

Olimpíada Brasileira de Química – 2022OBQ 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 uma 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 o 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 Na_2S 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 (SO_2) e sulfúrico (SO_3) 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 à 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 ($\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OH}$) ($1,20 \times 10^{-4} \text{ N s m}^{-2}$), quando comparado ao 1,2,3-propanotriol ($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$) ($1,49 \text{ N s m}^{-2}$), 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

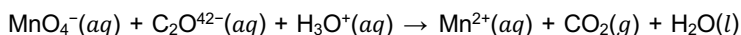
6. O processo industrial desenvolvido por Ernest Solvay no século dezenove, conhecido como processo Solvay, é considerado uma rota importante para a produção de carbonato de sódio. Sendo um processo de bastante complexidade, suas vantagens podem ser listadas a seguir:

- 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

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



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

8. Qual é o produto de solubilidade molar para $\text{V}_3(\text{PO}_4)_5$ em termos de K_{ps} ?

- a) $S = (K_{ps}/125)^{1/8}$
- b) $S = (K_{ps})^{1/8}$
- c) $S = (K_{ps}/15)^{1/8}$
- d) $S = (K_{ps}/1108)^{1/8}$
- e) $S = (K_{ps}/84375)^{1/8}$

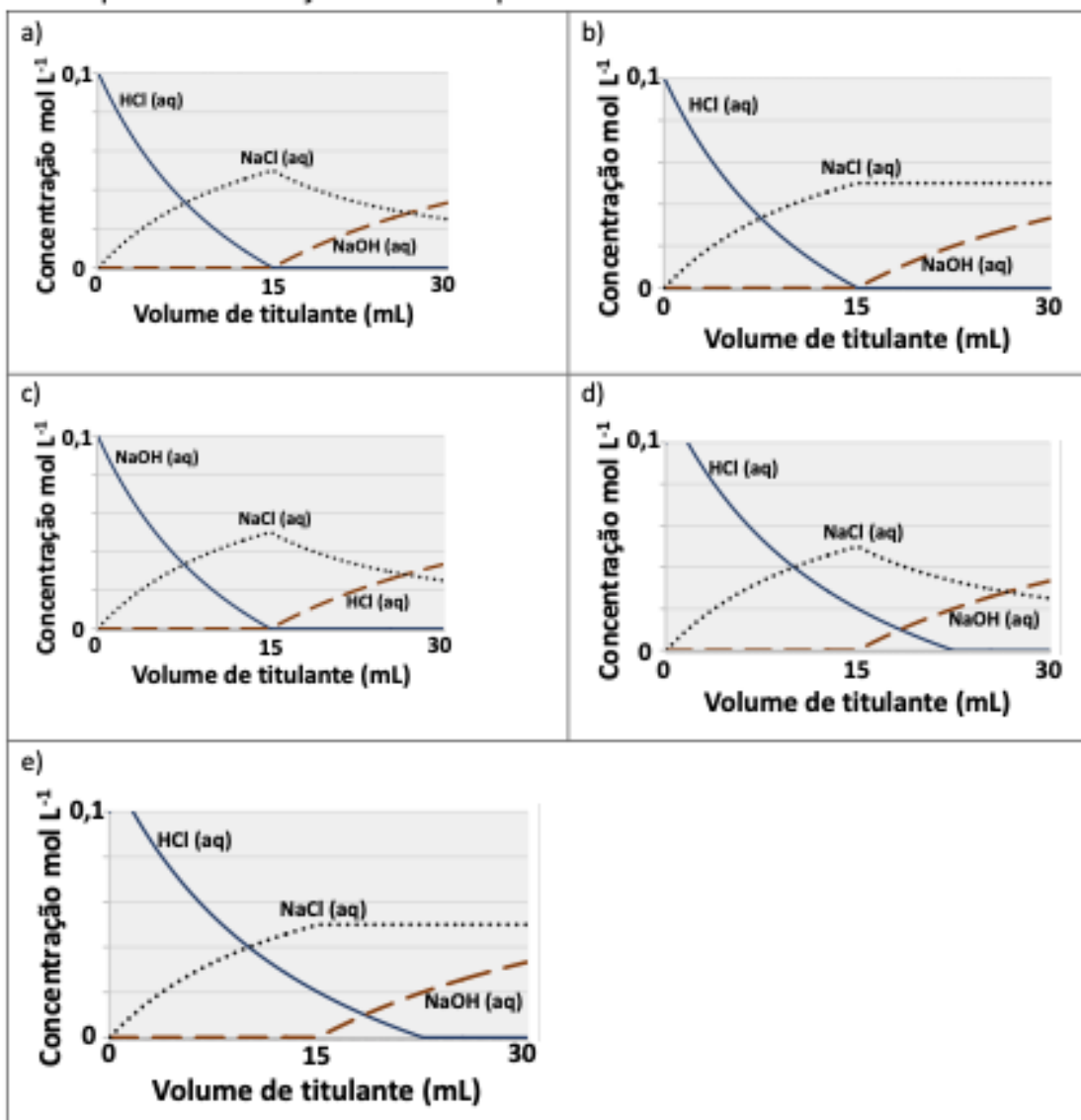
9. A energia de ligação está envolvida na quebra ou na formação de uma ou mais ligações entre átomos de uma molécula. A reação representada pela equação $\text{CH}_4(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(g) + \text{HCl}(g)$ tem $\Delta H = -104$ kJ. Considere os dados da tabela a seguir.

