

Olimpíada Brasileira de Química – 2022
OBQ 2022 – Fase III
Modalidade A

1. Durante o período da pandemia, entre 2019 e 2021, foi recomendado que lavar as mãos vigorosamente com sabão (ou sabonete) era uma forma de combater o Coronavírus. O que justifica tal procedimento é:
 - a) O sabão, por ser constituído por moléculas anfifílicas, é capaz de dissolver a camada lipídica em torno do Coronavírus.
 - b) O sabão, por ter origem vegetal, é venenoso para o Coronavírus.
 - c) A água com sabão forma uma película em torno do Coronavírus, bloqueando a respiração celular e levando-o à morte.
 - d) A água dissolve o sabão e o introduz no interior do vírus, dissolvendo todo seu sistema respiratório.
 - e) A água é anfiprótica e isso faz com que o sabão se torne mais básico, aumentando o pH do meio e causando danos à membrana plasmática do vírus.

2. A Teoria de Ligação de Valência (TLV) descreve a formação da ligação covalente em termos de interações entre orbitais atômicos. Para se adequar à geometria conhecida de algumas moléculas, foi necessário o uso do conceito de hibridação de orbitais atômicos do átomo central para essas moléculas. Considerando essas informações, indique em qual das moléculas a seguir o átomo central **não utiliza** um conjunto de cinco orbitais híbridos para formação das respectivas ligações covalentes.
 - a) SeOCl_4
 - b) ICl_2^-
 - c) XeO_2F_2
 - d) IF_4^-
 - e) SO_2F_2

3. Considere a mistura de soluções aquosas de hidróxido de cálcio (300 mL e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$) e ácido fosfórico (240 mL e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$). Após a mistura, forma-se um precipitado e uma solução. Em relação a esse sistema, indique qual é a afirmação **falsa**.
 - a) Nesse sistema a porcentagem do reagente em excesso é de 16,7 %.
 - b) Na equação iônica simplificada, a soma dos menores coeficientes estequiométricos inteiros é igual a 24.

- c) Na equação molecular, a soma dos menores coeficientes estequiométricos inteiros é igual a 12.
- d) Se a reação ocorre com 100% de rendimento, a massa de precipitado formada é de 7,75 g.
- e) Nesse sistema o ácido fosfórico é o reagente em excesso.
4. As forças intermoleculares dependem da natureza dos átomos e da ligação química entre eles e influenciam diversas propriedades, tais como temperatura de fusão e ebulição, densidade, solubilidade e viscosidade. Sobre as forças intermoleculares, avalie se as afirmações abaixo são **verdadeiras** ou **falsas**.

I. Soluções aquosas de MgS e Na₂S apresentam interações íon-dipolo com diferentes intensidades com relação aos cátions. Isto se deve à dependência desta interação com o raio e a carga dos íons, impactando nas propriedades físico-químicas destas soluções.

II. Os anidridos sulfuroso (SO₂) e sulfúrico (SO₃) apresentam ligações polares devido à diferença de eletronegatividade entre os elementos que constituem suas ligações. Entretanto, o anidrido sulfuroso é uma molécula apolar, em contrapartida ao anidrido sulfúrico que é polar devido a sua geometria trigonal plana e, por consequência, possui um vetor momento dipolo resultante diferente de zero.

III. Moléculas diatômicas heteronucleares sempre serão polares, e, portanto, as únicas interações possíveis entre estas moléculas e outras substâncias são do tipo dipolo-dipolo.

IV. As ligações de hidrogênio são forças intermoleculares intensas e que influenciam em diversas propriedades dos líquidos, incluindo a viscosidade. Dessa maneira, é possível justificar a menor viscosidade do etanol (H₃CCH₂OH) ($1,20 \times 10^{-4}$ N s m⁻²), quando comparado ao 1,2,3-propanotriol (CH₂OHCHOHCH₂OH) (1,49 N s m⁻²), devido a este último conseguir formar um número maior de ligações de hidrogênio.

V. Moléculas diatômicas homonucleares dos halogênios apresentam um aumento da temperatura de ebulição relacionado com o aumento da polarizabilidade da molécula, uma vez que apresentam interações intermoleculares do tipo forças de London. O mesmo ocorre com a temperatura de ebulição dos gases nobres.

As afirmações **falsas** são:

- a) Somente I, IV e V.
- b) Somente II e III.

- c) Somente III e V.
- d) Somente II e IV
- e) Somente I, II e IV.

5. Em uma experiência para avaliar propriedades tonoscópicas, uma massa de 4,40 g de soluto molecular é diretamente dissolvida na presença de 0,396 kg de solvente, sendo este solvente a água. Como consequência deste experimento, a pressão de vapor do solvente cai de 22,71 cm Hg para 22,63 cm Hg. A partir das informações apresentadas, assinale a alternativa que apresenta o valor da massa molar (em g mol⁻¹) do soluto.

- a) 78,77
- b) 66,43
- c) 56,77
- d) 102,52
- e) 136,85

Resposta:

Aplicando a equação matemática que expressa a propriedade coligativa tonoscópica, temos:

Cálculo do número de mol para cada reagente:

$$\frac{(22,63 - 22,71)}{22,71} = \frac{18}{1000} \times \frac{4,40}{0,396} \times 1,0$$

$$M_{\text{soluto}} = 56,77 \text{ g mol}^{-1}$$

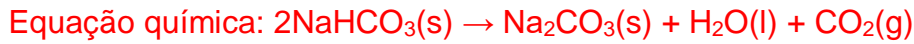
6. O processo industrial desenvolvido por Ernest Solvay no século dezenove, conhecido como processo Solvay, é considerado uma rota importante para a produção de carbonato de sódio. Sendo um processo de bastante complexidade, suas vantagens podem ser listadas a seguir:

- Processo de reciclagem do gás amoníaco;
- Processo de reciclagem do dióxido de carbono;
- Mais econômico, comparado a outros processos;
- Considerada a principal forma de produção de carbonato de sódio.

