

NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO  
OLIMPÍADA BRASILEIRA QUÍMICA

2024 - Resolução  
Modalidade A

Caderno de soluções

Questão 1	E
Questão 2	A
Questão 3	B
Questão 4	A
Questão 5	C
Questão 6	A
Questão 7	E
Questão 8	C
Questão 9	A
Questão 10	C
Questão 11	E
Questão 12	C
Questão 13	B
Questão 14	B
Questão 15	A

**Modalidade A****QUESTÃO 16**

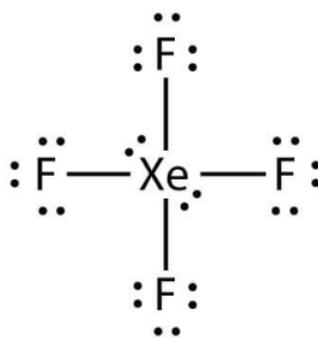
- a)  $Cu + 2NO_3^- + 4H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2NO_2 + 2H_2O$
- b) Pelos dados da questão verificamos que o cobre é o reagente limitante e por isso os cálculos devem ser feitos em relação à sua massa.  $N_{Cu} = \frac{56g}{63,55} = 0,881$  mol. Pela estequiometria da reação, vemos que o número de mols de água formado é duas vezes maior que o número de cobre reagidos, portanto, o número de mols de água formada é 1,762 mol e portanto a massa de água formada é 31,716g.
- c) o sal obtido é o nitrato de cobre,  $Cu(NO_3)_2$ . A cada 1 mol de sal nós contemos 1 mol de cobre, então, 81g de nitrato de cobre equivale à 0,431 mol de cobre. Como a pureza do sal é de 61% nós devemos levar em conta esse fator, portanto o número de mols de cobre que devemos utilizar é  $\frac{0,431}{0,61} = 0,706$ . Portanto a massa de cobre =  $0,706 \cdot 63,55 = 44,86g$ .

**QUESTÃO 17**

- a) Por ser um mecanismo, as etapas apresentadas são etapas elementares e por isso a expressão da velocidade de cada etapa é a forma que aparece na etapa, portanto, como a 2ª etapa é a etapa lenta a lei de velocidade é  $k_c \cdot [D] \cdot [B]$ .
- b) Como D é um intermediário da reação nós devemos escrever a equação de velocidade em função somente de A e B. Na 1ª etapa temos uma constante e equilíbrio  $K = \frac{k_a}{k_b}$ , então  $[D] = [A] \cdot K$ . Velocidade =  $k_c \cdot [A] \cdot K \cdot [B]$ .
- c) Como  $K = 10^3$ , então temos uma simples expressão de equilíbrio.  $10^3 = \frac{[D]}{1-[D]}$ , resolvendo essa expressão obtemos  $[D] = 0,999M$  e  $[A] = 0,001M$ .
- d) Conseguimos obter  $\Delta G^\circ$  pela sua relação com K.  $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$ , assim  $\Delta G^\circ$  (298K) =  $-17,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Como temos 2 valores da constante em duas temperaturas diferentes, podemos usar da expressão de Vant Hoff para obter o valor de  $\Delta H^\circ$ .  $\ln\left(\frac{10^3}{2 \cdot 10^4}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{298}\right)$ , resolvendo obtemos que  $\Delta H^\circ = +191,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ .  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ , resolvendo essa expressão, obtemos que  $\Delta S^\circ = 700,8 \text{ J K}^{-1}$ .
- e) Primeiro precisamos usar a equação de arrhenius para determinar  $k_c$  à 273K.  $\ln\left(\frac{10^{-8}}{X}\right) = \frac{50000}{R} \cdot \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{298}\right)$ , resolvendo obtemos que  $k_c$  (273) =  $1,575 \cdot 10^{-9}$ , portanto  $v = k_c \cdot [A] \cdot K \cdot [B] = 1,575 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

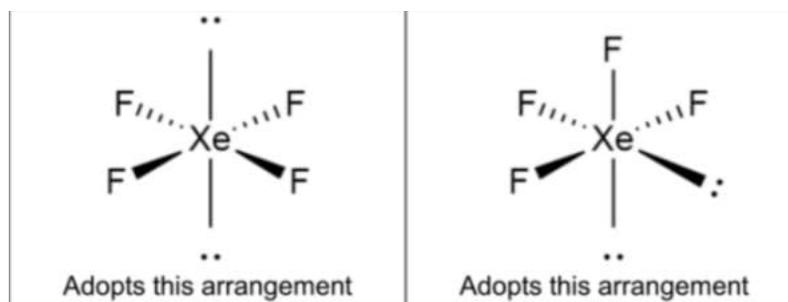
**QUESTÃO 18**

- a)  $Xe + 2F_2 \longrightarrow XeF_4$

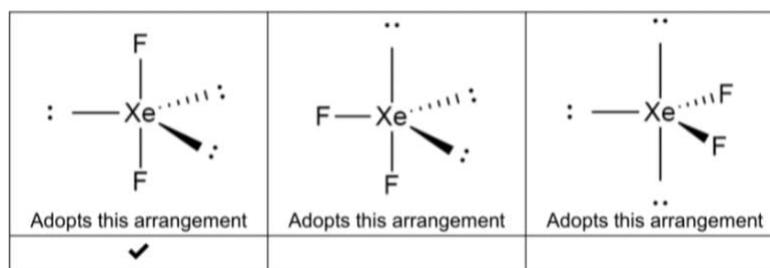


b)

