

# Sumário

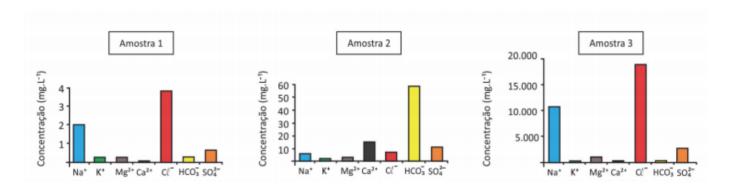
# Sumário

Questão 01	3
Questão 02	4
Questão 03	5
Questão 04	6
Questão 05	8
Questão 06	



### **QUESTÃO 01**

As concentrações de alguns íons em amostras de água estão representadas nos gráficos a seguir. A origem de cada amostra (1, 2 e 3) foi omitida, mas pode corresponder a: amostra de água do mar; amostra de água de chuva numa região costeira; amostra de água doce de rio.



Maria Lúcia A. Moura Campos, Introdução à Biogeoquímica de Ambientes Aquáticos. Editora Átomo: 2010.

- a) O bicarbonato na água pode vir de diferentes fontes. Cite uma fonte de bicarbonato comum às três amostras.
- b) Preencha a tabela da folha de respostas com a correspondência entre as amostras 1, 2 e 3 e o ambiente em que foram coletadas.
- c) É esperado que a concentração de íons cloreto na água coletada da chuva em um ambiente continental seja igual, maior ou menor à de ambientes costeiros (ambos sem poluição)? Justifique sua resposta.

### Comentários:

a) A fonte comum de bicarbonato a todas as amostras é o ar atmosférico que apresenta CO<sub>2</sub> (g) que, ao entrar em contato com a água da atmosfera, sofre as seguintes transformações:

$$CO_2$$
 (g) +  $H_2O$  ( $\ell$ )  $\rightarrow$   $H_2CO_3$  (aq)  
 $H_2CO_3$  (aq) +  $H_2O$  ( $\ell$ )  $\rightarrow$   $HCO_3^-$  (aq) +  $H_3O^+$  (aq)

b)

Ambiente	Água do mar	Água de chuva em região costeira	Água doce de rio
Amostra	3	1	2

c) A concentração de íons cloreto na água da chuva das amostras é igual, porque o íon cloreto é encontrado na forma iônica. Os compostos iônicos apresentam elevadíssima temperatura de fusão e ebulição, logo, não sofrem vaporização. A concentração de cloreto nas amostras é nula.

### **Q**UESTÃO **02**

O experimento conhecido como "chuva de ouro" consiste na recristalização, à temperatura ambiente, de iodeto de chumbo (PbI<sub>2</sub>). A formação desse sal pode ocorrer a partir da mistura entre

nitrato de chumbo ( $Pb(NO_3)_2$ ) e iodeto de potássio (KI). Outro produto dessa reação é o nitrato de potássio ( $KNO_3$ ) em solução aquosa.

Tanto o  $Pb(NO_3)_2$  quanto o KI são sais brancos solúveis em água à temperatura ambiente, enquanto o  $PbI_2$  é um sal amarelo intenso e pouco solúvel nessa temperatura, precipitando como uma chuva dourada.

Em um laboratório, o mesmo experimento foi realizado em dois frascos. Em ambos, 100 mL de solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $Pb(NO_3)_2$  e 100 mL de solução  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de KI foram misturados. Ao primeiro frasco foi também adicionado 20 mL de água destilada, enquanto ao segundo frasco foi adicionado 20 mL de solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de iodeto de sódio (NaI).



A tabela a seguir apresenta os dados de solubilidade dos produtos da reação em diferentes temperaturas.

	Massa molar	Solubilidade em água em diferentes temperaturas (g.L-1)		
	(g.mol <sup>-1</sup> )	4 °C	32 °C	80 °C
PbI <sub>2</sub>	461,0	0,410	0,922	3,151
KNO <sub>3</sub>	101,1	135	315	1700

Responda aos itens a seguir considerando os dados do enunciado e o equilíbrio químico de solubilidade do iodeto de chumbo:

$$Pbl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2l^{-}(aq)$$

- a) Indique se o procedimento do segundo frasco favorece ou inibe a formação de mais sólido amarelo.
- b) Para separar o precipitado da solução do primeiro frasco e obter o PbI<sub>2</sub> sólido e seco, foi recomendado que, após a precipitação, fosse realizada uma filtração em funil com papel de filtro, seguida de lavagem do precipitado com água para se retirar o KNO<sub>3</sub> formado e, na sequência, esse precipitado fosse colocado para secar. Nesse caso, para se obter a maior quantidade do PbI<sub>2</sub>, é mais recomendado o uso de água fria (4 °C) ou quente (80 °C)? Justifique.
- c) Encontre a constante do produto de solubilidade (K<sub>PS</sub>) do iodeto de chumbo a 32 °C.