Uma das suas últimas etapas consiste na decomposição do bicarbonato de sódio, resultando na produção de carbonato de sódio, água e dióxido de carbono. Partindo de uma amostra de 1.100 gramas de bicarbonato de sódio com grau de pureza igual a 75 % e rendimento de 80 %, indique o volume (em L) do único gás produzido, quando confinado em um reservatório de 3 atm a 773 °C.

- a) 112
- b) 122
- c) 132
- d) 142
- e) 152

Resposta:



Cálculo do número de mol de bicarbonato de sódio: $n = \frac{1100}{84} = 13,09 \text{ mol}$

Cálculo do número de mol de dióxido de carbono:

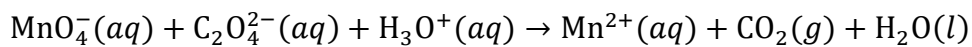
2 mol de bicarbonato ----- 1 mol de CO_2 x 0,80

0,75 x 13,09 mol de bicarbonato ----- n

n = 3,93 mol

Cálculo do volume de dióxido de carbono: $V = \frac{3,93 \times 0,08206 \times 1046}{3} = 112 \text{ L}$

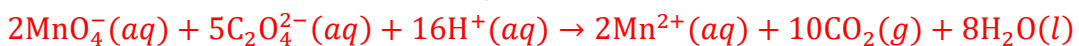
7. Qual é o volume, em mililitros, de uma solução de permanganato de potássio, com concentração da quantidade de substância igual a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, necessário para reagir completamente com $0,010 \text{ mol}$ do íon oxalato, segundo a seguinte equação iônica não balanceada:



- a) 50
- b) 10
- c) 20
- d) 30
- e) 40

Resposta:

Para a resolução da estequiometria será necessário primeiramente balancear a equação iônica. O agente redutor é o íon oxalato e o agente oxidante é o íon permanganato. Diante disso a equação iônica balanceada é:



Realizando a estequiometria, temos:

2 mol de $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ ----- 5 mol de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$

n_1 ----- n_2

$$5 \times n_1 = 2 \times n_2$$

$$5 \times 0,10 \times V = 2 \times 0,010$$

$$V = \frac{2 \times 0,010}{5 \times 0,10} = \frac{0,020}{0,50} = 0,040 \text{ L (40 mL)}$$

8. Qual é o produto de solubilidade molar para $V_3(PO_4)_5$ em termos de K_{PS} ?

- a) $S = \left(\frac{K_{PS}}{125}\right)^{1/8}$
- b) $S = K_{PS}^{1/8}$
- c) $S = \left(\frac{K_{PS}}{15}\right)^{1/8}$
- d) $S = \left(\frac{K_{PS}}{108}\right)^{1/8}$
- e) $S = \left(\frac{K_{PS}}{84375}\right)^{1/8}$

Resposta:

Classificação: A reação de dissociação é representada como $V_3(PO_4)_5 \rightarrow 3V^{5+} + 5PO_4^{3-}$

Então o $K_{PS} = [V^{5+}]^3[PO_4^{3-}]^5$, na qual os colchetes indicam as concentrações dos íons em solução. Como S é a solubilidade dos íons V^{5+} e PO_4^{3-} , logo o K_{PS} pode ser escrito $K_{PS} = [3S]^3[5S]^5 = 3^3 \times 5^5 \times S^8 = 84375 \times S^8$. Portanto, rearranjando a expressão temos que $S = (K_{PS}/84375)^{1/8}$.

9. A energia de ligação está envolvida na quebra ou na formação de uma ou mais ligações entre átomos de uma molécula. A reação representada pela equação $CH_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$ tem $\Delta H = -104 \text{ kJ}$. Considere os dados da tabela a seguir.

Ligação	Energia de Ligação (kJ)
C-Cl	328
H-Cl	431
C-H	x
Cl-Cl	y

Sabendo que $x : y = 17 : 10$, **indique** qual é a energia (em kJ) da ligação Cl-Cl.

