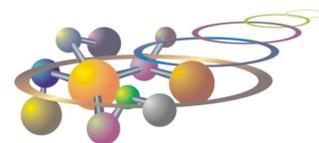


Olimpíada Brasileira de Química - 2012  
MODALIDADE A ( 1º e 2º anos )



**PARTE A - QUESTÕES MÚLTIPLA ESCOLHA**

**Texto para as questões 1, 2 e 3**

Certo óxido foi dissolvido em água dando origem a uma solução incolor. Borbulhou-se gás carbônico através da solução sendo observada a formação de precipitado branco. A mistura foi levada a uma centrífuga e separou-se o sólido do filtrado. Ao sólido foi acrescentado 5,0 mL de uma solução de ácido clorídrico 10% (m/v). Observou-se a liberação de gás e, ao final do processo, o sólido foi inteiramente consumido.

**QUESTÃO 1**

Dentre os elementos abaixo, o único que forma um óxido com as características descritas no experimento é o

a) alumínio.    b) bário.    c) enxofre.    d) fósforo.    e) potássio.

**QUESTÃO 2**

A fórmula química do gás liberado ao acrescentar ácido clorídrico ao sólido é

- a) H<sub>2</sub>            b) Cl<sub>2</sub>            c) O<sub>2</sub>            d) CO<sub>2</sub>            e) H<sub>2</sub>O

**QUESTÃO 3**

A quantidade de matéria, em mol, de ácido clorídrico adicionada foi de

- a)  $1,4 \times 10^{-2}$ .    b)  $4,2 \times 10^{-2}$ .    c)  $1,8 \times 10^{-1}$ .    d)  $2,7 \times 10^{-1}$ .    e)  $5,0 \times 10^{-1}$ .

**QUESTÃO 4**

A queima de 1,6163 g uma substância líquida formada apenas por C, H e O em um laboratório de Química formou 1,895 g de H<sub>2</sub>O e 3,089 g de CO<sub>2</sub>. Com base nas informações, podemos concluir que a fórmula empírica da substância queimada é:

- a) CH<sub>4</sub>O            b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>            c) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>            d) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O            e) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O

**QUESTÃO 5**

O Cloreto de Hidrogênio, HCl(g), é um gás incolor, irritante, corrosivo e altamente tóxico à temperatura ambiente. Suponha que o Cloreto de Hidrogênio seja um gás ideal, qual o tipo de interação ocorreria entre as moléculas de Cloreto de Hidrogênio?

- a) Dipolo- Dipolo  
b) Dipolo- Induzido  
c) Ligação de Hidrogênio  
d) Forças de London  
e) Nenhuma das alternativas

**QUESTÃO 6**

Um acidente em um laboratório provocou a intoxicação de um grupo de pessoas por inalação de um gás. Um analista coletou uma amostra desse gás e a introduziu em um recipiente inelástico de 1 dm<sup>3</sup>, à temperatura de 27 °C. A amostra de gás contida no recipiente pesou 1,14 g e a pressão medida no recipiente foi de 1 atm. Assim, pode-se afirmar que este gás é:

- a) CO            b) C<sub>2</sub> H<sub>2</sub>            c) H<sub>2</sub>S            d) NO            e) NO<sub>2</sub>

Dados: R = 0,082 atm.l.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.

### QUESTÃO 7

Na reação de Landolt, uma solução de iodato de potássio é adicionada a uma solução acidificada de bissulfito de sódio contendo amido. Um dos produtos gerados continua a reagir com o bissulfito. Quando este é totalmente consumido, forma-se um íon. Por fim, um complexo azul será formado com o amido e a espécie iônica. Sobre este íon, assinale a alternativa que indica a hibridização do átomo central e a sua geometria molecular.

- a)  $sp$ ; linear.
- b)  $sp^2$ ; angular.
- c)  $sp^3d$ ; bipirâmide trigonal.
- d)  $sp^3d$ ; linear.
- e)  $sp^2$ ; linear.

### QUESTÃO 8

Um metal **M** é dissolvido em ácido clorídrico concentrado e observa-se a liberação de um gás **A**. À solução obtida foi adicionada tioacetamida formando um precipitado amarelo. A solução foi centrifugada e o sobrenadante separado. Ao sobrenadante foi adicionada uma solução de nitrato de prata e percebeu-se a precipitação de um sólido **B** branco. As espécies **M**, **A** e **B** são, respectivamente:

- a) Cu, gás hidrogênio e cloreto de prata.
- b) Cd, gás oxigênio e clorato de prata.
- c) Co, gás hidrogênio e cloreto de prata.
- d) Cd, gás hidrogênio e cloreto de prata.
- e) Cu, gás oxigênio de cloreto de prata.