#### Comentários:



- a) O aumento da concentração de iodeto desloca o equilíbrio iônico para o sentido de formação do precipitado.
- b) Segundo a tabela fornecida, quanto maior a temperatura da água, maior a solubilidade do sal. Para obter maios quantidade de Pbl<sub>2</sub> deve-se evitar a sua dissolução em água quente. Portanto, deve-se utilizar água fria para diminuir a quantidade de íons dissolvidos na solução.
  - c) PbI<sub>2</sub> a 32 °C apresenta a solubilidade de 0,922 g/L.

Primeiramente, converte-se 0,922 g/L para mol/L, sabendo que a massa molar do PbI₂ é igual a 461 g/mol:

$$\frac{0.922 g/L}{461 g/mol} = 0.002 mol/L de PbI_2$$

$$PbI_2 \Rightarrow Pb^{2+} (aq) + 2 I^{-}$$

$$S \qquad S \qquad 2S$$

Sabe-se que para cada S mol de PbI<sub>2</sub> dissociado, forma-se S mol de Pb<sup>2+</sup> e 2S de I<sup>-</sup>.

$$K_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^{2}$$
 
$$K_{ps} = [S] \cdot [2S]^{2}$$
 Para S =  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L 
$$K_{ps} = [2 \cdot 10^{-3}] \cdot [2 \cdot 2 \cdot 10^{-3}]^{2} = 3.2 \cdot 10^{-8}$$

# **Q**UESTÃO 03

O médico Hans Krebs e o químico Feodor Lynen foram laureados com o Prêmio Nobel de Fisiologia e Medicina em 1953 e 1964, respectivamente, por suas contribuições ao esclarecimento do mecanismo do catabolismo de açúcares e lipídios, que foi essencial à compreensão da obesidade. Ambos lançaram mão de reações clássicas da Química Orgânica, representadas de forma simplificada pelo esquema que mostra a conversão de uma cadeia saturada em uma cetona, em que cada etapa é catalisada por uma enzima (E) específica:

- a) Complete, no espaço determinado na folha de respostas, a fórmula estrutural do produto (IV) formado pela oxidação do álcool representado na estrutura (III).
- b) Identifique pelo número qual das espécies (I, II ou III) possui isomeria geométrica (cis trans) e desenhe os isômeros.
- c) Se  $R_1$  e  $R_2$  forem cadeias carbônicas curtas, os compostos representados por(III)serão bastante solúveis em água, enquanto que, se  $R_1$  e/ou  $R_2$  forem cadeias carbônicas longas, os compostos representados por (III)serão pouco solúveis ou insolúveis em água. Por outro lado, os compostos

representados por (I) e (II) serão pouco solúveis ou insolúveis em água independentemente do tamanho das cadeias. Explique a diferença do comportamento observado entre as espécies(I) e (II) e a espécie (III).

#### Note e adote:

Considere R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> como cadeias carbônicas saturadas diferentes, contendo apenas átomos de carbono e hidrogênio.

#### Comentários:

a)

$$egin{array}{ccc} & H & O \\ & & \parallel & \parallel \\ R_1 & & C & C \\ & & \parallel & R_2 \end{array}$$

b)

Número da espécie: II 
$$\begin{array}{c} H \\ R_1 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} H \\ R_2 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} H \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} R_2 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} H \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} R_2 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} H \\ \end{array} \\ \begin{array}{c$$

c) Os compostos I e II são hidrocarbonetos, logo, são apolares e pouco solúveis em água.

O composto III de pequena cadeia carbônica apresenta pequena apolaridade quando comparada a polaridade do grupo hidroxila, que realiza interações polares do tipo ligação de hidrogênio. Devido à ligação de hidrogênio provocada pelo grupo hidroxila, o composto III é solúvel em água.

## QUESTÃO 04

O lítio foi identificado no século XIX a partir das observações do naturalista e estadista brasileiro José Bonifácio de Andrada e Silva. Em 2019, esse elemento ganhou destaque devido ao Prêmio Nobel de Química, entregue aos pesquisadores John Goodenough, Stanley Whittingham e Akira Yoshino pelas pesquisas que resultaram na bateria recarregável de íon lítio. Durante o desenvolvimento dessa bateria, foi utilizado um eletrodo de  $CoO_2(s)$  (semirreação I) em conjunto com um eletrodo de lítio metálico intercalado em grafita ( $LiC_6(s)$ ) (semirreação II) ou um eletrodo de lítio metálico (Li(s)) (semirreação III).