- a) 292,9
- b) 242,6
- c) 283,5
- d) 334,7
- e) 435,8

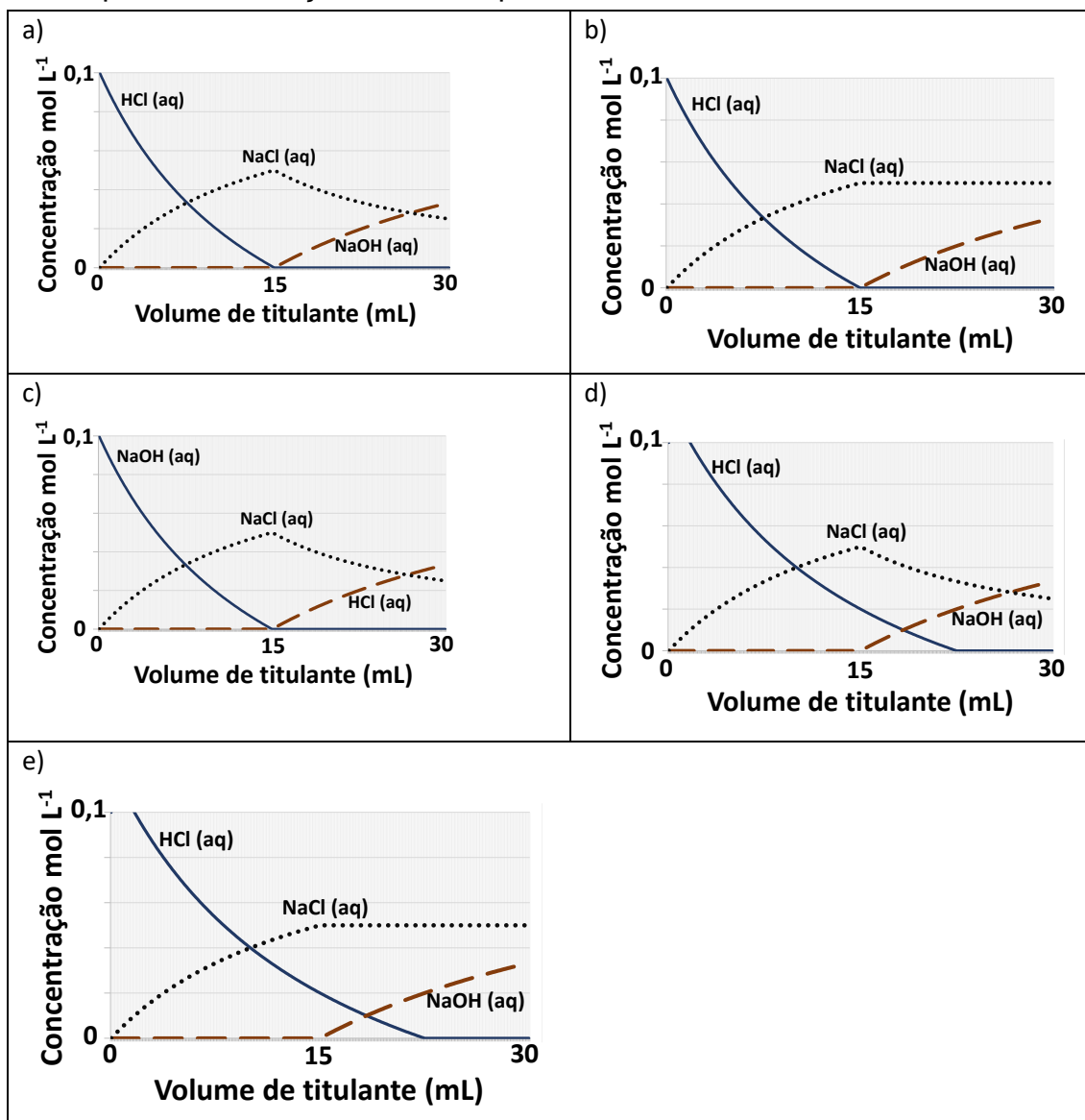
Resposta:

Durante a quebra da ligação, a energia é absorvida e durante a formação da ligação é liberada. Da reação podemos dizer que 1 ligação C-H é quebrada, 1 ligação Cl-Cl é quebrada, 1 ligação C-Cl é formada e 1 ligação H-Cl é formada, então usando as convenções de sinais a equação se torna:

$$x + y - 328 - 431 = -104 \quad (\Delta H = -104 \text{ kJ})$$

$$10x = 17y, \text{ colocando } x = 17/10y \text{ temos } y = 242,6 \text{ kJ}$$

10. Procedimentos envolvendo titulações são amplamente utilizados para determinação da concentração de diversas substâncias. Considerando uma titulação ácido base em que se utilizou HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como titulado e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante, **indique** qual das figuras abaixo melhor representa a variação da concentração das substâncias (HCl, NaOH e NaCl) no recipiente de titulação durante o processo.



Resposta: a

- Durante a titulação, deve haver a diminuição da concentração do HCl na célula de titulação e não de NaOH, o que exclui a letra “c”;
 - Após o ponto estequiométrico, a concentração de NaCl deve diminuir devido a diluição, o que exclui as letras “b” e “e”.
 - Com relação ao ponto estequiométrico, deve apresentar concentração nula para HCl e NaOH, o que exclui a letra “d”.
 - um outro ponto a considerar é que a concentração inicial de HCl deve ser de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (exclui letras “d” e “e”).
- O gráfico da letra “a” atende todos os requisitos para a titulação em questão.

Olimpíada Brasileira de Química – 2022
OBQ 2022 – Fase III Modalidade A
Questões analítico-expositivas

1. Átomos de oito elementos **A, B, C, D, E, F, G** e **H** têm o mesmo número de níveis eletrônicos, mas diferente número de elétrons em seu nível de valência (número de elétrons crescente de ‘A’ a ‘H’). Verificou-se que os elementos **A** e **G** se combinam para formar uma substância iônica. Esta substância é adicionada em pequena quantidade a quase todos os pratos de vegetais durante o cozimento. Os óxidos dos elementos **A** e **B** são de natureza básica, enquanto os óxidos elementos **E** e **F** são ácidos. O óxido de **D** é quase neutro. Com base nas informações acima, responda às seguintes perguntas.
- a) A quais grupos e período da Tabela Periódica pertencem os elementos listados no enunciado?