### QUESTÃO 9

Um estudante, a pedido de seu professor, precisa preparar 400 mL de uma solução de amônia 5 mol/L. No rótulo do frasco de amônia, lacrado, que utilizará para preparar sua solução, o estudante observou as seguintes informações:

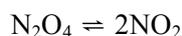
- Concentração (m/m): 29,0%
- Densidade:  $0,9 \text{ g.cm}^{-3}$
- Massa molar:  $17,02 \text{ g.mol}^{-1}$

A partir dessas informações, deduz-se que o volume de solução concentrada, medida pelo estudante, para preparar a solução solicitada pelo professor foi de:

- a) 86,00 mL
- b) 94,15 mL
- c) 112,03 mL
- d) 130,42 mL
- e) 145,31 mL

### QUESTÃO 10

A decomposição do  $N_2O_4$  em  $NO_2$  é dada pela seguinte reação:



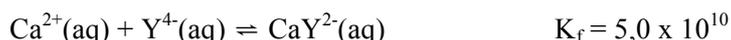
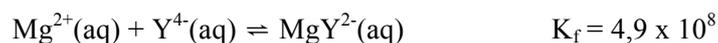
Coloca-se  $n$  mols de  $N_2O_4$  em um recipiente de pressão  $p$  e temperatura  $T$  e espera-se o equilíbrio ser atingido. Sabendo que o grau de decomposição é  $\alpha$ , a constante de equilíbrio  $K_c$  pode ser expressa como:

- a)  $K_c = \frac{2\alpha}{pRT(n-\alpha)^2}$
- b)  $K_c = \frac{4p\alpha^2}{RT(n^2-\alpha^2)}$
- c)  $K_c = \frac{\alpha}{4pRT(n^2+\alpha^2)}$
- d)  $K_c = \frac{4p\alpha}{[(RT)(n+\alpha)]^2}$
- e)  $K_c = \frac{4\alpha pRT}{(n^2-\alpha^2)}$

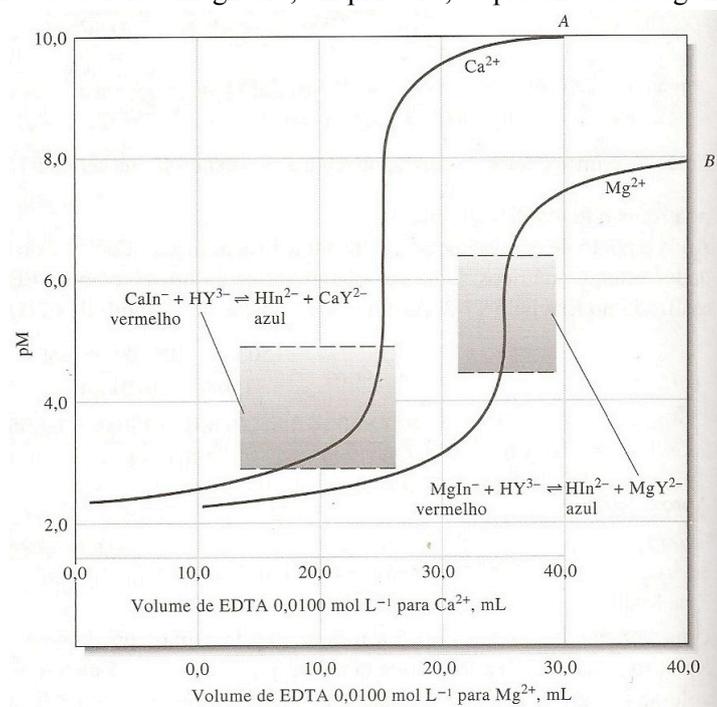
## PARTE B - QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

### QUESTÃO 11

Em química analítica, é possível determinar satisfatoriamente a concentração de metais em solução usando agentes complexantes. O agente quelante mais utilizado é o EDTA, visto que ele reage com os cátions metálicos em uma proporção bem definida de 1:1. O EDTA é um ácido poliprótico com quatro prótons ionizáveis, cuja estrutura pode ser simplificada pela fórmula  $H_4Y$ . Titulações com EDTA são feitas comumente em soluções tamponadas de  $pH = 10$ , para que não haja competição entre os íons metálicos e os íons  $H^+$ , garantindo a formação de um complexo estável. Uma das grandes utilidades do uso de EDTA é para a determinação de cálcio e magnésio. As reações de complexação e suas respectivas constantes de equilíbrio são apresentadas abaixo.



No processo de titulação é utilizado o indicador negro de Ericromo T ( $H_3In$  em sua forma protonada), que forma complexos de cor vermelho-vinho com os metais em solução. Em  $pH = 10$ , quando deslocado pelo EDTA, o indicador encontra-se na forma  $HIn^{2-}$  de cor azul. Logo, o final da titulação é tido quando a solução assume uma coloração azul indicando o excesso do indicador livre. O gráfico para a titulação complexométrica de cálcio e magnésio, em  $pH = 10$ , é apresentado a seguir.



