

Olimpíada Brasileira de Química 2015 - Modalidade A

Guilherme L. De Biase

29 de agosto de 2015

APRESENTAÇÃO

LUZ, CIÊNCIA E VIDA

“Luz, ciência e vida” é o tema da 12ª Semana Nacional de Ciência e Tecnologia – SNCT 2015 e baseia-se na decisão da Assembleia Geral das Nações Unidas, que proclamou 2015 como o Ano Internacional da Luz, com o objetivo de celebrar a luz como matéria da ciência e do desenvolvimento tecnológico.

Em termos tecnológicos, as lâmpadas de LED que consomem menos energia, a grande quantidade de dados transmitidos em alta velocidade via cabos de fibra óptica e a obtenção de energia solar são alguns exemplos de como a luz está ligada de forma visceral à vida na Terra e ao caminho da humanidade.

A comodidade gerada por todo desenvolvimento científico e tecnológico concede ao cotidiano, de grande parte da sociedade, energia elétrica, água tratada, transportes, alimentos, além de diversos produtos úteis ao homem, como plásticos, vidros, papel e tintas, que são resultados de processos e transformações químicas.

Dessa forma, o desafio do ensino de química está em harmonizar o desenvolvimento tecnológico e a conservação do meio ambiente, fazendo com que os futuros consumidores, empresários e cientistas tenham uma nova forma de pensar sobre este modo de vida.

Além disso, socializar o conhecimento da ciência Química, a fim de desmistificá-la como vilã nos principais impactos das atividades humanas, e promover o aperfeiçoamento das indústrias químicas, de forma a assegurar a sustentabilidade ambiental, econômica e social de seus processos e produtos, bem como contribuir para a permanente melhoria da qualidade de vida da sociedade.

A Comissão.

Parte A – Questões de múltipla escolha

1. Quando pequenas quantidades de certas substâncias são aquecidas, através de uma técnica chamada *‘teste da chama’*, elas emitem luz, visível ou não. Por exemplo, o cloreto de sódio, quando aquecido, emite uma luz amarela, característica do sódio. Outros sais apresentam as mesmas características quando aquecidos, porém, com cores distintas. Por exemplo, o cloreto de cálcio apresenta coloração vermelha; o cloreto de potássio, violeta; o cloreto de bário, verde.

Devido ao fato de cada um dos átomos de metais citados emitir radiação em comprimento de onda característico (luz de cor específica), o teste de chama pode, então, ser utilizado para a identificação destes elementos, teste este baseado na Teoria Atômica. Para o teste de chama acima descrito é correto afirmar que:

- a) As cores são explicadas porque existe diferença de energia entre níveis eletrônicos e, ao aquecer as substâncias, ocorre excitação eletrônica. O elétron, ao retornar à sua órbita original, emite energia na forma de luz visível.
- b) As cores que surgem no aquecimento são devidas a transições eletrônicas. Quando os elétrons são excitados, eles saltam de suas órbitas originais, liberando energia na forma de luz visível.
- c) As cores observadas estão de acordo com a Teoria Atômica de Rutherford, cientista que estudou as órbitas eletrônicas.
- d) As diferentes cores observadas devem-se ao número de nêutrons no núcleo de cada átomo, conforme estudos de Niels Bohr.
- e) Somente os elementos dos subgrupos 1 e 2 apresentam essas propriedades, que foram previstas pelo químico russo D. Mendeleiev.
2. *As reações químicas são o coração da química. Compreender a ocorrência e os mecanismos das reações químicas permite ainda o entendimento de muitos processos que ocorrem em nossas vidas, como o metabolismo, a ação de medicamentos, o cozimento de alimentos, entre tantos outros exemplos* (Rosa, M. I. F. P. S.; Schnetzler, R. P. *O Conceito de Transformação Química. Química Nova na Escola*, n. 8, 1998). Ao aplicar reações químicas para quatro metais distintos (A, B, C e D) foram obtidos os seguintes resultados:
- I. Apenas B e C reagem com $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para produzir H_2 no estado gasoso.
 - II. Quando o metal B é adicionado a soluções que contêm os íons dos outros metais, são formados A, C e D metálicos.
 - III. A reage com $\text{HNO}_3 \text{ } 6 \text{ mol L}^{-1}$, mas D não reage.