Resposta:

A e B pertencem ao grupo-1 e grupo-2, respectivamente, porque formam óxidos básicos. C pertence ao grupo-13. D pertence ao grupo-14 que forma óxido quase neutro (na verdade óxido anfótero). E e F pertencem ao grupo-15 e grupo-16 formando óxidos ácidos. G pertence ao grupo-17, porque o NaCl é usado na culinária. H pertence ao grupo 18. Todos eles pertencem ao terceiro período da tabela periódica.

- b) Qual seria a natureza predominante da ligação química na substância formada pela combinação dos elementos **B** e **F**? Justifique a sua resposta.

Resposta:

É iônica, porque B é um metal e F é um não metal.

c) Quais dos elementos são classificados como metais?

Resposta:

Os elementos A, B e C são metais.

d) Qual elemento forma mais comumente uma substância elementar que é mais provável de ser encontrada no estado gasoso à temperatura ambiente?

Resposta:

H é mais provável de ser encontrado no estado gasoso à temperatura ambiente.

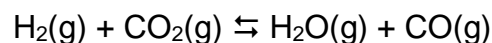
e) Se o número de elétrons no nível de valência dos elementos C e G for 3 e 7, respectivamente, escreva a fórmula do composto formado pela combinação de C e G.

Resposta:



Então CG_3 é a fórmula do composto.

2. Quando $H_2(g)$ é misturado com $CO_2(g)$ a 2.000 K, o equilíbrio é alcançado de acordo com a equação abaixo.



Em um experimento, as seguintes concentrações de equilíbrio foram medidas:

$$[H_2] = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[CO_2] = 0,30 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_2O] = [CO] = 0,55 \text{ mol L}^{-1}$$

a) Qual é a fração em quantidade de substância de $CO(g)$ na mistura em equilíbrio?

Resposta:

Cálculo da fração molar:

$$X_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{H_2} + n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{CO}}$$

$$X_{CO} = \frac{0,55}{0,20 + 0,30 + 0,55 + 0,55} = 0,344$$

b) Usando as concentrações de equilíbrio dadas acima, calcule o valor de K_C , a constante de equilíbrio para a reação.

Resposta:

Cálculo da constante de equilíbrio em concentração:

$$K_C = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]}$$
$$K_C = \frac{0,55 \times 0,55}{0,20 \times 0,30} = 5,04$$

c) Determine K_p , em termos de K_C e K_X para este sistema.

Considere: $K_p = K_C(RT)^{\Delta n}$ e $K_p = K_X(p_T)^{\Delta n}$

Resposta:

A relação entre K_p e K_C é dada pela expressão:

$$K_p = K_C(RT)^{\Delta n}, \text{ mas para essa reação } \Delta n = 0, \text{ logo:}$$
$$K_p = K_C = 0,504$$

A relação entre K_p e K_X é dada pela expressão:

$$K_p = K_X(p_T)^{\Delta n}, \text{ mas para essa reação } \Delta n = 0, \text{ logo:}$$
$$K_p = K_X = 0,504$$

d) Quando o sistema é resfriado de 2.000 K para uma temperatura mais baixa, 30,0 % do $\text{CO}(\text{g})$ é convertido novamente em $\text{CO}_2(\text{g})$. Calcule o valor de K_C nesta temperatura mais baixa.

Resposta:

30% de Co (0,55 mol) = $0,3 \times 0,55 \text{ mol} = 0,165 \text{ mol}$ de CO

Logo as novas concentrações no equilíbrio são:

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,55 \text{ mol} - 0,165 \text{ mol} = 0,385 \text{ mol}$$

$$[\text{H}_2] = 0,20 \text{ mol} + 0,165 \text{ mol} = 0,365 \text{ mol}$$

$$[\text{CO}_2] = 0,30 \text{ mol} - 0,165 \text{ mol} = 0,465 \text{ mol}$$

$$K_C = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} = \frac{0,385 \times 0,385}{0,365 \times 0,465} = 0,873$$

e) Em um experimento diferente, 0,50 mol de $\text{H}_2(\text{g})$ é misturado com 0,50 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ em um recipiente de reação de 3,0 litros a 2.000 K. Calcule a concentração de equilíbrio, em mols por litro, do $\text{CO}(\text{g})$ para esta condição.

Resposta:

	H_2	CO_2	H_2O	CO
início	0,50	0,50	0	0
Δ	$-x$	$-x$	x	x
Equilíbrio	$0,50 - x$	$0,50 - x$	x	x
Concentração	$\frac{0,50 - x}{3,0}$	$\frac{0,50 - x}{3,0}$	$\frac{x}{3,0}$	$\frac{x}{3,0}$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} = \frac{\frac{x}{3,0} \times \frac{x}{3,0}}{\frac{0,50-x}{3,0} \times \frac{0,50-x}{3,0}} = \frac{x^2}{(0,50-x)^2} = 5,04$$

$$\frac{x}{0,50-x} = \sqrt{5,04} = 2,245$$

$$x + 2,245x = 1,1225$$

$$x = \frac{1,1225}{3,245} = 0,346$$

A concentração de CO é:

$$[\text{CO}] = \frac{0,346 \text{ mol}}{3,0 \text{ L}} = 0,115 \text{ mol L}^{-1}$$

3. O Propano, C_3H_8 , é um gás comumente usado como combustível.

a) Escreva uma equação balanceada para a combustão completa do gás propano. A equação deve possuir os menores coeficientes estequiométricos inteiros.

