

A lição é geral em química analítica: sensibilidade sem **seletividade** não produz medida confiável — o mesmo ponto do narcoteste na OBQ 2019.

Resposta

Alternativa (c)

Questão 33

Sistemas eletroquímicos diversos estão presentes no dia a dia, assim como no processo de produção de muitos dos produtos que consumimos.

Considere um sistema eletrolítico com duas semicélulas de 100,0 mL cada, conectadas por uma ponte salina, contendo Pt como eletrodos e solução de Na_2SO_4 como eletrólito (eletrólito inerte).

Se por um tempo definido for realizada uma eletrólise nesse sistema, indique a alternativa abaixo que poderia representar **corretamente** o valor de pH da solução e o volume de gás produzido em cada semicélula.

Dados

Não há necessidade dos valores das constantes para a resolução desta questão; não considere fatores como migração, contaminação ou falta de homogeneidade.

- Cátodo pH = 5,0 e 0,10 L de H_2 ; Ânodo pH = 9,0 e 0,050 L de O_2 .
- Cátodo pH = 5,5 e 1,0 L de H_2 ; Ânodo pH = 8,5 e 0,50 L de O_2 .
- Cátodo pH = 11,0 e 0,20 L de H_2 ; Ânodo pH = 3,0 e 0,080 L de O_2 .
- Cátodo pH = 12,0 e 0,040 L de H_2 ; Ânodo pH = 2,0 e 0,020 L de O_2 .
- Cátodo pH = 11,0 e 0,050 L de H_2 ; Ânodo pH = 6,0 e 0,025 L de O_2 .

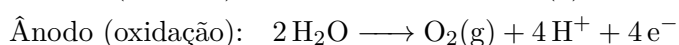
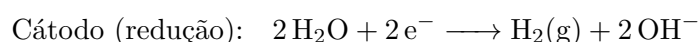
Resolução comentada

Por que o Na_2SO_4 é “inerte”. Este é o ponto de partida. Nem o Na^+ nem o SO_4^{2-} são descarregados em solução aquosa:

- o Na^+ tem $E^\circ = -2,71 \text{ V}$, muito mais negativo que o da redução da água ($-0,83 \text{ V}$ em meio neutro). **A água é reduzida antes;**
- o SO_4^{2-} já tem o enxofre no seu Nox máximo (+6) e não é oxidável em condições brandas. **A água é oxidada antes.**

O sal serve apenas para conduzir corrente. Quem reage, nos dois eletrodos, é a **água**.

As duas semirreações



Três consequências saem daí, e são exatamente os três critérios da questão.

Critério 1 — o cátodo fica *básico*, o ânodo *ácido*

O cátodo **produz** OH^- ; o ânodo **produz** H^+ . Logo:

$$\text{pH}_{\text{cátodo}} > 7 \quad \text{e} \quad \text{pH}_{\text{ânodo}} < 7$$

Isso já elimina (a) e (b), que invertem os dois — colocam o cátodo ácido e o ânodo básico.

Critério 2 — a razão de volumes é 2:1

A mesma corrente atravessa as duas semicélulas, logo a mesma quantidade de elétrons passa pelos dois eletrodos. Pelas semirreações:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{e}^-}}{2} \quad n_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{e}^-}}{4} \quad \Longrightarrow \quad \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{O}_2}} = 2$$

Nas mesmas condições de P e T , volume é proporcional a quantidade de matéria, então

$$V_{\text{H}_2} = 2 V_{\text{O}_2}$$

Testando o que sobrou:

	V_{H_2}	V_{O_2}	razão	
(c)	0,20 L	0,080 L	2,5	×
(d)	0,040 L	0,020 L	2,0	✓
(e)	0,050 L	0,025 L	2,0	✓

Cai a (c).