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

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 mol L⁻¹ como titulado e NaOH 0,1 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.



Olimpíada Brasileira de Química – 2022OBQ 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 dos elementos **E e F** são ácidos. O óxido de **D** é quase neutro. Com base nas informações acima, responda às seguintes perguntas.

- A quais grupos e período da Tabela Periódica pertencem os elementos listados no enunciado?
- Qual seria a natureza predominante da ligação química na substância formada pela combinação dos elementos **B e F**? Justifique a sua resposta.
- Quais dos elementos são classificados como metais?
- Qual elemento forma mais comumente uma substância elementar que é mais provável de ser encontrada no estado gasoso à temperatura ambiente?
- 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**.

2. Quando $\text{H}_2(\text{g})$ é misturado com $\text{CO}_2(\text{g})$ a 2.000 K, o equilíbrio é alcançado de acordo com a equação abaixo.



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

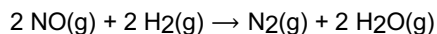
$$\begin{aligned} [\text{H}_2] &= 0,20 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{CO}_2] &= 0,30 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{H}_2\text{O}] &= [\text{CO}] = 0,55 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

- Qual é a fração em quantidade de substância de $\text{CO}(\text{g})$ na mistura em equilíbrio?
- Usando as concentrações de equilíbrio dadas acima, calcule o valor de K_C , a constante de equilíbrio para a reação.
- Determine K_p , em termos de K_C e K_X para este sistema.
Considere: $K_p = K_C(RT)^{\Delta n}$ e $K_p = K_X(p_T)^{\Delta n}$
- 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.
- 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.

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

- Escreva uma equação balanceada para a combustão completa do gás propano. A equação deve possuir os menores coeficientes estequiométricos inteiros.
- 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 $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
- 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 ΔH_f° de $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ e ΔH_f° de $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 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 = $4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
- 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.

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

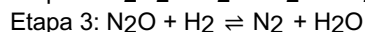
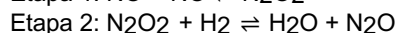
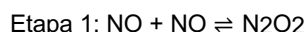


Concentrações iniciais e velocidades de reação são dadas na tabela abaixo.

Experimento	Concentração Inicial (mol L ⁻¹) Formação		Velocidade Inicial de
	[NO]	[H ₂]	N ₂ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)
1	0,0060	0,0010	1,8 × 10 ⁻⁴
2	0,0060	0,0020	3,6 × 10 ⁻⁴
3	0,0010	0,0060	0,30 × 10 ⁻⁴
4	0,0020	0,0060	1,2 × 10 ⁻⁴

Considerando os dados apresentados, responda às questões a seguir.