Com base nas informações acima, disponha os metais em ordem crescente como agentes redutores:

- a) $\text{D} < \text{A} < \text{C} < \text{B}$
- b) $\text{D} < \text{C} < \text{A} < \text{B}$
- c) $\text{B} < \text{A} < \text{D} < \text{C}$
- d) $\text{A} < \text{D} < \text{B} < \text{C}$
- e) $\text{B} < \text{A} < \text{C} < \text{D}$
3. *As substâncias de valência mista são aquelas que contêm íons em mais de um estado de oxidação formal, em uma mesma unidade molecular, que lhes atribuem propriedades supramoleculares originais com aplicabilidade em diversas áreas: conversão de energia, novos materiais, catálise e eletrônica molecular, entre outros. O caráter de valência mista é, na verdade, responsável pela coloração de vários minerais bem conhecidos* (Rocha, R. C.; Toma, H. E. *Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 624-638, 2002). O elemento ferro forma um sulfeto com a fórmula aproximada Fe_7S_8 (mineral pirrotita). Suponha que o estado de oxidação do enxofre é -2 e que os átomos de ferro, ambos existem, se encontram nos estados de oxidação +2 e +3. Qual é a proporção de Fe^{2+} para Fe^{3+} na substância?
- a) 1,00
- b) 1,33
- c) 0,75

d) 0,40

e) 2,50

4. *As transformações químicas são representadas por equações químicas em que as substâncias que sofrem transformação - os reagentes - são escritas no lado esquerdo e as substâncias formadas - os produtos - aparecem no lado direito. As equações químicas devem ser balanceadas de acordo com as leis ponderais, principalmente na lei da conservação das massas e na lei das proporções fixas (ou definidas), nas quais o número de átomos de cada tipo de elemento tem de ser igual nos reagentes e nos produtos, bem como as quantidades de cargas. Quando a equação abaixo é equilibrada corretamente com os menores coeficientes de números inteiros, qual é a soma dos coeficientes dos reagentes e dos produtos, respectivamente?*



a) 48 e 11

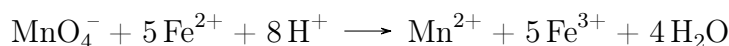
b) 48 e 10

c) 50 e 10

d) 50 e 11

e) 49 e 11

5. *As titulações estão entre os procedimentos analíticos mais exatos. Em uma titulação, o analito reage com um reagente padronizado (o titulante) em uma reação de estequiometria conhecida, em que a quantidade de titulante é variada até que a equivalência química seja atingida, sendo esta equivalência verificada pela mudança de cor de um indicador ou pela mudança na resposta de um instrumento. A quantidade do reagente padronizado necessária para atingir a equivalência química é relacionada com a quantidade de analito (Skoog, D. A. *Fundamentos de Química Analítica*, 8ª ed., Thomson, 2010, 1026 p.). Para exemplificar, foram titulados 25,0 mL de uma solução que contém íons de Fe^{2+} e de Fe^{3+} com 23,0 mL de KMnO_4 0,0200 mol L^{-1} (em ácido sulfúrico diluído). Como resultado, todos os íons de Fe^{2+} foram oxidados para íons Fe^{3+} . Em seguida, uma nova alíquota de 25,0 mL da solução foi tratada com Zn metálico para converter todos os íons de Fe^{3+} em íons de Fe^{2+} . Finalmente, a solução que contém apenas os íons de Fe^{2+} consumiu 40,0 mL do mesmo titulante (solução de KMnO_4) para a oxidação para Fe^{3+} . Calcule as concentrações molares de Fe^{2+} e de Fe^{3+} na solução original. A equação iônica simplificada é:*



a) 0,0680 e 0,0920

b) 0,0920 e 0,0680

c) 0,0680 e 0,0460

d) 0,0920 e 0,0340

e) 0,0460 e 0,0340

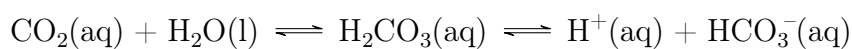
6. O calor específico pode ser definido como a quantidade de calor que um grama de determinado material deve ganhar ou perder para que sua temperatura varie em um grau Celsius. O calor específico dos metais é baixo quando comparado a materiais como argila ou pedra, todos usados na fabricação de painéis. Isso significa que, considerando painéis de mesma massa, é necessário fornecer menos calor para o metal do que para a argila para

fazer com que ele atinja a temperatura de cozimento (Mortimer, E. F.; Amaral, L. O. F. *Calor e temperatura no ensino da termoquímica. Química Nova na Escola*, n. 7, 1998). Nesse contexto, e para efeito de comparação, são dados abaixo os calores específicos de três metais:

Metal	Calor específico ($\text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
Fe	0,470
Pb	0,130
Zn	0,388

Se 1,00 g de cada metal é aquecido a $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ e se adiciona 10,00 g de H_2O a $25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$, qual será a ordem das temperaturas das misturas finais a partir do menor para o maior?