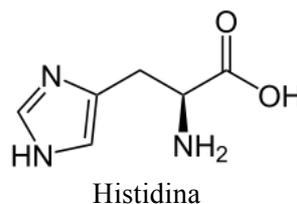
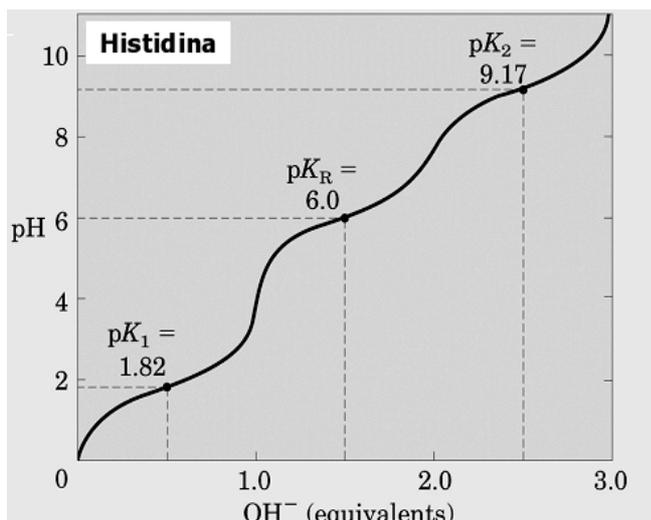
Para se determinar a concentração de uma solução de  $Ca^{2+}$ , foi preparada uma solução de EDTA dissolvendo  $Na_2H_2Y \cdot H_2O$  em água e completando o volume do balão até 250 mL. Como a concentração de EDTA era desconhecida, foi usada uma solução de  $Mg^{2+}$  de concentração 0,0050 M para padronização. O volume gasto na padronização de 25,0 mL da solução de EDTA foi de 18,5 mL da solução de  $Mg^{2+}$ . Antes de iniciar a titulação da solução cálcio, 50,0 mL dessa solução foram misturados com 50,0 mL da solução de magnésio utilizada na padronização do EDTA. A nova solução foi diluída em balão volumétrica até o volume de 500 mL. Uma alíquota de 50 mL foi então tamponada em  $pH = 10$  e titulada com a solução de EDTA gastando 9,7 mL para que a solução ficasse azul.

I) Explique analiticamente o porquê da adição de magnésio à solução de cálcio antes da titulação.

II) Calcule a concentração de  $Ca^{2+}$  da solução inicial. Expresse o resultado em  $mol.L^{-1}$  e em ppm.

### QUESTÃO 12 - Equilíbrio ácido-base.

O gráfico abaixo representa o progresso da titulação do aminoácido histidina com equivalentes de NaOH.



I) Apresente todos os equilíbrios de ionização relevantes para a histidina, indicando para cada um deles o pK relacionado. Indique, também, as zonas de maior capacidade tamponante para este aminoácido.

II) Para reproduzir o meio intracelular em laboratórios de bioquímica, tampões de fosfato são utilizados. Considerando que o pH intracelular seja igual a 7,4 e que a solução utilizada para o preparo do tampão tenha  $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , calcule o volume de HCl  $6,00 \text{ mol.L}^{-1}$  que deve ser adicionado a 500 mL dessa solução, para obtenção da solução desejada.

Dados:  $\text{pK}_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,15$        $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,1$        $\text{pK}_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 12,4$

### QUESTÃO 13

Uma fábrica que produz cal ( CaO ) necessita reduzir o custo de produção para se manter no mercado com preço competitivo para o produto. A direção da fábrica solicitou ao departamento técnico o estudo da viabilidade de reduzir a temperatura do forno de calcinação de Carbonato de Cálcio dos atuais 1500K para 800K.

I) Considerando apenas o efeito termodinâmico, pergunta-se: O departamento técnico pode aceitar a nova temperatura de calcinação?

II) Em caso afirmativo, o departamento técnico pode fornecer outra temperatura de operação que proporcione maior economia?

III) Em caso negativo, qual é a temperatura mais econômica para se operar o forno de calcinação?

Dados a 25°C

Substância	$\Delta S / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CaCO}_{3(s)}$	92,9	- 1 206,9
$\text{CaO}_{(s)}$	39,8	-635,1
$\text{CO}_{2(g)}$	213,6	-393,5

OBS: desconsidere a variação das propriedades com a temperatura

### QUESTÃO 14

Uma grande diferença entre os elementos do segundo período para os demais é a falta de capacidade de formar um grande número de ligações químicas. São observados moléculas ou íons como o  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{SF}_6$ , mas nenhum análogo é observado para carbono, nitrogênio ou oxigênio.

I) Utilizando de conceitos da Teoria da Ligação de Valência, explique por que os elementos silício, fósforo e enxofre podem fazer um maior número de ligações que o máximo possível para carbono, nitrogênio ou oxigênio.