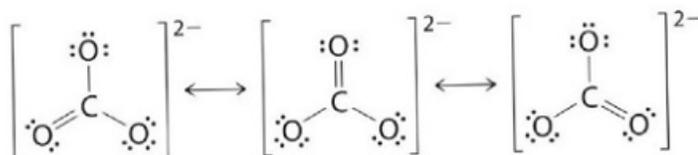
- c) As duas estruturas possíveis são com os pares de elétrons cis ou trans, devido a simetria e a menor repulsão entre elétrons da espécie trans ela é mais estável.



- d) Analogamente ao item C, temos a opção de deixar ambos os átomos de fluór de forma cis ou trans, devido à simetria e a menor repulsão entre as espécies a conformação trans do  $XeF_2$  é mais estável.



### QUESTÃO 19



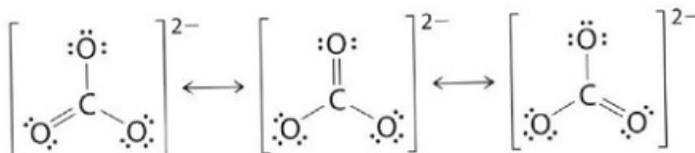
a)

$$b) N_{H_2CO_3} = 10 \cdot \frac{[NaOH] \cdot V_{tit}}{2} = 9,575 \cdot 10^{-4} \text{ mol. } C = \frac{9,575 \cdot 10^{-4} \cdot 62}{0,1} = 0,593 \text{ g/L}$$

- c) Como as constantes são pequena e  $K_1 \gg K_2$  podemos fazer somente o 1° quadro de equilíbrio para a primeira constante.  $K_1 = \frac{[H^+]^2}{0,009575 - [H]^+}$ , então pH= 4,21.

- d) No primeiro ponto de equivalência a espécie predominante é o íon bicarbonato, então  $pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = 8,35$
- e) Usamos a mesma aproximação do item c só que para a hidrólise básica do íon carbonato.  
 $\frac{K_w}{K_2} = \frac{[OH^-]^2}{\frac{0,009575 \cdot 0,01}{0,01 + 0,01917} - [OH^-]}$ , então  $pH = 10,85$ .

### QUESTÃO 19

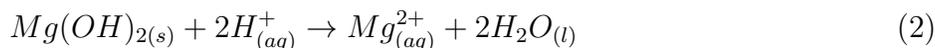
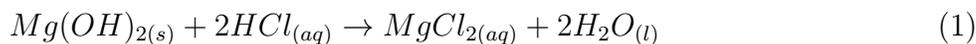


a)

- b)  $N_{H_2CO_3} = 10 \cdot \frac{[NaOH] \cdot V_{tit}}{2} = 9,575 \cdot 10^{-4} \text{ mol. } C = \frac{9,575 \cdot 10^{-4} \cdot 62}{0,1} = 0,593 \text{ g/L}$
- c) Como as constantes são pequena e  $K_1 \gg K_2$  podemos fazer somente o 1° quadro de equilíbrio para a primeira constante.  $K_1 = \frac{[H^+]^2}{0,009575 - [H^+]}$ , então  $pH = 4,21$ .
- d) No primeiro ponto de equivalência a espécie predominante é o íon bicarbonato, então  $pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = 8,35$
- e) Usamos a mesma aproximação do item c só que para a hidrólise básica do íon carbonato.  
 $\frac{K_w}{K_2} = \frac{[OH^-]^2}{\frac{0,009575 \cdot 0,01}{0,01 + 0,01917} - [OH^-]}$ , então  $pH = 10,85$ .

### QUESTÃO 20

Abaixo são mostradas as referidas equações: 1 e 2 sendo as equações completa e iônica, respectivamente, do hidróxido completamente dissolvido, enquanto a 3 é a relação estequiométrica das espécies envolvidas; 4 e 5 sendo as equações completa e iônica, respectivamente, do excesso de ácido titulado, enquanto a 6 é a relação estequiométrica das espécies envolvidas.