Resposta:

A reação da combustão completa do gás propano é



b) Calcule o volume de ar a 25 °C e 1,00 atmosfera que é necessário para queimar completamente 25,0 gramas de propano. Suponha que o ar tenha 21,0% de O_2 em volume. Considere $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Resposta:

Cálculo da massa de O_2 :

$$m = \frac{(25 \text{ g C}_3\text{H}_8) \times (5 \times 32 \text{ g O}_2)}{(44 \text{ g C}_3\text{H}_8)} = 90,91 \text{ g O}_2$$

Cálculo do volume de O_2 usando a equação do gás de ideal:

$$V = \frac{mRT}{Mp} = \frac{(90,91 \text{ g}) \times (0,082 \text{ atm L K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{(32 \text{ g mol}^{-1}) \times (1 \text{ atm})} = 69,4 \text{ L O}_2$$

Cálculo para o volume de ar:

$$V = \frac{100 \times (69,4 \text{ L O}_2)}{21} = 330,5 \text{ L O}_2$$

c) A entalpia de combustão padrão do propano é $-2.219,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule a entalpia de formação padrão, ΔH_f° de propano dado que $\Delta_f H^\circ$ de $\text{H}_2\text{O}(l) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ e ΔH_f° de $\text{CO}_2(g) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Resposta:

Cálculo para o ΔH_f° de propano:

$$\Delta H_r = 4 \times \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) + 3 \times \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, g) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8, g) - 5 \times \Delta H_f^\circ(\text{O}_2, g)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8, g) = 4 \times \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) + 3 \times \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, g) - 5 \times \Delta H_f^\circ(\text{O}_2, g) - \Delta H_r$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8, g) = 4 \times (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3 \times (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) - 5 \times 0 - (-2.219,2 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta H_r = -104,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- d) Supondo que todo o calor liberado na queima de 25,0 gramas de propano seja transferido para 4,00 kg de água, calcule o aumento da temperatura da água. Considere o calor específico da água = $4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Resposta:

Usando P para propano e A para água, temos que a soma dos calores é zero:

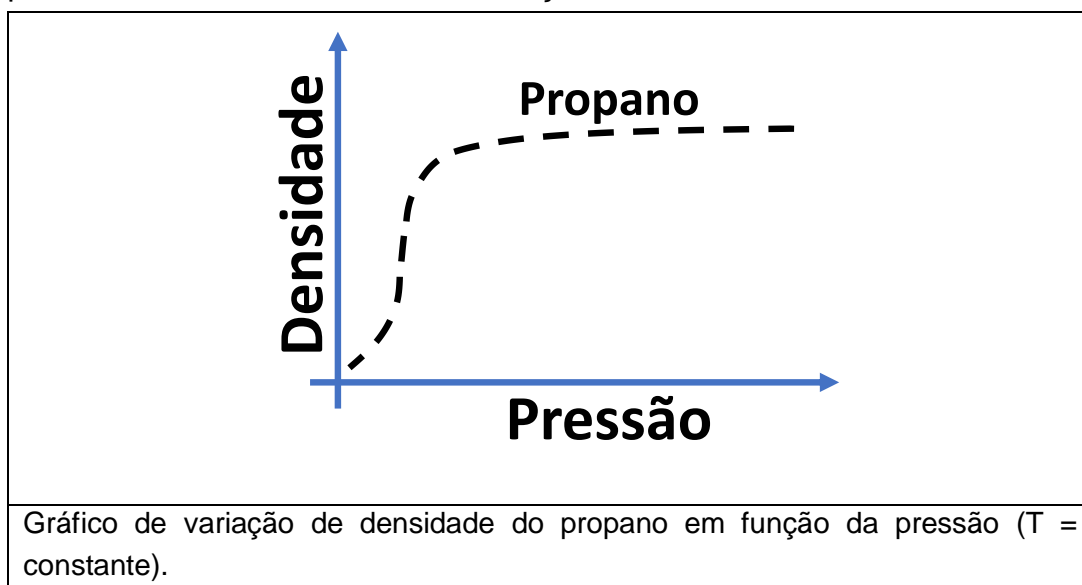
$$q_P + q_A = 0$$

$$\Delta H_f^\circ(P) \times \frac{m_P}{M_P} + m_A c_A \Delta T = 0$$

$$\Delta T = - \frac{\Delta H_f^\circ(P) \times \frac{m_P}{M_P}}{m_A c_A} = - \frac{(-104,5 \times 1000 \text{ J mol}^{-1}) \times \frac{25 \text{ g}}{44 \text{ g mol}^{-1}}}{(4000 \text{ g}) \times (4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})}$$

$$\Delta T = 3,63 \text{ K ou } ^\circ\text{C}$$

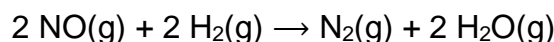
- e) Considere o gráfico a seguir, em que é possível observar a variação de densidade do propano em função da pressão para uma temperatura constante. É possível afirmar que essa substância atende a lei dos gases ideais para qualquer condição de pressão? Justifique sua resposta utilizando para isso também conceitos de interações intermoleculares.



Gabarito: Observa-se no gráfico que o propano não atende a lei dos gases para qualquer condição de pressão. Isso se deve à formação de dipolos induzidos em altos valores de pressão e à condensação do gás em um líquido, o que pode ser comprovado pela inflexão observada no gráfico (variação não linear de densidade). Ou seja, assim como acontece no botijão

de cozinha, o gás pode ser convertido a um líquido, um fluido que, obviamente, não atende a lei dos gases.