Critério 3 — os pH têm de ser simétricos em torno de 7

Este é o critério mais fino, e é o que separa (d) de (e). Como a mesma quantidade de elétrons passa pelos dois eletrodos, e as semirreações produzem íons na mesma proporção por elétron:

$$n_{\text{OH}^-} \text{ no cátodo} = n_{e^-} \quad \text{e} \quad n_{\text{H}^+} \text{ no ânodo} = n_{e^-}$$

Como os dois compartimentos têm o **mesmo volume** (100,0 mL), as concentrações geradas são iguais:

$$[\text{OH}^-]_{\text{cátodo}} = [\text{H}^+]_{\text{ânodo}} \implies \text{pOH}_{\text{cátodo}} = \text{pH}_{\text{ânodo}}$$

e, como $\text{pH} + \text{pOH} = 14$:

$$\text{pH}_{\text{cátodo}} + \text{pH}_{\text{ânodo}} = 14$$

Aplicando:

	pH cátodo	pH ânodo	soma	
(d)	12,0	2,0	14	✓
(e)	11,0	6,0	17	×

A alternativa (d) é a única que satisfaz os três critérios simultaneamente.

Por que o enunciado dispensa as constantes

A observação de que “não há necessidade dos valores das constantes” é uma pista deliberada, e vale entender o que ela autoriza — e o que não autoriza.

Ela autoriza resolver por **relações**: sinal do pH em cada eletrodo, razão 2:1 entre os volumes, soma 14 entre os pH. Nenhuma delas exige F , R ou o volume molar.

O que ela *não* autoriza é supor que os números da alternativa correta sejam mutuamente consistentes em valor absoluto. Fazendo a conta completa: $\text{pH} = 12$ no cátodo significa $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em 0,100 L, ou $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de elétrons — o que produziria $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de H_2 , isto é, cerca de 11 mL nas CNTP, e não os 40 mL indicados. O enunciado pede a alternativa que “poderia representar corretamente”, e a leitura pretendida é a qualitativa.

Resposta

Alternativa (d) cátodo básico, ânodo ácido, $V_{\text{H}_2} = 2V_{\text{O}_2}$, pH somando 14

Questão 34

A enzima nitrogenase catalisa a fixação biológica do nitrogênio atmosférico até amônia. Sabendo que enzimas são catalisadores biológicos, indique qual alternativa caracteriza a ação de um catalisador ideal:

- catalisadores participam da reação e são **consumidos** durante ela.
- catalisadores promovem caminhos alternativos, o que resulta na **diminuição** da energia de ativação; ao final da reação **não são consumidos**.
- promovem caminhos alternativos por **aumento** da energia de ativação, sendo regenerados ao final.
- promovem caminhos alternativos por diminuição da energia de ativação, sendo **consumidos** ao final.
- promovem caminhos alternativos por aumento da energia de ativação, sendo consumidos ao final.

Resolução comentada

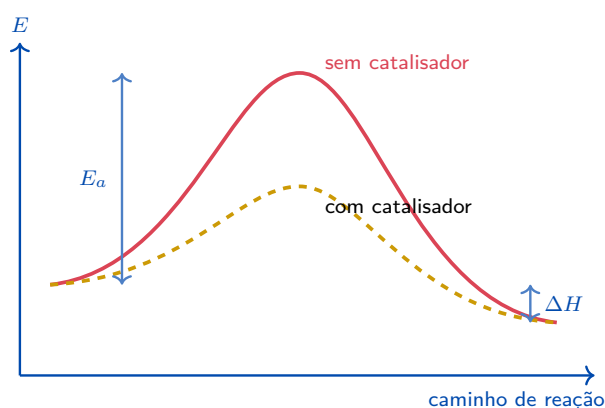
As duas propriedades definidoras de um catalisador:

- oferece um **caminho alternativo** de **menor energia de ativação**;
- é **regenerado** ao final — participa, mas não é consumido.