- a) $\text{Fe} < \text{Zn} < \text{Pb}$
 - b) $\text{Pb} < \text{Zn} < \text{Fe}$
 - c) $\text{Zn} < \text{Fe} < \text{Pb}$
 - d) $\text{Fe} < \text{Pb} < \text{Zn}$
 - e) $\text{Pb} < \text{Fe} < \text{Zn}$
7. O sangue humano é um líquido ligeiramente básico, tamponado por processos metabólicos que mantêm o pH entre 7,35-7,45. Para controlar o pH do sangue, o corpo usa inicialmente o sistema ácido carbônico/bicarbonato, conforme mostrado abaixo:



Se o pH sobe acima da faixa normal, a condição é chamada de alcalose, cujo valor limite de sobrevivência por tempo reduzido é 7,8. Quando o pH do sangue está abaixo da faixa normal, a condição é chamada de acidose e o valor limite de sobrevivência por tempo reduzido é 7,0. Sobre esse sistema-tampão são feitas as seguintes afirmações:

- i) Respirando mais rápido e profundamente aumentamos a quantidade de CO_2 exalado e, assim, a concentração de ácido carbônico no sangue decresce, favorecendo a alcalose.
- ii) A inalação excessiva de fumaça aumenta a concentração de CO_2 no sangue, favorecendo a acidose.
- iii) O aumento da concentração dos íons bicarbonato no sangue provoca um aumento de pH, favorecendo a alcalose.
- iv) A liberação excessiva de ácido láctico durante a realização de exercícios físicos pesados provoca aumento da concentração hidrogeniônica no sangue, favorecendo a acidose.

Estão corretas:

- a) Todas as alternativas
- b) Somente I, II e III
- c) Somente II, III e IV
- d) Somente II e III
- e) Somente I e IV

8. O equilíbrio entre uma substância sólida e seus íons hidratados em solução fornece um exemplo de equilíbrio heterogêneo. A extensão do equilíbrio na qual a reação de dissolução ocorre é expressa pela ordem de grandeza de sua constante de equilíbrio, conhecida como produto de solubilidade (K_{ps}). Considerando-se o conhecimento de algumas regras gerais de precipitação e os equilíbrios de solubilidade, ao misturar 15,0 mL de nitrato de chumbo(II) 0,0040 mol L⁻¹ com 15,0 mL de cloreto de sódio 0,0040 mol L⁻¹, resultará:

$$K_{ps}(\text{PbCl}_2) = 1,7 \times 10^{-5}$$

Dado:

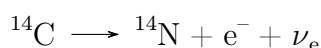
- Um sólido PbCl₂ irá precipitar e íons Pb²⁺ em excesso permanecerão em solução.
 - Um sólido PbCl₂ irá precipitar e íons Cl⁻ em excesso permanecerão em solução.
 - Um sólido PbCl₂ irá precipitar completamente em meio aquoso.
 - Um sólido PbCl₂ irá precipitar e íons Na⁺ e NO₃⁻ em excesso permanecerão em solução.
 - A mistura resultará em solução límpida, sem precipitado.
9. O dispositivo experimental usado para produzir eletricidade a partir de uma reação espontânea é denominado célula galvânica ou célula voltaica, em homenagem aos cientistas italianos Luigi Galvani e Alessandro Volta, que construíram os primeiros protótipos do dispositivo. O potencial da célula esquematizada abaixo é de 0,109 V, sob condições padrão. Que alteração nesta célula poderia causar um aumento na diferença de potencial entre os eletrodos? (1 mol L⁻¹ de Ni²⁺ e 1 mol L⁻¹ de Pb²⁺).