- Determine a ordem para cada um dos reagentes, NO e H₂, a partir dos dados fornecidos e mostre seu raciocínio.
- Escreva a lei de velocidade global para a reação.
- Calcule o valor da constante de velocidade, k, para a reação. Inclua a unidade de medida de k na sua resposta.
- Para o experimento 2, calcule a concentração de NO restante quando exatamente a metade da quantidade original de H₂ foi consumido.
- A seguinte sequência de etapas elementares é um mecanismo proposto para a reação.

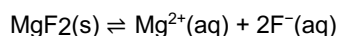


Com base nos dados apresentados, qual destes é o passo determinante da taxa? Mostre que o mecanismo é consistente com a lei de velocidade observada para a reação e a estequiometria global da reação.

5. O fluoreto de magnésio é um sal inorgânico incolor cuja fórmula química é MgF₂. É encontrado na natureza como o raro mineral sellaíta. Uma maneira de sintetizar o MgF₂ é através da reação entre carbonato de magnésio e bifluoreto de amônio (NH₄HF₂), 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 MgF₂ (considere MgF₂ como a única substância formada que possui Flúor e indique os estados físicos dos reagentes e produtos).

b) O MgF₂ é uma substância pouco solúvel em água. Em uma solução saturada de MgF₂ a 18 °C, a concentração de Mg²⁺ é 1,21 × 10⁻³ 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.

c) Calcule a concentração de equilíbrio de Mg²⁺ em 1,000 L de solução saturada de MgF₂ 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.

d) Preveja se um precipitado de MgF₂ se formará quando 100,0 mL de uma solução 3,00 × 10⁻³ mol L⁻¹ solução de Mg(NO₃)₂ é misturada com 200,0 mL de 2,00 × 10⁻³ mol L⁻¹ solução de NaF a 18 °C. Mostre os cálculos para apoiar sua predição.

e) A 27 °C a concentração de Mg²⁺ em uma solução saturada de MgF₂ é 1,17 × 10⁻³ mol L⁻¹. Dessa forma, a dissolução de MgF₂ em água é um processo endotérmico ou exotérmico? Dê uma explicação para sustentar sua conclusão com base no princípio de Le Chatelier.

6. Métodos de Química Analítica são usados constantemente para a identificação, porexemplo, 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 umasolução 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:

- para resolver essa questão, considere que uma solução de HCl diluída poderá ser usada como reagente;
 - após a identificação do conteúdo de um frasco, a solução deste poderá ser utilizada como reagente para identificar as soluções restantes;
 - não é possível a utilização de equipamentos eletrônicos para a identificação;
 - o uso de qualquer vidraria de laboratório é permitido.
- 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 $Al/[Al(OH)_4]^-$). 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).
- c) 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 mol L⁻¹.

1. Justifique sua resposta.

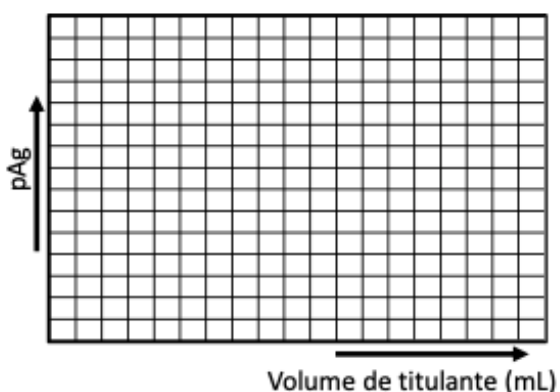
Condutividade iônica molar a diluição infinita (limite)

íon	Condutividade iônica molar limite (S cm ² 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

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 comotitulante. 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 $K_{ps}AgCl = 1,8 \times 10^{-10}$



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 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 mol L⁻¹, necessários para o preparo de 100,0 mL de solução tampão pH = 10,3 contendo somatório de 0,100 mol L⁻¹ de carbonato + bicarbonato (ignore o H₂CO₃). Descreva brevemente como essa solução deve ser preparada.