Apenas a alternativa **(b)** enuncia as duas corretamente. As demais invertem uma delas (ou ambas):

	Energia de ativação	Consumido?
(a)	(não menciona)	sim
(b)	diminui	não
(c)	aumenta	não
(d)	diminui	sim
(e)	aumenta	sim

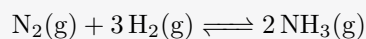
O efeito no diagrama de energia



O que o catalisador *não* muda. Repare que os níveis inicial e final são os mesmos nas duas curvas: o catalisador **não altera** ΔH , ΔG nem a constante de equilíbrio K . Ele acelera igualmente as reações direta e inversa — leva ao equilíbrio mais rápido, sem deslocá-lo.

A nitrogenase e o que ela economiza

A fixação industrial pelo processo Haber-Bosch exige 450 °C e 200 atm sobre catalisador de ferro:



A nitrogenase faz o mesmo à **temperatura ambiente e pressão atmosférica**, usando um cofator de ferro-molibdênio. O obstáculo é a ligação tripla $\text{N}\equiv\text{N}$, de 945 kJ mol⁻¹ — uma das mais fortes que existem.

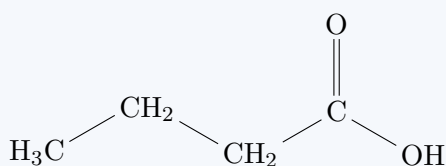
É a diferença entre um catalisador industrial e um biológico: a enzima reduz a barreira o bastante para que a reação ocorra em condições fisiológicas.

Resposta

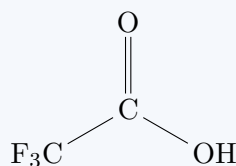
Alternativa (b)

Questão 35

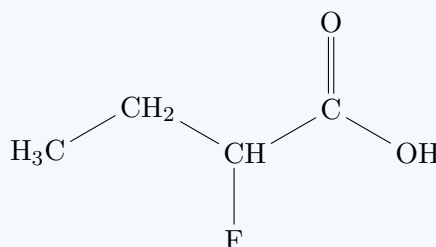
A estrutura das moléculas que compõem uma substância é intimamente relacionada com suas propriedades físicas e químicas. Nesse contexto, analisando a estrutura molecular dos três ácidos carboxílicos apresentados a seguir, assinale a alternativa que apresenta a ordem **decrecente** de seus valores de $\text{p}K_a$ em água.



I. ácido butanoico



II. ácido trifluoracético



III. ácido 2-fluorbutanoico

- a) I, II, III
- b) II, I, III
- c) I, III, II

- d) III, I, II
- e) II, III, I

Resolução comentada

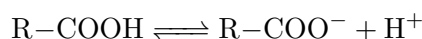
Atenção à direção pedida. A questão pede pK_a **decrecente**. Como

$$pK_a = -\log K_a$$

pK_a alto significa ácido **fraco**. Ordem decrescente de pK_a é, portanto, ordem **crescente** de acidez: do mais fraco para o mais forte. Inverter isso é o erro que a metade das alternativas cobra.

O que governa a acidez aqui: o efeito indutivo

A força de um ácido carboxílico depende de quão estável é o **carboxilato** que sobra após a perda do próton:



Quanto mais dispersa a carga negativa, mais estável o ânion e mais forte o ácido. Os três compostos têm a mesma função e esqueletos parecidos — o que muda é a presença de **flúor**, o elemento mais eletronegativo da tabela. Cada flúor puxa densidade eletrônica pelas ligações σ (efeito indutivo $-I$) e ajuda a drenar a carga do carboxilato.

Dois fatores modulam a intensidade:

- **quantidade** de átomos retiradores — três flúores puxam muito mais que um;
- **distância** até a carboxila — o efeito indutivo decai rapidamente ao longo da cadeia, caindo a cerca de um terço a cada carbono afastado.