4. Experimentos foram conduzidos para estudar a velocidade da reação representada pela equação abaixo.



Concentrações iniciais e velocidades de reação são dadas na tabela abaixo.

Experimento	Concentração Inicial (mol L^{-1})		Velocidade Inicial de Formação N_2 ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
	[NO]	[H ₂]	
1	0,0060	0,0010	$1,8 \times 10^{-4}$
2	0,0060	0,0020	$3,6 \times 10^{-4}$
3	0,0010	0,0060	$0,30 \times 10^{-4}$
4	0,0020	0,0060	$1,2 \times 10^{-4}$

Considerando os dados apresentados, responda às questões a seguir.

- a) Determine a ordem para cada um dos reagentes, NO e H₂, a partir dos dados fornecidos e mostre seu raciocínio.

Resposta:

Dobrar [H₂] dobra a velocidade de reação. [H₂] deve se inserir na lei de velocidade na primeira potência. Dobrar [NO] aumenta a velocidade de reação por um fator de 4. [NO] deve se inserir na lei de velocidade para a segunda potência.

- b) Escreva a lei de velocidade global para a reação.

Resposta:

Velocidade de reação, $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$

- c) Calcule o valor da constante de velocidade, k, para a reação. Inclua a unidade de medida de k na sua resposta.

Resposta:

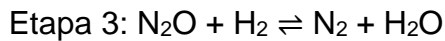
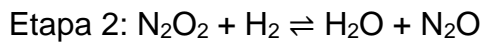
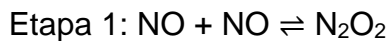
$k = 5,0 \times 10^3 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2} \text{ min}^{-1}$

- d) Para o experimento 2, calcule a concentração de NO restante quando exatamente a metade da quantidade original de H₂ foi consumido.

Resposta:

$0,0050 \text{ mol L}^{-1}$

e) A seguinte sequência de etapas elementares é um mecanismo proposto para a reação.



Com base nos dados apresentados, qual destes é o passo determinante da taxa? Mostre que o mecanismo é consistente com a lei de velocidade observada para a reação e a estequiometria global da reação.

Resposta:

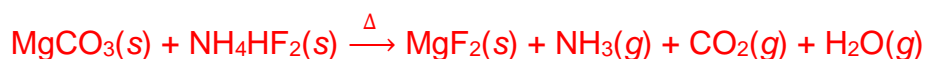
O Etapa II é a etapa determinante da velocidade. Se a Etapa I der N_2O_2 em quantidade adequada, as Etapas 1 e 2 se combinam para dar $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$. Esta reação corresponde à lei de velocidade observada.

Combine as Etapas 1 e 2 com a Etapa 3, que ocorre por suposição de forma rápida, para dar a estequiometria.

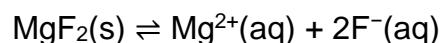
5. O fluoreto de magnésio é um sal inorgânico incolor cuja fórmula química é MgF_2 . É encontrado na natureza como o raro mineral sellaita. Uma maneira de sintetizar o MgF_2 é através da reação entre carbonato de magnésio e bifluoreto de amônio (NH_4HF_2), ambos na forma sólida, a uma temperatura entre 150 e 400 °C.

a) Escreva a equação química balanceada, com os menores coeficientes estequiométricos inteiros, para a síntese do MgF_2 (considere MgF_2 como a única substância formada que possui Flúor e indique os estados físicos dos reagentes e produtos).

Resposta:



b) O MgF_2 é uma substância pouco solúvel em água. Em uma solução saturada de MgF_2 a 18 °C, a concentração de Mg^{2+} é $1,21 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O equilíbrio é representado pela equação abaixo.



Escreva a expressão para a constante do produto de solubilidade, K_{PS} , e calcule seu valor a 18 °C.

Resposta:

A constante do produto de solubilidade para a reação é dada por:

$$K_{PS} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2$$

E como $[\text{F}^{-}] = 2[\text{Mg}^{2+}]$, temos que:

$$K_{PS} = (1,21 \times 10^{-3})(2 \times 1,21 \times 10^{-3})^2 = 7,09 \times 10^{-9}$$

- c) Calcule a concentração de equilíbrio de Mg^{2+} em 1,000 L de solução saturada de MgF_2 a 18 °C para a qual 0,100 mol de KF sólido foi adicionado. O KF se dissolve completamente. Suponha que a variação de volume seja desprezível.

Resposta:

Cálculo da concentração final de F^- :

$$[F^-]_f = \frac{n(F^-)_{ss} + n(F^-)_{ad}}{V} = \frac{2 \times 1,21 \times 10^{-3} \text{ mol} + 0,100 \text{ mol}}{1,000 \text{ L}}$$

$$[F^-]_f = 0,10242 \text{ mol L}^{-1}$$

E a concentração de Mg^{2+} no equilíbrio é:

$$[Mg^{2+}] = \frac{K_{PS}}{[F^-]_f^2} = \frac{7,09 \times 10^{-9}}{0,10242^2} = 6,76 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

- d) Preveja se um precipitado de MgF_2 se formará quando 100,0 mL de uma solução $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ solução de $Mg(NO_3)_2$ é misturada com 200,0 mL de $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ solução de NaF a 18°C. Mostre os cálculos para apoiar sua predição.