Além do  $\text{SF}_6$ , o enxofre forma uma vasta série de compostos com o flúor:  $\text{S}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SOF}_4$  e o  $\text{S}_2\text{F}_{10}$ .

II) Existem dois compostos com fórmula química  $\text{S}_2\text{F}_2$ , um dos exemplos de isomeria mais simples da química inorgânica. Escreva a estrutura de Lewis para os dois isômeros.

As moléculas  $\text{SF}_4$  e  $\text{SOF}_4$  possuem igual número pares de elétrons ao redor do átomo central, para esses pares está prevista uma geometria de bipirâmide trigonal.

III) Represente espacialmente o arranjo bipirâmide de base trigonal e identifique as posições axiais (*ax*) e equatoriais (*eq*) em sua representação. Defina os ângulos teóricos formados entre as posições equatoriais e entre uma axial e uma equatorial.

IV) O  $\text{SOF}_4$  tem, obviamente, uma ligação diferente das demais. Represente essa molécula considerando o seu arranjo espacial e explique a sua escolha para a posição dessa ligação.

V) Entre as moléculas  $\text{SF}_4$  e  $\text{XeF}_4$ , qual apresentará o menor ângulo entre as ligações? Justifique sua resposta.

### QUESTÃO 15

A amônia, nas condições ambientes, é um composto gasoso, usado como matéria-prima para diversas substâncias, por exemplo, na fabricação de fertilizantes agrícolas, explosivos para fins militares, gás de refrigeração, etc.

É preparada através de síntese direta com gás hidrogênio (processo Haber-Bosch).

Na fabricação de fertilizantes e de explosivos, usa-se um sal, obtido a partir da sua reação com ácido nítrico.

Com relação à amônia:

I) Qual a sua geometria molecular?

II) Escreva a equação de ionização que ocorre, quando é dissolvida em água, citando o nome comercial da solução obtida.

III) Ao entrar em contato com gás clorídrico, produz um determinado sal. Qual a cor que a solução aquosa desse sal desenvolverá, na presença de fenolftaleína? Explique.

IV) Escreva as reações de síntese da amônia e da formação de seu sal, conforme texto acima.

### QUESTÃO 16

Em uma estação padrão de tratamento de água para consumo humano, a água, após sua captação de um rio ou represa, passa pela seguinte sequência de processos:

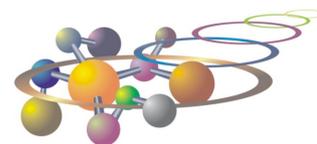
1. Adição de sulfato de alumínio para reagir com a alcalinidade da água e agregar as impurezas dissolvidas e em suspensão na água.
2. Processo de agitação lenta (mistura lenta) da água para aumentar o tamanho das partículas formadas no processo anterior.
3. Processo de separação por sedimentação das partículas formadas nos processos anteriores ficando a água superficial límpida.
4. Processo destinado a remover partículas em suspensão em meio filtrante constituído de areia.
5. Processo no qual é utilizado cloro para matar os microorganismos patogênicos.
6. Processo em que é adicionado ácido fluorsilícico.
7. Adição de uma suspensão de cal hidratada para eliminar a acidez da água.

I) Identifique cada um desses processos

II) Escreva a fórmula do ácido fluorsilícico (ácido hexafluorossilícico)

III) Segundo norma do Ministério da Saúde, o valor máximo permitido de fluoreto em água para consumo humano é de 1,5 mg/L. Considerando que o ácido fluossilícico, adicionado à água, é utilizado na forma de uma solução aquosa a 23%, com densidade igual a 1,19 g/mL, e que todo o flúor presente é disponibilizado na forma de fluoreto, calcule o volume máximo dessa solução que pode ser adicionado a cada  $\text{m}^3$  de água para consumo humano.

Olimpíada Brasileira de Química - 2012  
MODALIDADE B ( 3º ano )



**PARTE A - QUESTÕES MÚLTIPLA ESCOLHA**

**QUESTÃO 1**

A queima de 1,6163 g uma substância líquida formada apenas por C, H e O em um laboratório de Química formou 1,895 g de H<sub>2</sub>O e 3,089 g de CO<sub>2</sub>. Com base nas informações, podemos concluir que a fórmula empírica da substância queimada é:

- a) CH<sub>4</sub>O      b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>      c) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>      d) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O      e) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O

**QUESTÃO 2**

O Cloreto de Hidrogênio, HCl(g), é um gás incolor, irritante, corrosivo e altamente tóxico à temperatura ambiente. Suponha que o Cloreto de Hidrogênio seja um gás ideal, qual o tipo de interação ocorreria entre as moléculas de Cloreto de Hidrogênio?