Ordenando os três

	Composto	Efeito indutivo	pK_a
I	ácido butanoico	nenhum retirador; só grupos alquila, que são fracamente <i>doadores</i> ($+I$) e portanto desestabilizam o carboxilato	4,82
III	ácido 2-fluorbutanoico	um flúor, no carbono α — vizinho imediato da carboxila, posição de efeito máximo	$\approx 2,6$
II	ácido trifluoracético	três flúores, todos no carbono α ; efeito somado e intensíssimo	0,23

Em ordem **decrecente** de pK_a :

$$\text{I (4,82)} > \text{III} (\approx 2,6) > \text{II (0,23)} \Rightarrow \text{Alternativa (c)}$$

Por que as demais falham

- (e) **II, III, I** é a inversão exata da resposta — é a ordem *crescente* de pK_a , ou seja, a ordem decrescente de *acidez*. É o distrator principal, montado para quem lê “decrecente” e pensa em força do ácido.
- (a) **I, II, III** e (b) **II, I, III** colocam o ácido butanoico ao lado ou depois do trifluoracético, o que exigiria que três flúores não afetassem a acidez.
- (d) **III, I, II** coloca o fluorbutanoico como o de maior pK_a — isto é, mais fraco que o butanoico não substituído, o oposto do efeito do flúor.

A magnitude do efeito indutivo, em números

Vale registrar o quanto o flúor pesa, porque a intuição costuma subestimar. Na série do ácido acético:

	pK_a	acidez relativa
CH_3COOH	4,76	1
CH_2FCOOH	2,59	$\approx 150\times$
CHF_2COOH	1,24	$\approx 3\,300\times$
CF_3COOH	0,23	$\approx 34\,000\times$

O ácido trifluoracético é cerca de **trinta e quatro mil vezes** mais forte que o acético — forte o bastante para ser usado como ácido de reação em síntese orgânica, na desproteção de grupos Boc, apesar de ser um ácido carboxílico.

E o decaimento com a distância é igualmente eloquente. No ácido butanoico monofluorado, o pK_a depende fortemente de onde está o flúor: 2,6 na posição 2, 4,0 na posição 3 e 4,5 na posição 4 — já praticamente igual ao do ácido não substituído. É por isso que a questão coloca o flúor do composto III justamente no carbono α : para que o efeito seja inequívoco.

Resposta

Alternativa (c) $\text{I} > \text{III} > \text{II}$

Questão 36

A meia-vida do isótopo ^{239}Pu é 24.110 anos. Seria possível utilizar o plutônio como indicador cronoestratigráfico até que sua atividade caia a 1/16 da atividade inicial. Por quantos **milênios**, aproximadamente, o ^{239}Pu seria útil?

- a) 194
- b) 96,4
- c) 72,3
- d) 9,64
- e) 7,23

Resolução comentada

Passo 1 — quantas meias-vidas até 1/16

$$\frac{A}{A_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^n = \frac{1}{16} = \frac{1}{2^4} \implies n = 4$$

Passo 2 — o tempo total

$$t = n \times t_{1/2} = 4 \times 24.110 = 96.440 \text{ anos}$$

Passo 3 — converter para milênios

$$t = \frac{96.440 \text{ anos}}{1000 \text{ anos/milênio}}$$

$$t = 96,4 \text{ milênios}$$

Os distratores mapeiam erros de fator

	Valor	Erro
(a)	194	Usou $n = 8$ (confundiu $1/16$ com 2^{-8}).
(c)	72,3	Usou $n = 3$ (parou em $1/8$).
(d)	9,64	Dividiu por 10^4 em vez de 10^3 .
(e)	7,23	Combina os erros de (c) e (d).