Resposta:

Determine a concentração de Mg^{2+} e F^- que estará presente no volume final. Compare o valor do produto iônico $[Mg^{2+}][F^-]^2$ com K_{PS} . Se este valor for maior que K_{PS} , ocorrerá precipitação.

Cálculo da concentração final de Mg^{2+} :

$$(0,1000 \text{ L}) \times (3,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) = (0,3000 \text{ L}) \times [Mg^{2+}]$$

$$[Mg^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Cálculo da concentração final de F^- :

$$(0,2000 \text{ L}) \times (2,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) = (0,3000 \text{ L}) \times [F^-]$$

$$[F^-] = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Cálculo do produto iônico:

$$\text{Produto iônico} = (1,00 \times 10^{-3}) \times (1,33 \times 10^{-3})^2 = 1,77 \times 10^{-9}$$

Este valor é menor que K_{PS} , então nenhuma precipitação ocorrerá.

- e) A 27 °C a concentração de Mg^{2+} em uma solução saturada de MgF_2 é $1,17 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Dessa forma, a dissolução de MgF_2 em água é um processo endotérmico ou exotérmico? Dê uma explicação para sustentar sua conclusão com base no princípio de Le Chatelier.

Resposta:

MgF_2 é menos solúvel a 27 °C do que a 18 °C. Como o calor adicionado age como um reagente adicionado, quando aparece no lado do produto, o princípio

de Le Chatelier afirma que o equilíbrio se deslocará para o lado dos reagentes para combater o estresse. Consequentemente, menos reagente se solubilizará. Esta situação é encontrada nesse caso. Portanto, a reação é exotérmica.

6. Métodos de Química Analítica são usados constantemente para a identificação, por exemplo, de amostras desconhecidas, através de uma “Marcha Analítica”, ou mesmo para quantificação de um dado analito em uma amostra. Um analista tem, em sua bancada, cinco frascos de soluções desconhecidas. Em cada um deles há uma solução aquosa de um dos seguintes sais: NaCl; BaCl₂; K₂SO₄; Na₂CO₃; AgNO₃.

a) Suponha que os frascos não possuem identificação de seu conteúdo e há a necessidade de identificá-los (ou seja, diferenciar as cinco soluções). Assim, apresente um procedimento analítico e as respectivas equações das reações químicas utilizadas para identificação de cada uma das cinco soluções presentes nos frascos.

Observações:

- i) para resolver essa questão, considere que uma solução de HCl diluída poderá ser usada como reagente;
- ii) após a identificação do conteúdo de um frasco, a solução deste poderá ser utilizada como reagente para identificar as soluções restantes;
- iii) não é possível a utilização de equipamentos eletrônicos para a identificação;
- iv) o uso de qualquer vidraria de laboratório é permitido.

Resolução sugerida: Reações conduzidas em tubo de ensaio com pequena alíquota das soluções.

1 – Testa-se todas as soluções com adição de HCl. A solução que apresentar borbulhamento de gás, é a de Na₂CO₃. Já a solução que formar precipitado branco, é a de AgNO₃.

Reações:

2 – Testa-se as três soluções restantes com a adição de Na₂CO₃. Apenas para a solução de BaCl₂ haverá formação de precipitado branco.

Reações:

3 – Testa-se as duas soluções restantes com BaCl₂. Apenas para a solução de K₂SO₄ haverá formação de precipitado branco.

Reações:

4 - A solução restante é a de NaCl. Como todas as outras já foram identificadas, não há necessidade de testá-la.

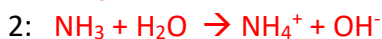
Observação importante: a marcha analítica utilizada acima é a sugerida para a resolução. Qualquer outra marcha, quimicamente viável, poderá ser considerada como correta.

b) A identificação da presença de nitrato em uma solução aquosa pode ser realizada pela redução desse íon com alumínio metálico em meio alcalino (par redox $\text{Al}/[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$). Durante a reação em um tubo de ensaio, há desprendimento de um gás e esse pode ser identificado pelo cheiro característico ou mesmo com um papel indicador de pH úmido (o gás tem propriedade de uma base fraca). Considerando essas informações, apresente as equações balanceadas das reações presentes nesse procedimento (formação do gás e comportamento desse ao atingir a água presente no papel indicador de pH).

1: _____;

2: _____.

Resposta:



b) Considerando os dados do quadro abaixo, coloque as soluções utilizadas no item (a), inclusive a de HCl, em ordem crescente de condutividade. Considere que não há saturação das soluções e que todas apresentam a mesma concentração, isto é, $0,100\text{ mol L}^{-1}$. Justifique sua resposta.