- a) Dipolo- Dipolo  
b) Dipolo- Induzido  
c) Ligação de Hidrogênio  
d) Forças de London  
e) Nenhuma das alternativas

**QUESTÃO 3**

Na reação de Landolt, uma solução de iodato de potássio é adicionada a uma solução acidificada de bissulfito de sódio contendo amido. Um dos produtos gerados continua a reagir com o bissulfito. Quando este é totalmente consumido, forma-se um íon. Por fim, um complexo azul será formado com o amido e a espécie iônica. Sobre este íon, assinale a alternativa que indica a hibridização do átomo central e a sua geometria molecular.

- a) sp; linear.  
b) sp<sup>2</sup>; angular.  
c) sp<sup>3</sup>d; bipirâmide trigonal.  
d) sp<sup>3</sup>d; linear.  
e) sp<sup>2</sup>; linear.

**QUESTÃO 4**

Um metal **M** é dissolvido em ácido clorídrico concentrado e observa-se a liberação de um gás **A**. À solução obtida foi adicionada tioacetamida formando um precipitado amarelo. A solução foi centrifugada e o sobrenadante separado. Ao sobrenadante foi adicionada uma solução de nitrato de prata e percebeu-se a precipitação de um sólido **B** branco. As espécies **M**, **A** e **B** são, respectivamente:

- a) Cu, gás hidrogênio e cloreto de prata.  
b) Cd, gás oxigênio e clorato de prata.  
c) Co, gás hidrogênio e cloreto de prata.  
d) Cd, gás hidrogênio e cloreto de prata.  
e) Cu, gás oxigênio de cloreto de prata.

### QUESTÃO 5

1) Um estudante, a pedido de seu professor, precisa preparar 400 mL de uma solução de amônia 5 mol/L. Ao olhar frasco lacrado de amônia que utilizará para produzir sua solução, o estudante observou as seguintes informações:

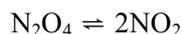
- Concentração (m/m): 29,0%
- Densidade: 0,9 g.cm<sup>-3</sup>
- Massa molar: 17,02 g.mol<sup>-1</sup>

A partir das informações, o volume de solução concentrada medida pelo estudante para preparar a solução solicitada pelo professor foi de:

- a) 86,00 mL    b) 94,15 mL    c) 112,03 mL    d) 130,46 mL    e) 145,31 mL

### QUESTÃO 6

A decomposição do N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em NO<sub>2</sub> é dada pela seguinte reação:



Coloca-se n mols de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em um recipiente de pressão p e temperatura T e espera-se o equilíbrio ser atingido. Sabendo que o grau de decomposição é  $\alpha$ , a constante de equilíbrio K<sub>c</sub> pode ser expressa como:

- a)  $K_c = \frac{2\alpha}{pRT(n-\alpha)^2}$
- b)  $K_c = \frac{4p\alpha^2}{RT(n^2-\alpha^2)}$
- c)  $K_c = \frac{\alpha}{4pRT(n^2+\alpha^2)}$
- d)  $K_c = \frac{4p\alpha}{[(RT)(n+\alpha)]^2}$
- e)  $K_c = \frac{4\alpha pRT}{(n^2-\alpha^2)}$

### QUESTÃO 7

O actínio <sup>228</sup><sub>88</sub>Ac possui um tempo de meia-vida igual a 6,13 horas bem próximo ao tecnécio-99m considerado um radioisótopo ideal para o uso de diagnóstico para a determinação de doenças. Sua equação de decaimento é a seguinte: <sup>228</sup><sub>88</sub>Ac → <sup>0</sup><sub>-1</sub>β + <sup>228</sup><sub>90</sub>Th. Com relação a essas informações e aos fenômenos radioativos, são feitas as afirmações a seguir:

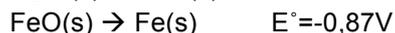
- I) o tempo necessário para que uma massa de m<sub>0</sub> de actínio se reduza para 3/8 de sua massa inicial (m<sub>0</sub>) são cinco horas e quarenta e sete segundos. Considere log 2 = 0,301 e log 3 = 0,477.
- II) além das desintegrações radioativas envolvendo partículas e radiação eletromagnética, foi observado outro fenômeno nuclear denominado de captura eletrônica. Este fenômeno consiste na captura de um elétron extranuclear. O elétron capturado reage com um próton formando um nêutron. Assim, a carga do isótopo diminui em uma unidade e a massa aumenta em uma unidade, já que o nêutron tem massa;
- III) são necessárias a emissão de oito partículas alfa e 3 partículas beta para que o decaimento do actínio promova o aparecimento do isótopo de platina;
- IV) a primeira lei de Soddy aborda que ao emitir uma partícula alfa o isótopo radioativo irá desintegrar um nêutron para que haja a perda de quatro unidades de massa e duas unidades de carga do isótopo;
- V) diferentemente das partículas alfa e beta a radiação gama é de natureza eletromagnética e seu poder de penetração é alto de modo a ser nocivo para o ser humano;
- VI) ao emitir radiação gama o <sup>228</sup><sub>88</sub>Ac se desintegra em outro elemento diferente.