- Adicionar mais solução de Pb²⁺ 1 mol L⁻¹ à semicélula do chumbo.
 - Usar eletrodo de Ni com maior massa.
 - Adicionar 50 mL de solução 1 mol L⁻¹ de NaCl para precipitar PbCl₂.
 - Diluir com H₂O a solução de Ni²⁺.
 - Usar eletrodo de Pb com maior massa.
10. A química nuclear, em pouco tempo de história, é polêmica e controversa, mas inegável em sua importância no cotidiano. Como a meia-vida de qualquer nuclídeo é constante, ela pode servir como relógio nuclear para determinar as idades de diferentes materiais. O ¹⁴C, por exemplo, é usado para determinar a idade de materiais orgânicos (Figura 1). O procedimento é baseado na formação de ¹⁴C por captura de nêutrons na atmosfera superior:



Essa reação fornece uma fonte de ¹⁴C pequena, mas razoavelmente constante. O ¹⁴C é radioativo, sofrendo decaimento β com meia-vida de 5 715 anos:



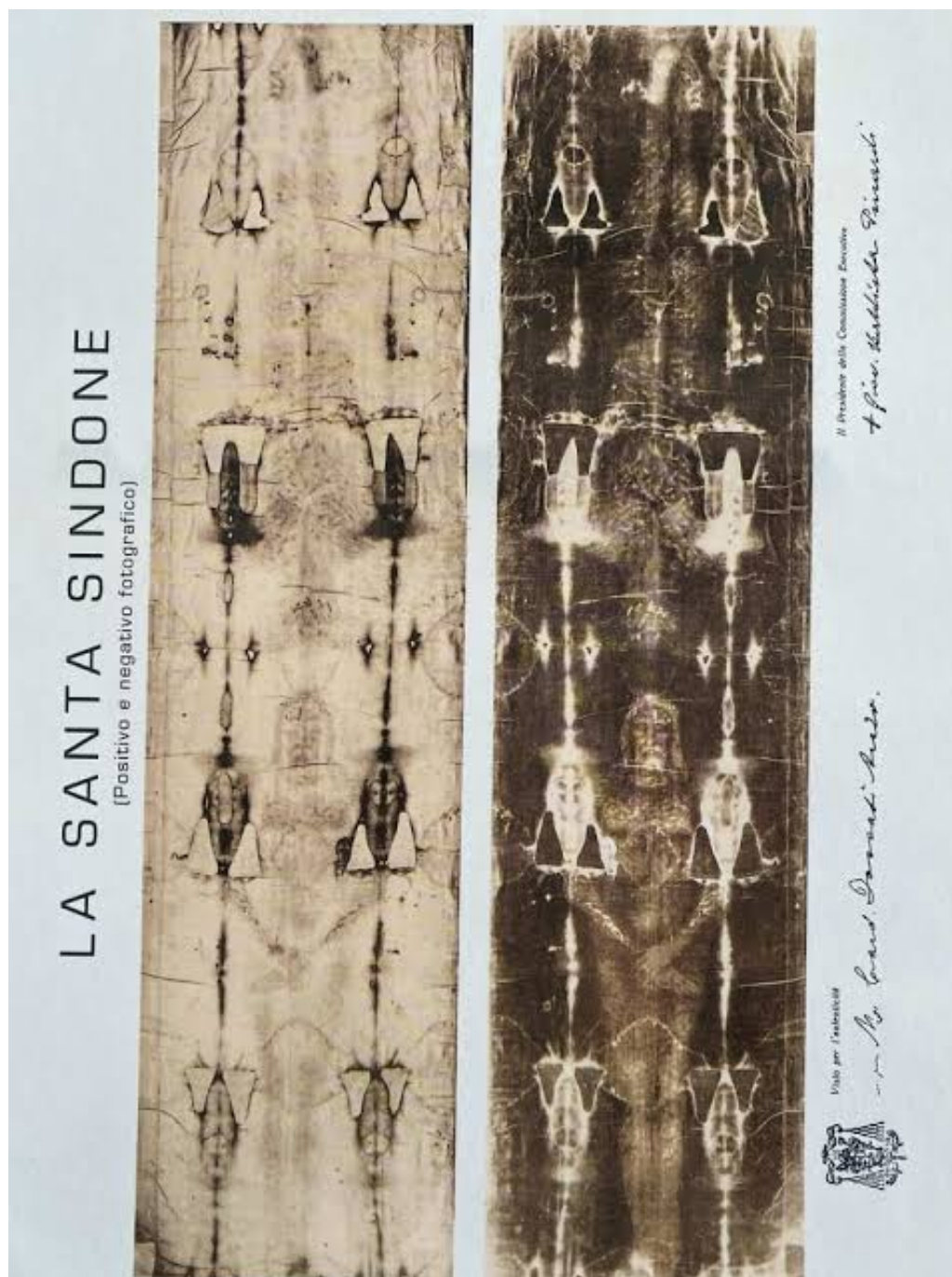


Figura 1: O manto de Turim, declarado como sendo a mortalha de Jesus Cristo, foi datado com ^{14}C entre 1260 e 1390 D.C

Todas as seguintes sentenças abaixo são verdadeiras para o método de datação por ^{14}C , EX-CETO:

- a) A proporção $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ é a mesma em organismos vivos terrestres e na atmosfera.
- b) O ^{14}C sofre β -decaimento para produzir ^{14}N .
- c) O teor de ^{14}C de um organismo é mantido constante durante sua vida e inicia decréscimo depois de sua morte.