Por que o plutônio marca o Antropoceno

O ^{239}Pu é essencialmente **artificial**: sua presença em sedimentos e gelo data dos testes nucleares atmosféricos, concentrados entre 1945 e 1963. Como o texto observa, ele se associa a óxidos de ferro e manganês e a ácidos húmicos, permanecendo imóvel na camada em que se depositou. Isso o torna um marcador cronoestratigráfico quase ideal: um sinal global, sincrônico e de origem inequivocamente humana. Os 96 milênios de vida útil garantem que o registro permanecerá legível por um período geologicamente significativo — e é um dos argumentos técnicos a favor de definir o **Antropoceno** com início em meados do século XX.

Resposta

Alternativa (b) 96,4 milênios

Questão 37

Em um reator PWR, o ^{238}U não sofre fissão, mas pode capturar um nêutron. O novo isótopo de urânio é instável, tem meia-vida de 24 minutos e emite uma partícula β^- . Seu produto de decaimento também é emissor β^- , com meia-vida de 2,4 dias. A respeito do processo, é correto afirmar que:

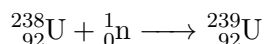
- a) o produto da primeira emissão β^- é ^{235}Th .
- b) o produto final da sequência é ^{239}Th .
- c) o produto final da sequência é ^{239}Pu .
- d) o produto da primeira emissão é um actínídeo e o da segunda é um alcalino-terroso.

e) a constante de velocidade da primeira emissão é **menor** que a da segunda.

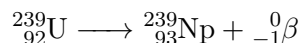
Resolução comentada

Passo 1 — montar a cadeia

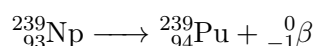
Captura de nêutron (não muda Z , aumenta A em 1):



Primeira emissão β^- ($t_{1/2} = 24$ min; Z aumenta 1):



Segunda emissão β^- ($t_{1/2} = 2,4$ d):



Produto final: ${}^{239}\text{Pu}$

Por que as demais falham

- (a) Errado em ambos os índices. O decaimento β^- **mantém** $A = 239$ (não 235) e **aumenta** Z para 93 (netúnio), não o reduz para 90 (tório). Reduzir A em 4 e Z em 2 seria emissão α .
- (b) Acerta o número de massa mas erra o elemento: duas emissões β^- *sobem* dois lugares na tabela, de 92 para 94.
- (d) O netúnio ($Z = 93$) é actínídeo ✓, mas o plutônio ($Z = 94$) **também é actínídeo** — não alcalino-terroso.
- (e) Relação invertida. A constante de decaimento é *inversamente* proporcional à meia-vida:

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

	$t_{1/2}$	k
1ª emissão	24 min = 0,0167 d	41,6 d ⁻¹
2ª emissão	2,4 d	0,289 d ⁻¹

A primeira é 144 vezes **mais** rápida, não menos.

Por que isso importa: o urânio “fértil”

O ${}^{238}\text{U}$, que compõe 97 % do combustível e não fissiona, converte-se espontaneamente em ${}^{239}\text{Pu}$, que é fissil. O reator, ao operar, *fabrica* combustível novo a partir do material inerte — daí o nome *material fértil*.

Isso tem duas consequências opostas:

- Reprocessando o combustível usado, recupera-se plutônio, ampliando muito as reservas energéticas (é o princípio dos reatores regeneradores).
- O mesmo ${}^{239}\text{Pu}$ é material de uso militar — razão pela qual o reprocessamento é objeto de salvaguardas internacionais.

É também o plutônio da Questão 36 desta prova, o marcador do Antropoceno.

Resposta

Alternativa (c)

Questão 38

Considerando os sais cloreto de sódio, sulfato de bário ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$), brometo de prata ($K_{ps} = 5 \times 10^{-13}$) e cloreto de prata ($K_{ps} = 1,6 \times 10^{-10}$), indique a alternativa em que estão em ordem crescente de solubilidade **em** g L^{-1} .