Dessas afirmações, são corretas:

- a) I, IV e VI;    b) III e VI;    c) I e V;    d) II e V;    e) I, III e IV;

### QUESTÃO 8

Abaixo são apresentados os potenciais padrão para as reduções dos seguintes óxidos metálicos:



O potencial de uma pilha pode ser relacionado com potencial padrão das semi-reações pela Equação de Nerst:

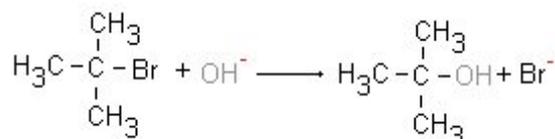
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Com base nos dados, a única opção correta é:

- A reação depende do pH.
- Dissolvendo FeO em excesso de ácido nítrico concentrado e basificando a solução, posteriormente, obtêm-se Fe(OH)<sub>2</sub>.
- Sabendo que NiO possui a mesma estrutura cristalina que NaCl, pode-se afirmar que o número de coordenação do Ni é 8.
- O óxido de Ni(III) é uma espécie diamagnética.
- A adição de alumínio metálico ao sistema forma uma pilha de potencial E = 2,06V. E°(Al<sup>3+</sup>/Al<sup>0</sup>) = -1,66V.

### QUESTÃO 9

Um mecanismo de reação bastante estudado em química orgânica é a substituição nucleofílica de 1ª ordem (SN<sub>1</sub>). Esse é um mecanismo de reação que envolve a formação de carbocátions na etapa determinante da reação. Esse tipo de reação é caracterizado como SN<sub>1</sub> porque a etapa de formação do carbocátion, que determina a velocidade da reação, é unimolecular, pois, só envolve uma espécie em sua formação. Dada a reação abaixo, responda:



- A lei de velocidades para esse o consumo do brometo de terc-butila é dado por  $V = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}][\text{OH}]$ .
- Como a formação do carbocátion é a etapa determinante da reação, pode-se afirmar que  $V = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+][\text{OH}]$ .
- A velocidade de reação é dada por  $V = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$ . Correta, pois, como a etapa determinante só depende da formação do carbocátion, a velocidade da reação que é determinada na etapa lenta depende apenas da concentração do brometo de terc-butila.
- Um gráfico da concentração de brometo de terc-butila em função da velocidade é uma reta com coeficiente angular igual  $k[\text{OH}]$ .
- O oxigênio na molécula de álcool terc-butílico tem hibridização sp pois faz apenas duas ligações, uma com o carbono e outra com o hidrogênio.

### QUESTÃO 10

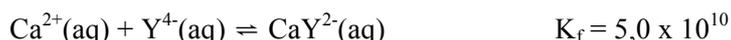
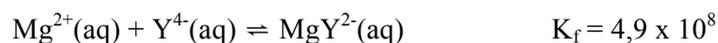
Ácido benzóico reage com o composto A produzindo um cloreto de acila que, por sua vez, reage com etilamina formando o composto orgânico B. Os compostos A e B são, respectivamente:

- HCl e N-etilbenzamida.
- PCl<sub>3</sub> e benzoato de etila.
- SOCl<sub>2</sub> e anidrido benzoico.
- SOCl<sub>2</sub> e N-etilbenzamida.
- PCl<sub>3</sub> e anidrido p-etilbenzamida.

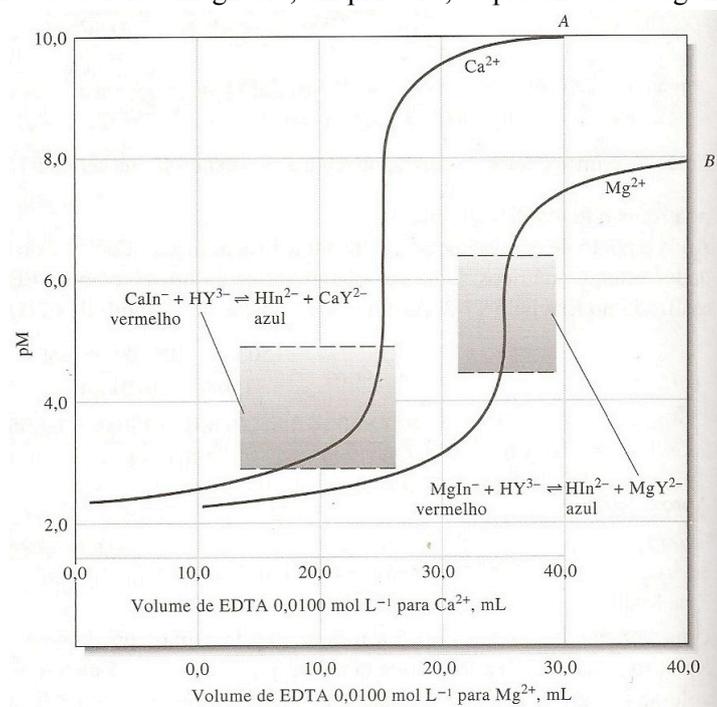
## PARTE B - QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