- d) A datação por carbono é igualmente útil para amostras que têm milhões de anos e para amostras que têm cerca de 10 000 anos.
- e) A proporção $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ pode ser usada para datar uma amostra de organismo morto.

Parte B - Questões analítico-expositivas (Nível A)

1. **Água de reservatório e teor de cloretos.** A água de um reservatório de 500 m^3 foi analisada quanto ao teor de cloreto, considerando-se o padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria Nº 2.914/2011 da ANVISA/MS, de limite máximo de 250 mg L^{-1} para este parâmetro. Dessa forma, durante a titulação, uma amostra de $100,0\text{ mL}$ de água consumiu $11,5\text{ mL}$ de solução de AgNO_3 $0,1\text{ mol L}^{-1}$, somente para reagir com os íons cloretos. Sabendo que esse reservatório deverá receber mais 400 m^3 de água, com teor de cloretos de 105 mg L^{-1} , responda:
- (a) Qual a massa de cloreto na amostra titulada?
 - (b) Qual a concentração inicial de cloretos no tanque?
 - (c) Ao final da adição de água no reservatório, o teor de cloretos irá atender à legislação vigente?
 - (d) A fim de manter o teor de cloretos dentro do valor máximo permitido pela portaria, qual o volume de água livre de cloretos que poderia ser adicionada ao reservatório?
 - (e) Qual a massa de sal de cozinha, em quilogramas, que poderia ser produzida com a massa de cloreto presente no reservatório após o recebimento dos 400 m^3 de água que contém 105 mg L^{-1} ?
2. **Lâmpada incandescente e fotossíntese.** As lâmpadas incandescentes ou de filamento transformam energia elétrica em energia luminosa e térmica, mas progressivamente estão sendo substituídas por outras de menor consumo, pois perdem em calor a maior parte da energia que consomem, já que transformam em iluminação apenas 5% desta. Essas lâmpadas utilizam um filamento de tungstênio que, quando percorrido por uma corrente elétrica, torna-se incandescente, produzindo luz. Uma lâmpada de 60 W , submetida a uma diferença de potencial de 220 V , é ligada quatro horas diariamente durante um mês em um cômodo onde há uma pequena planta. Essa planta consegue aproveitar cerca de 10% da energia luminosa que a atinge para a realização da fotossíntese. A partir do exposto, responda:

Dados:

- Entalpia de formação do dióxido de carbono: -94 kcal mol^{-1}
- Entalpia de formação da água: -58 kcal mol^{-1}
- Entalpia de formação da glicose: $-242\text{ kcal mol}^{-1}$
- $1\text{ cal} \approx 4\text{ J}$
- $e = 1,6 \times 10^{-19}\text{ C}$

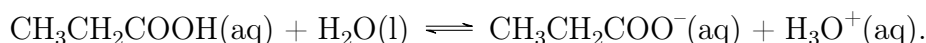
- (a) Qual a energia absorvida pela planta nesse período?
- (b) Qual o número de mols de O_2 gerado?
- (c) Quantos litros, aproximadamente, de O_2 são gerados, sendo que a sala tem uma temperatura média de $104\text{ }^\circ\text{F}$ e pressão de 1 atm ?

- (d) Sabendo que um adulto consome em média 3 L de O_2 por minuto, quantas plantas, iguais a essa e recebendo energia nas mesmas proporções, seriam necessárias para suprir esse consumo no período de 30 dias?
- (e) Quantos elétrons atravessaram a lâmpada nesse período?

3. **Ácido láctico e derivados.** O ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$, recebeu esse nome porque está presente no leite azedo de gosto desagradável como um produto de ação bacteriana. É também responsável pela irritabilidade nos músculos depois de exercício vigoroso. A partir do exposto, responda:

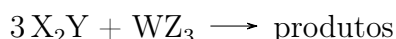
Dados: $pK_a(\text{ácido láctico}) = 3,85$, $pK_a(\text{ácido propiônico}) = 4,89$, $K_a(Cu^{2+}) = 1,0 \times 10^{-8}$.