- a) $\text{AgBr} < \text{AgCl} < \text{BaSO}_4 < \text{NaCl}$
- b) $\text{AgCl} < \text{AgBr} < \text{BaSO}_4 < \text{NaCl}$
- c) $\text{AgCl} < \text{BaSO}_4 < \text{AgCl} < \text{AgBr}$
- d) $\text{NaCl} < \text{AgCl} < \text{BaSO}_4 < \text{AgBr}$
- e) $\text{BaSO}_4 < \text{AgCl} < \text{AgBr} < \text{NaCl}$

Resolução comentada

Passo 1 — solubilidade molar

Os três sais pouco solúveis têm estequiometria 1:1, logo $S = \sqrt{K_{ps}}$:

Sal	K_{ps}	$S / \text{mol L}^{-1}$	$M / \text{g mol}^{-1}$
AgBr	$5,0 \times 10^{-13}$	$7,07 \times 10^{-7}$	187,8
BaSO ₄	$1,1 \times 10^{-10}$	$1,05 \times 10^{-5}$	233,4
AgCl	$1,6 \times 10^{-10}$	$1,26 \times 10^{-5}$	143,3

Em mol/L, a ordem é $\text{AgBr} < \text{BaSO}_4 < \text{AgCl}$ — pois maior K_{ps} significa maior S .

Passo 2 — converter para g L^{-1}

Aqui está a sutileza da questão: multiplicar pela massa molar **inverte** duas posições.

$$\begin{aligned}
 C(\text{AgBr}) &= (7,07 \times 10^{-7})(187,8) = 1,33 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1} \\
 C(\text{AgCl}) &= (1,26 \times 10^{-5})(143,3) = 1,81 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1} \\
 C(\text{BaSO}_4) &= (1,05 \times 10^{-5})(233,4) = 2,45 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}
 \end{aligned}$$

O BaSO_4 tem K_{ps} *menor* que o AgCl — e é menos solúvel em mol/L —, mas sua massa molar é 63 % maior, e em g L^{-1} ele ultrapassa o cloreto de prata.

Passo 3 — incluir o NaCl

O cloreto de sódio é muito solúvel: $\approx 360 \text{ g L}^{-1}$ — cinco ordens de grandeza acima dos demais. É o último da fila com folga.

$$\text{AgBr} < \text{AgCl} < \text{BaSO}_4 < \text{NaCl}$$

A armadilha central

Quem ordenar apenas pelos K_{ps} colocará BaSO_4 antes de AgCl e marcará uma alternativa errada. A conversão de unidade é indispensável, e a questão a torna explícita ao pedir “em g L^{-1} ”.

Note ainda que a alternativa (c) repete AgCl duas vezes e omite o NaCl — erro de digitação do caderno que, de todo modo, a invalidaria.

E vale o lembrete geral: comparar K_{ps} diretamente só é legítimo entre sais de *mesma proporção iônica*. Aqui todos são 1:1, o que autoriza a comparação molar — mas não dispensa converter para massa.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 39

Considerando as seguintes soluções aquosas:

- i) cloreto de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$;
- ii) cloreto de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
- iii) glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
- iv) sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$,

indique a alternativa em que as soluções são apresentadas em ordem **crescente** de temperatura de ebulição.

- a) $\text{iii} < \text{ii} < \text{iv} < \text{i}$
- b) $\text{iii} < \text{ii} < \text{i} < \text{iv}$
- c) $\text{i} < \text{ii} < \text{iii} < \text{iv}$
- d) $\text{iv} < \text{iii} < \text{ii} < \text{i}$
- e) $\text{i} < \text{iii} < \text{ii} < \text{iv}$

Resolução comentada**Passo 1 — a grandeza que governa a ebulição**

A elevação da temperatura de ebulição é uma **propriedade coligativa**: depende apenas do *número* de partículas dissolvidas, não de sua natureza química.

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

Como o solvente é o mesmo (água, K_e constante) e as soluções são diluídas, basta comparar o produto $i \times M$ — a **molaridade efetiva de partículas**.