### QUESTÃO 11 - Determinação de cálcio por titulação complexométrica usando EDTA.

Em química analítica, é possível determinar satisfatoriamente a concentração de metais em solução usando agentes complexantes. O agente quelante mais utilizado é o EDTA, visto que ele reage com os cátions metálicos em uma proporção bem definida de 1:1. O EDTA é um ácido poliprótico com quatro prótons ionizáveis, cuja estrutura pode ser simplificada pela fórmula  $H_4Y$ . Titulações com EDTA são feitas comumente em soluções tamponadas de  $pH = 10$ , para que não haja competição entre os íons metálicos e os íons  $H^+$ , garantindo a formação de um complexo estável. Uma das grandes utilidades do uso de EDTA é para a determinação de cálcio e magnésio. As reações de complexação e suas respectivas constantes de equilíbrio são apresentadas abaixo.



No processo de titulação é utilizado o indicador negro de Ericromo T ( $H_3In$  em sua forma protonada), que forma complexos de cor vermelho-vinho com os metais em solução. Em  $pH = 10$ , quando deslocado pelo EDTA, o indicador encontra-se na forma  $HIn^{2-}$  de cor azul. Logo, o final da titulação é tido quando a solução assume uma coloração azul indicando o excesso do indicador livre. O gráfico para a titulação complexométrica de cálcio e magnésio, em  $pH = 10$ , é apresentado a seguir.



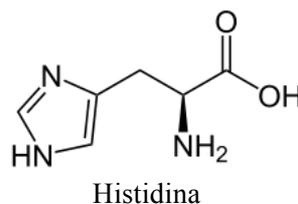
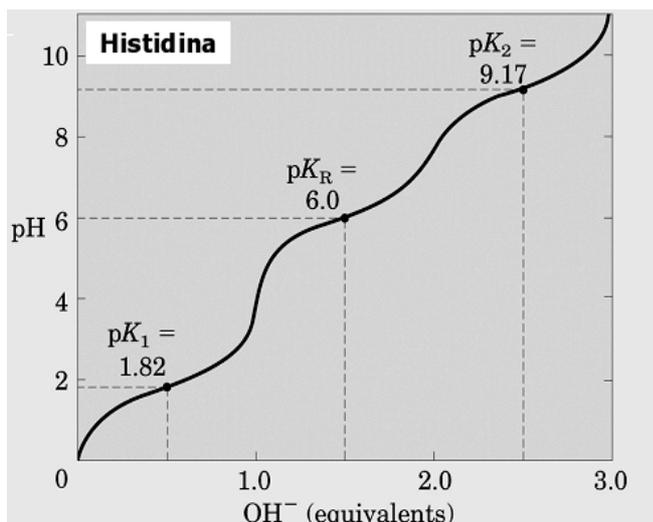
Para se determinar a concentração de uma solução de  $Ca^{2+}$ , foi preparada uma solução de EDTA dissolvendo  $NaH_2Y \cdot H_2O$  em água e completando o volume do balão até 250 mL. Como a concentração de EDTA era desconhecida, foi usada uma solução de  $Mg^{2+}$  de concentração 0,0050 M para padronização. O volume gasto na padronização de 25,0 mL da solução de EDTA foi de 18,5 mL da solução de  $Mg^{2+}$ . Antes de iniciar a titulação da solução cálcio, 50,0 mL dessa solução foram misturados com 50,0 mL da solução de magnésio utilizada na padronização do EDTA. A nova solução foi diluída em balão volumétrica até o volume de 500 mL. Uma alíquota de 50 mL foi então tamponada em  $pH = 10$  e titulada com a solução de EDTA gastando 9,7 mL para que a solução ficasse azul.

I) Explique analiticamente o porquê da adição de magnésio à solução de cálcio antes da titulação.

II) Calcule a concentração de  $Ca^{2+}$  da solução inicial. Expresse o resultado em  $mol \cdot L^{-1}$  e em ppm.

### QUESTÃO 12 - Equilíbrio ácido-base.

O gráfico abaixo representa o progresso da titulação do aminoácido histidina com equivalentes de NaOH.



I) Apresente todos os equilíbrios de ionização relevantes para a histidina, indicando para cada um deles o pK relacionado. Indique, também, as zonas de maior capacidade tamponante para este aminoácido.

Para reproduzir o meio intracelular em laboratórios de bioquímica, tampões de fosfato são utilizados.