Condutividade iônica molar a diluição infinita (limite)

íon	Condutividade iônica molar limite ($\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
Cloreto	76,4
Nitrato	71,5
Carbonato	138,6
Sulfato	160,0
Sódio	50,1
Potássio	73,5
Íon hidrogênio (H^+)	349,8
Bário	127,2
Prata	61,9

Resposta:

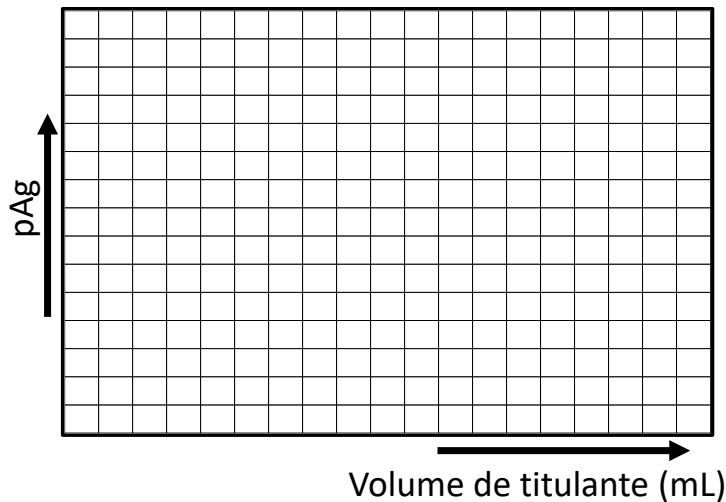
1º NaCl < 2º AgNO₃ < 3º Na₂CO₃ < 4º BaCl₂ < 5º K₂SO₄ < 6º HCl.

Justificativa: Para essa questão, deve-se avaliar o somatório das condutividades iônicas molares dos íons presentes em cada solução. Deve-se considerar também a dissociação do sal. Exemplo: para cada mol de NaCl, na dissociação há apenas um mol de Cloreto. Já para o BaCl₂, há 2 mols de Cloreto. Como todas as soluções apresentam a mesma concentração, não há necessidade de avaliação deste parâmetro.

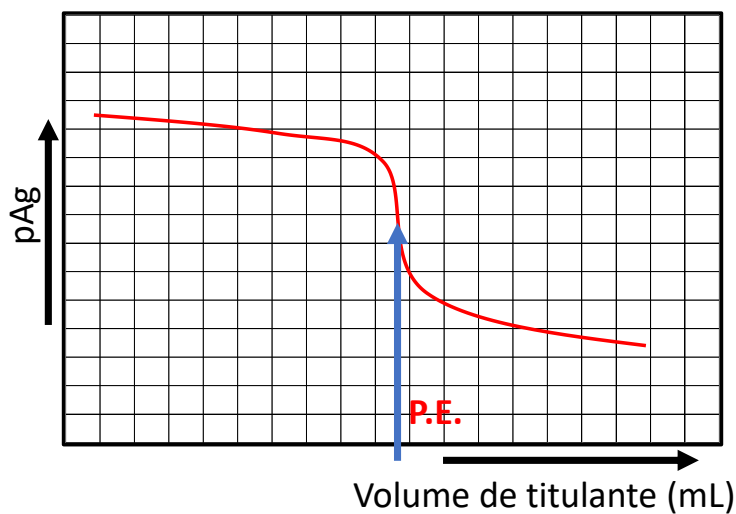
d) A determinação da concentração de uma solução contendo cloreto pode ser realizada por meio da titulação de precipitação desta com uma solução de nitrato de prata como titulante. Durante a titulação, é possível o cálculo da concentração de íons prata na solução titulada e a plotagem de uma curva muito parecida com a que rotineiramente é utilizada em titulações ácido base. Uma diferença é que, ao invés de se utilizar no eixo 'x' valores de pH, utiliza-se valores de pAg:

$$pAg = -\log [Ag^+]$$

Considerando essas informações, faça um esboço de uma curva de titulação de uma solução contendo cloreto (titulado) com solução de nitrato de prata (titulante). Utilize o gráfico abaixo para isso. Dados $K_{psAgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$



Resposta: Há aumento da concentração de Ag^+ na solução em função do volume. Antes do ponto estequiométrico, a concentração é limitada pela presença de excesso de cloreto. Após o ponto estequiométrico, a prata se apresenta em excesso.



e) O carbonato de sódio pode ser utilizado para o preparo de uma solução tampão ($pK_{a1} = 6,4$ e $pK_{a2} = 10,3$). Utilizando apenas esse sal, água e solução aquosa $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e/ou NaOH, calcule qual a massa do carbonato de sódio e o volume de solução de HCl e/ou NaOH, ambos $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, necessários para o preparo de $100,0 \text{ mL}$ de solução tampão $\text{pH} = 10,3$ contendo somatório de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de carbonato + bicarbonato (ignore o H_2CO_3). Descreva brevemente como essa solução deve ser preparada.

Resposta:

A massa molar do Na_2CO_3 é 106 g mol^{-1} . Assim, para o preparo de $100,0 \text{ mL}$ de solução $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ é necessário $1,06 \text{ g}$ do sal anidro.

Com relação ao pH do tampão, esse corresponde ao pK_{a2} do carbonato. Nesse sentido, pode-se concluir que a $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] = 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$. Sendo que metade do CO_3^{2-} deve ser convertido a HCO_3^- na solução tampão, o que corresponde a:

$$n = M \times V = 0,0500 \text{ mol L}^{-1} \times 0,100 \text{ L} = 0,00500 \text{ mol}.$$

Sabendo-se que a reação de carbonato com HCl é 1:1 e que a concentração do HCl é $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pode-se calcular o volume de ácido necessário para o preparo do tampão: $V = n / M = 0,00500 \text{ mol} / 1,00 \text{ mol L}^{-1} = 0,00500 \text{ L} = 5,00 \text{ mL}$.

Portanto, a solução deve ser preparada com a solubilização de $1,06 \text{ g}$ do sal em água destilada/purificada, transferência para um balão volumétrico de $100,0 \text{ mL}$, adição de 5 mL da solução de HCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ e o volume do balão preenchido com água destilada/purificada.