Passo 2 — o fator de van't Hoff de cada soluto

	Soluto	Dissociação	i
i)	NaCl	$\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	2
ii)	NaCl	idem	2
iii)	glicose	não eletrólito (molecular)	1
iv)	Na_2SO_4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	3

A glicose é um sólido molecular: dissolve-se por ligações de hidrogênio com a água, mas cada molécula permanece **uma** partícula. Já o sulfato de sódio libera **três** íons por fórmula unitária — é o campeão em partículas por mol.

Passo 3 — calcular $i \times M$

- iii) glicose 0,1 : $1 \times 0,1 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$
 ii) NaCl 0,1 : $2 \times 0,1 = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$
 iv) Na_2SO_4 0,1 : $3 \times 0,1 = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$
 i) NaCl 0,2 : $2 \times 0,2 = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$

Passo 4 — ordenar

Maior concentração de partículas $\Rightarrow$ maior $\Delta T_e \Rightarrow$ maior temperatura de ebulição. Em ordem crescente:

$$\text{iii} < \text{ii} < \text{iv} < \text{i}$$

As duas armadilhas

Primeira: comparar apenas as concentrações nominais. Quem olhar só os rótulos verá 0,1; 0,1; 0,1 e 0,2 e concluirá que as três primeiras empatam — ignorando que a dissociação multiplica o número de partículas.

Segunda: supor que a solução mais concentrada em *mol de soluto* é sempre a de maior ebulição. Aqui isso até se confirma (i vence), mas por pouco: se a solução iv) fosse $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, ela produziria $0,45 \text{ mol L}^{-1}$ de partículas e ultrapassaria a i), mesmo sendo menos concentrada em soluto.

Sobre o fator de van't Hoff real

Adotamos i inteiro — a hipótese de dissociação completa. Em soluções reais, as interações interiônicas reduzem o valor efetivo: para o NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o i experimental é cerca de 1,87, e para o Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, cerca de 2,5 — o desvio cresce com a carga dos íons.

Isso não altera a ordem pedida, porque as diferenças entre os quatro casos são grandes. Mas é a razão pela qual a equação coligativa com i inteiro é uma aproximação de *diluição infinita*, e não uma lei exata.

Resposta

$$\text{Alternativa (a)} \quad \text{iii} < \text{ii} < \text{iv} < \text{i}$$

Questão 40

Soluções tampão possuem extenso uso em laboratórios de química. Em muitas aplicações, é comum recorrer-se a sais derivados do ácido fosfórico ($pK_{a1} = 2,1$; $pK_{a2} = 7,2$; $pK_{a3} = 12,4$) para o preparo destas. Com base nessas informações, indique qual das misturas abaixo resultaria em uma solução tampão com **pH próximo a 7** (considere mesmo volume para ambas as soluções misturadas).

- a) $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 + $0,150 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH
- b) $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de HPO_4^{2-} + $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de PO_4^{3-}
- c) $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 + $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH
- d) $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de PO_4^{3-} + $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH
- e) $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de HPO_4^{2-} + $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH

Resolução comentada

Passo 1 — o que a equação de Henderson–Hasselbalch exige

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

Para $\text{pH} \approx 7$, precisamos de um par conjugado cujo pK_a esteja próximo de 7. Entre os três valores fornecidos, apenas $pK_{a2} = 7,2$ serve. O par correspondente é:



Portanto o alvo é claro: a mistura deve produzir H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} *simultaneamente*, e em proporções comparáveis. Se forem equimolares, $\log 1 = 0$ e $\text{pH} = pK_{a2} = 7,2$ — exatamente “próximo a 7”.

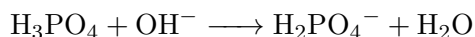
Passo 2 — analisar a alternativa (a)

Volumes iguais $\Rightarrow$ cada concentração cai à **metade**:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,050 \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{NaOH}] = 0,075 \text{ mol L}^{-1}$$

A neutralização do ácido fosfórico é **sequencial**: a hidroxila só ataca o segundo próton depois de esgotar o primeiro.