- (a) A composição do leite comercial para consumo humano pode ser, eventualmente, adulterada pela adição de hidróxido de sódio para reduzir a acidez causada pelo ácido láctico formado pela ação de microrganismos. Considere uma concentração de $1,8 \text{ g L}^{-1}$ de ácido láctico em um lote de 500 L de leite. Qual o volume necessário para neutralizar completamente todo o ácido contido nesse lote, sabendo que a concentração do NaOH é $0,5 \text{ mol L}^{-1}$?
- (b) Compare $pK_a(\text{ácido láctico}) = 3,85$ com $pK_a(\text{ácido propiônico}) = 4,89$ e explique a diferença.
- (c) Calcule a concentração de íon lactato em uma solução de $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido láctico.
- (d) Quando o lactato de sódio, $CH_3CH(OH)COONa$, é misturado com uma solução de cobre(II), obtém-se um sal sólido de lactato de cobre(II) como um hidrato: $(CH_3CH(OH)COO)_2Cu \cdot xH_2O$. A análise elementar do sólido indica que ele contém 22,9% de Cu e 26,0% de C, em massa. Qual é o valor de x para esse hidrato?
- (e) Uma solução de lactato de cobre(II) será ácida, básica ou neutra? Justifique usando $K_a(Cu^{2+}) = 1,0 \times 10^{-8}$.
4. **Ácido propanoico.** O ácido propanoico, CH_3CH_2COOH , é um ácido carboxílico que reage com a água de acordo com:



A 25°C , o pH de 50,0 mL de CH_3CH_2COOH $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ é 2,79.

- (a) Identifique o par ácido-base conjugado de Brønsted-Lowry na reação. Rotule claramente qual é o ácido e qual é a base.
- (b) Determine o valor de K_a para o ácido a 25°C .
5. **Cinética química (reação genérica).** Para a reação genérica a 298 K:



Foram obtidos os seguintes dados cinéticos:

Experimento	$[X_2Y]_0$ (mol L^{-1})	$[WZ_3]_0$ (mol L^{-1})	Velocidade ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
I	1,72	2,44	0,68
II	3,44	2,44	5,44
III	1,72	0,10	$2,8 \times 10^{-2}$
IV	2,91	1,33	?

- (a) Em relação a cada reagente, determine a ordem da reação. Determine também a ordem global.
- (b) A partir das informações da tabela, escreva a lei da velocidade para a reação.
- (c) Determine o valor da constante de velocidade k .
- (d) Calcule a velocidade de reação para o Experimento IV.
- (e) Se um catalisador faz a velocidade aumentar em um fator de 100 a 298 K, o que acontece com a energia de ativação? Justifique.

6. **Medicina Nuclear.** Medicina Nuclear é a especialidade que utiliza pequenas quantidades de substâncias radioativas ou "traçadores" para diagnosticar ou tratar certas doenças. Traçadores são substâncias atraídas para órgãos específicos (ossos, por exemplo). Quando introduzidos no corpo, eles marcam certas moléculas com isótopos radioativos, que emitem radiação nuclear (comprimento de onda de 0,01 a 1 nm, raios gama). A detecção de fótons gama com uma câmara gama forma imagens que informam sobre o estado funcional dos órgãos. Entre os radioisótopos mais usados estão:

- ^{99m}Tc (tecnécio-99m), usado em cintilografia do miocárdio;
- ^{123}I e ^{131}I , usados no diagnóstico da tireoide.

Responda aos itens a seguir:

- (a) Entre os isótopos mencionados, ^{131}I emite partícula β^- , os demais emitem apenas γ . Escreva as equações de decaimento adequadas para cada um.
- (b) A atividade de uma amostra radioativa é a taxa de desintegração por unidade de tempo. No S.I., sua unidade é o becquerel (Bq), igual a uma desintegração por segundo. Qual é a atividade de uma amostra com $2,0 \times 10^{20}$ átomos de ^{99}Tc , sabendo que $\lambda = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$?
- (c) As meias-vidas dos isótopos de iodo são: $^{123}\text{I} = 13 \text{ h}$ e $^{131}\text{I} = 8 \text{ d}$. Qual é o isótopo mais instável? Explique comparando as constantes de decaimento (atividades) para amostras com o mesmo número de átomos. (Dado: $\ln 2 = 0,693$.)