(I) 
$$CoO_2(s) + Li^+ (aq) + 1e^- \rightarrow LiCoO_2(s)$$
  $E^\circ = + 1,00 \text{ V}$ 

(II) 
$$Li^+$$
 (aq) +  $C_6(s)$  +  $1e^- \rightarrow LiC_6(s)$   $E^\circ = -2.84 \text{ V}$ 

Considerando essas semirreações:

- a) Escreva a reação global da bateria que utiliza o lítio metálico como um dos eletrodos.
- b) Indique qual dos dois materiais, lítio metálico ou lítio metálico intercalado em grafita, será um agente redutor mais forte. Justifique com os valores de potencial de redução padrão.

Em 1800, José Bonifácio descobriu o mineral petalita, de fórmula  $XA\ell Si_4O_{10}$  (na qual X é um metal alcalino). Em 1817, ao assumir que X = Na, o químico sueco Johan Arfwedson observou que a petalita apresentaria uma porcentagem de metal alcalino superior ao determinado experimentalmente. Ao não encontrar outros substitutos conhecidos que explicassem essa incongruência, ele percebeu que estava diante de um novo elemento químico, o Lítio (Li).

c) Explique, mostrando os cálculos, como a observação feita por Arfwedson permitiu descobrir que o elemento novo era o Lítio.

#### Note e adote:

Massas molares (g.mol<sup>-1</sup>): Li = 7; O = 16; Na = 23; A $\ell$  = 27; Si = 28. % em massa de A $\ell$  na petalita: 8,8%.

Massas molares (g.mol<sup>-1</sup>): Li = 7; O = 16; Na = 23; Al = 27; Si = 28.

% em massa de Al na petalita: 8,8%

### Comentários:

a) redução: CoO2 (s) + Li+ (aq) + e- 
$$\rightarrow$$
 LiCoO2 (s)

Oxidação: Li (s)  $\rightarrow$  Li<sup>+</sup> (aq) + 1e<sup>-</sup>

Reação global:  $CoO_2$  (s) + Li (s)  $\rightarrow$  LiCoO<sub>2</sub> (s)

b) O agente redutor é a espécie química que provoca a redução, ou seja, que sofre oxidação. A espécie que apresenta maior tendência a sofrer oxidação é aquela que apresenta o maior potencial de oxidação. Potenciais de oxidação:

Li (s) 
$$E_{oxi} = +3,04 \text{ V}$$
 LiC<sub>6</sub> (s)  $E_{oxi} = +2,84 \text{ V}$ 

Assim, o agente redutor mais forte é o Li(s) porque apresenta o maior potencial de oxidação (+ 3,04 V).

c)

A porcentagem da massa de alumínio na fórmula  $XA\ell Si_4O_{10}$  é igual a 8,8%, calcula-se a massa de 100%:

8,8% 
$$----$$
 27  $g \cdot mol^{-1}$   
100%  $--- x g \cdot mol^{-1}$   
 $x = 306,8 g/mol$ 

Sabe-se que massa molar da substância é igual a 306,8 g/mol, portanto, calcula-se a massa molar de X:

$$M_X + A\ell + 4 \cdot Si + 10 \cdot 16 = 306,8 \text{ g/mol}$$
 $M_X + A\ell + 4 \cdot Si + 10 \cdot O = 306,8 \text{ g/mol}$ 
 $M_X + 27 \text{ g/mol} + 4 \cdot 28 \text{ g/mol} + 10 \cdot 16 \text{ g/mol} = 306,8 \text{ g/mol}$ 
 $M_X = 7,8 \approx 8 \text{ g/mol} \text{ (que \'e a massa molar do lítio)}$ 

# QUESTÃO 05

Arla 32 é uma solução de aproximadamente 32 g de ureia (H<sub>2</sub>NCONH<sub>2</sub>) em 100 mL de água utilizada em veículos a diesel para diminuir as emissões de óxidos de nitrogênio (NO e NO<sub>2</sub>), que podem causar problemas ambientais quando em excesso na atmosfera. A solução de Arla, ao ser adicionada aos gases de escape do motor, em alta temperatura, forma amônia (reação I). Em uma segunda etapa, a amônia formada reage com NO<sub>2</sub> e gera gás nitrogênio e água (reação II).