Primeira etapa — consome 0,050 de OH^- :



$$\text{OH}^- \text{ restante} = 0,075 - 0,050 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$$

Segunda etapa — os 0,025 restantes atacam metade do H_2PO_4^- :



$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,050 - 0,025 = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$$

Mistura equimolar do par pK_{a2} :

$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{0,025}{0,025} = 7,2 + 0 = 7,2$$

$$\text{pH} = pK_{a2} = 7,2$$

O atalho do “meio-caminho”

Observe a razão $\text{NaOH}/\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,150/0,100 = 1,5$. Esse número diz tudo: 1,0 equivalente levaria ao ponto estequiométrico H_2PO_4^- puro; 2,0 levaria a HPO_4^{2-} puro. O valor 1,5 é exatamente o **meio do caminho** entre eles — e o ponto médio de uma etapa de titulação é, por definição, onde $\text{pH} = pK_a$ daquela etapa.

Vale a regra geral: para uma razão n de base forte por mol de ácido poliprótico,

$$\text{pH} = pK_{a, [n]} \quad \text{sempre que } n \text{ for um semi-inteiro (0,5; 1,5; 2,5)}.$$

Por que as demais falham

- (b) Par $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, governado por $pK_{a3} = 12,4$. Equimolar $\Rightarrow \text{pH} = 12,4$. É tampão, mas fortemente alcalino.
- (c) Razão $\text{NaOH}/\text{H}_3\text{PO}_4 = 2,0$: a base consome *todo* o primeiro próton e *todo* o segundo, deixando HPO_4^{2-} praticamente puro. Isso é o **ponto estequiométrico**, não o meio-caminho — e ali não há tampão, porque o par conjugado não coexiste em proporções comparáveis. O pH resultante é a média $\frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3}) = \frac{1}{2}(7,2 + 12,4) = 9,8$.
- (d) PO_4^{3-} é a base conjugada *terminal* — não há mais próton a remover. Adicionar NaOH a ela não gera par conjugado algum; produz apenas uma solução fortemente básica de NaOH livre mais fosfato. Sem tampão.
- (e) A base converte metade do HPO_4^{2-} em PO_4^{3-} , gerando o par do pK_{a3} em razão 1:1: $\text{pH} = 12,4$. Mesma faixa da (b).

Por que o tampão fosfato é onipresente

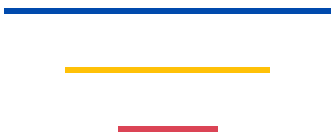
O $pK_{a2} = 7,2$ cai quase exatamente sobre o pH fisiológico (7,35 a 7,45), o que faz do par $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ o principal tampão **intracelular** e o segundo tampão renal em importância — é ele que permite ao rim excretar acidez titulável.

No laboratório, o PBS (*phosphate-buffered saline*) explora a mesma coincidência: pH 7,4, força iônica semelhante à do citoplasma e nenhuma toxicidade celular. Sua limitação é conhecida: precipita cátions divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) como fosfatos insolúveis e inibe enzimas que dependem deles — razão pela qual meios enzimáticos frequentemente preferem HEPES ou Tris.

Note ainda que a **capacidade tamponante** é máxima justamente onde $\text{pH} = pK_a$, isto é, na condição da alternativa (a): ali a razão $[\text{base}]/[\text{ácido}]$ é 1, e é preciso a maior quantidade de ácido ou base forte para deslocá-la de modo significativo. A faixa útil de um tampão é, por convenção, $pK_a \pm 1$ — de 6,2 a 8,2 neste caso.

Resposta

$$\text{Alternativa (a)} \quad \text{pH} = 7,2$$



Resolução comentada da OBQ 2020 — Modalidade B

extsc oicautorhspace6pt • NOIC • 2020