II) Considerando que o pH intracelular seja igual a 7,4 e que a solução utilizada para o preparo do tampão tenha  $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , calcule o volume de HCl  $6,00 \text{ mol.L}^{-1}$  que deve ser adicionado a 500 mL dessa solução, para obtenção da solução desejada.

Dados:  $\text{pK}_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,15$

$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,1$

$\text{pK}_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 12,4$

### QUESTÃO 13

Uma fábrica que produz cal ( CaO ) necessita reduzir o custo de produção para se manter no mercado com preço competitivo para o produto. A direção da fábrica solicitou ao departamento técnico o estudo da viabilidade de reduzir a temperatura do forno de calcinação de Carbonato de Cálcio dos atuais 1500K para 800K.

I) Considerando apenas o efeito termodinâmico, pergunta-se: O departamento técnico pode aceitar a nova temperatura de calcinação?

II) Em caso afirmativo, o departamento técnico pode fornecer outra temperatura de operação que proporcione maior economia?

III) Em caso negativo, qual é a temperatura mais econômica para se operar o forno de calcinação?

Dados a 25°C

Substância	$\Delta S / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	92,9	- 1 206,9
$\text{CaO}(\text{s})$	39,8	-635,1
$\text{CO}_2(\text{g})$	213,6	-393,5

OBS: desconsidere a variação das propriedades com a temperatura

#### QUESTÃO 14

Uma grande diferença entre os elementos do segundo período para os demais é a falta de capacidade de formar um grande número de ligações químicas. São observadas moléculas ou íons como o  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{SF}_6$ , mas nenhum análogo é observado para carbono, nitrogênio ou oxigênio.

I) Utilizando de conceitos da Teoria da Ligação de Valência, explique por que os elementos silício, fósforo e enxofre podem fazer um maior número de ligações que o máximo possível para carbono, nitrogênio ou oxigênio.

Além do  $\text{SF}_6$ , o enxofre forma uma vasta série de compostos com o flúor:  $\text{S}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SOF}_4$  e o  $\text{S}_2\text{F}_{10}$ .

II) Existem dois compostos com fórmula química  $\text{S}_2\text{F}_2$ , um dos exemplos de isomeria mais simples da química inorgânica. Escreva a estrutura de Lewis para os dois isômeros.

As moléculas  $\text{SF}_4$  e  $\text{SOF}_4$  possuem igual número pares de elétrons ao redor do átomo central, para esses pares está prevista uma geometria de bipirâmide trigonal.

III) Represente espacialmente o arranjo bipirâmide de base trigonal e identifique as posições axiais (*ax*) e equatoriais (*eq*) em sua representação. Defina os ângulos teóricos formados entre as posições equatoriais e entre uma axial e uma equatorial.

IV) O  $\text{SOF}_4$  tem, obviamente, uma ligação diferente das demais. Represente essa molécula considerando o seu arranjo espacial e explique a sua escolha para a posição dessa ligação.

V) Entre as moléculas  $\text{SF}_4$  e  $\text{XeF}_4$ , qual apresentará o menor ângulo entre as ligações? Justifique sua resposta.

#### QUESTÃO 15

Na segunda metade do século XIX, Van't Hoff e Le Bel estabeleceram o início da estereoquímica analisando o número de isômeros de algumas substâncias orgânicas. As observações experimentais só poderiam ser explicadas se o carbono ocupasse o centro de um tetraedro, com as ligações apontando para os vértices desse poliedro. Assim, descartou-se a possibilidade de uma geometria plana, com o carbono no centro de um quadrado. Um exemplo do conhecimento do número de isômeros pode ser visto a seguir:

$\text{CH}_2\text{R}'\text{R}'' =$  não há isômero

$\text{CHR}'\text{R}''\text{R}''' =$  dois isômeros

I) Mostre que um arranjo espacial com o carbono em uma estrutura plana – o centro de um quadrado, não poderia sustentar o número de isômeros observado para os compostos do tipo  $\text{CH}_2\text{R}'\text{R}''$  e  $\text{CHR}'\text{R}''\text{R}'''$ .

II) Represente espacialmente os dois isômeros de um composto tipo  $\text{CHR}'\text{R}''\text{R}'''$ .

#### QUESTÃO 16

Determinado composto orgânico "A" tem massa molecular de 70 g/mol e apresenta a seguinte composição centesimal: C 85,71% H 14,28%

Este composto, ao sofrer ozonólise, seguida de hidrólise, origina acetona e um novo composto orgânico "B".

O composto "B" é, então, separado e tratado com solução de  $\text{KMnO}_4$ , em meio ácido sulfúrico, resultando no composto orgânico "C", isômero de função, de outro composto orgânico "D".

O composto "D", é saponificado com solução aquosa de  $\text{KOH}$ , originando os compostos "E" e "F".

Faça todas as reações envolvidas no processo descrito acima e nomeie pelas normas IUPAC os compostos A, B, C, D e F.