**Concentração** da solução de  $NaOH$  padronizada.

A concentração da solução padronizada de  $NaOH$  poderia ser calculada através de uma análise estequiométrica do sistema em questão, no qual o  $NaOH$  de concentração a ser padronizada

titulou a solução de biftalato de potássio, cuja concentração era conhecida — uma retrotitulação de padronização. Por ter sido realizada em duplicata a pesagem, devemos observar as duas relações estequiométricas presentes, que estão descritas nas análises 7 e 8 dimensionais abaixo.

$$28,85mL \cdot \frac{x mol_{NaOH}}{1000mL} \cdot \frac{1 mol_{Bift}}{1 mol_{NaOH}} \cdot \frac{204,99g_{Bift}}{1 mol_{Bift}} = 0,516 \rightarrow x = 0,0876 \frac{mol_{NaOH}}{L} \quad (7)$$

$$28,80mL \cdot \frac{x mol_{NaOH}}{1000mL} \cdot \frac{1 mol_{Bift}}{1 mol_{NaOH}} \cdot \frac{204,99g_{Bift}}{1 mol_{Bift}} = 0,515 \rightarrow x = 0,0876 \frac{mol_{NaOH}}{L} \quad (8)$$

Com o demonstrado, podemos observar que a concentração da solução padronizada de  $NaOH$  é de  $0,0876M$ .

**Concentração** da solução de  $HCl$  padronizada.

Por conta das medições terem sido tomadas através de uma duplicata, a primeira etapa é encontrar a média dos valores de volume obtidos na titulação, o que é mostrado na relação 10 a seguir.

$$\bar{V} = \frac{28,90mL + 29,10mL}{2} = 29,00mL \quad (9)$$

É importante notar que a média foi realizada no item anterior apenas após a estequiometria, o que é em decorrência do fato de que ambas as massas eram diferentes no caso anterior.

Continuando, o seguinte pode ser encontrado na análise estequiométrica 11, na qual a concentração da solução de  $HCl$  é encontrada como  $0,1016M$ .

$$29mL_{NaOH} \cdot \frac{0,0876 mol_{NaOH}}{1000mL} \cdot \frac{1 mol_{HCl}}{1 mol_{NaOH}} \cdot \frac{1L}{25 \cdot 10^{-3}} = 0,1016 \frac{mol_{HCl}}{L} \quad (10)$$

**Quantidade**, em mols, de  $HCl$  adicionado ao leite de magnésia.

$$25mL \cdot \frac{0,1016 mol_{HCl}}{1000mL} = 2,54 \cdot 10^{-3} mol_{HCl} \quad (11)$$

**Quantidade**, em mols, de ácido consumido na reação com o hidróxido de magnésio. Para calcular a quantidade em mols de ácido consumido, podemos verificar a diferença entre a quantidade adicionada (12) e a quantidade que fora necessária para a reação posterior com o  $NaOH$ . Dito isto, é possível analisar o seguinte:

$$18,75mL_{NaOH} \cdot \frac{0,0876 mol_{NaOH}}{1000mL_{NaOH}} \cdot \frac{1 mol_{HCl}}{1 mol_{NaOH}} = 1,6425 \cdot 10^{-3} mol_{HCl} \quad (12)$$

$$18,45mL_{NaOH} \cdot \frac{0,0876 mol_{NaOH}}{1000mL_{NaOH}} \cdot \frac{1 mol_{HCl}}{1 mol_{NaOH}} = 1,6162 \cdot 10^{-3} mol_{HCl} \quad (13)$$

Considerando a titulação com  $NaOH$  em duplicata, portanto, a quantidade de  $HCl$  deve ser vista de forma a contemplar as duas amostras.

Com tal observação, é possível notar como a quantidade de  $HCl$  que reagiu com o hidróxido de magnésio é descrita através da equação a seguir, utilizando valores das equações 12 e 13 com a 11:

$$n_{HCl} = 2,54 \cdot 10^{-3} - 1,6425 \cdot 10^{-3} = 8,975 \cdot 10^{-4} mol_{HCl} \quad (14)$$

$$n_{HCl} = 2,54 \cdot 10^{-3} - 1,6162 \cdot 10^{-3} = 9,238 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{HCl} \quad (15)$$

**Quantidade**, em mols, de  $Mg(OH)_2$  na amostra. Considerando que a reação entre o ácido e o hidróxido de magnésio segue uma proporção de 1:2 (assim como demonstrado em 3), pode-se observar que a quantidade de  $Mg(OH)_2$  é a seguinte:

$$n_{Mg(OH)_2} = 9,238 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol}_{Mg(OH)_2}}{2 \text{ mol}_{HCl}} = 4,619 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{Mg(OH)_2} \quad (16)$$

$$n_{Mg(OH)_2} = 8,975 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol}_{Mg(OH)_2}}{2 \text{ mol}_{HCl}} = 4,487 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{Mg(OH)_2} \quad (17)$$

## **EQUIPE RESPONSÁVEL PELA PROVA**

- Artur Galiza (Coordenador e escritor).
- Raphael Diniz (escritor).
- Fernando Garcia (escritor).
- João Guilherme Camilo (escritor).
- Luiz Viegas (escritor).
- Manuela Issi Bastos (escritora).