(I) 
$$H_2NCONH_2(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow 2 NH_3(g) + CO_2(g)$$
  
(II)  $8 NH_3(g) + 6 NO_2(g) \rightarrow 7 N_2(g) + 12 H_2O(g)$ 

- a) Escreva a fórmula de Lewis da ureia.
- b) Calcule quantos litros de solução de Arla 32 são necessários para consumir todo o  $NO_2$  produzido em uma viagem de 100 km, considerando que a quantidade de  $NO_2$  formado por esse veículo é de 460 mg por km rodado. Indique os cálculos.
- c) Considerando que a reação entre NH<sub>3</sub> e NO forma os mesmos produtos que a reação II, o volume gasto de Arla 32 para consumir o NO seria menor, igual ou maior ao usado para consumir uma mesma quantidade em mol de NO<sub>2</sub>? Justifique mostrando a reação entre NH<sub>3</sub> e NO.

Note e adote:

Considerar todas as reações com 100% de rendimento.

Massas molares: ureia = 60 g.mol<sup>-1</sup>; NO<sub>2</sub> = 46 g.mol<sup>-1</sup>

Distribuição eletrônica: H: 1s1; C: 1s22s2p2; N: 1s22s2p3; O: 1s22s2p4

Distribuição eletrônica: H: 1s<sup>1</sup>; C: 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>; N: 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>; O: 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>

### Comentários:

a)

b) Calcula-se a massa de NO<sub>2</sub> consumida durante o deslocamento de 100 km:



$$\frac{460 \, mg \, de \, NO_2}{1 \, km} \cdot 100 \, km = 46000 \, mg = 46 \, g \, de \, NO_2$$

Determina-se a reação global entre ureia e NO<sub>2</sub>:

$$4 \text{ CO}(\text{NH}_2)_2 + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 8 \text{ NH}_3 + 4 \text{ CO}_2$$

$$8 \text{ NH}_3 + 6 \text{ NO}_2 \rightarrow 7 \text{ N}_2 + 12 \text{ H}_2\text{O}$$

$$4 \text{ CO}(\text{NH}_2)_2 + 6 \text{ NO}_2 \rightarrow 4 \text{ CO}_2 + 7 \text{ N}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$$

A proporção, em mol, da reação entre ureia (massa molar igual a 60 g/mol) e  $NO_2$  (massa molar igual a 46 g/mol) é de 4 mol de  $CO(NH_2)_2$  para 6 mol de  $NO_2$  (ou 2 para 3). Calcular-se a massa de  $CO(NH_2)_2$  consumida por 46 g de  $NO_2$ :

$$4 \cdot 60 \ g \ de \ CO(NH_2)_2 ---- 6 \cdot 46 \ g \ de \ NO_2$$
  
 $x \ g \ de \ CO(NH_2)_2 ---- 46 \ g \ de \ NO_2$   
 $x = 40 \ g \ de \ CO(NH_2)_2$ 

Calcula-se o volume da solução de Arla 32 que contenha 40 g de CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:

32 
$$g$$
 de  $CO(NH_2)_2$  ---- 100  $mL$   
40  $g$  de  $CO(NH_2)_2$  ----  $y$   $mL$   
 $y = 125$   $mL = 0,125$   $mL$ 

c)

A reação balanceada entre NH₃ e NO é:

$$4 \text{ NH}_3 + 6 \text{ NO} \rightarrow 5 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$$

Determina-se a reação global entre CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> e NO:

$$2 CO(NH2)2 + 2 H2O \rightarrow 4 NH3 + 2 CO2$$

$$4 NH3 + 6 NO \rightarrow 5 N2 + 6 H2O$$

$$2 CO(NH2)2 + 6 NO \rightarrow 2 CO2 + 5 N2 + 4 H2O$$

Compara-se as duas reações globais:

Reação global:

Reação do NO
$$_2$$
 Reação do NO $_3$  Reação do NO $_4$  CO(NH $_2$ ) $_2$  + 6 NO $_2$   $\rightarrow$  4 CO $_2$  + 7 N $_2$  + 8 H $_2$ O  $_3$  2 CO(NH $_2$ ) $_2$  + 6 NO  $\rightarrow$  2 CO $_2$  + 5 N $_2$  + 4 H $_2$ O

Percebe-se que, para o mesmo número de mols de NO e NO<sub>2</sub>, ocorre menor consumo de ureia pela solução de NO do que pela solução de NO<sub>2</sub>.

## **Q**UESTÃO 06

Muitos metais (Mn+) em água, dependendo do pH da solução, formam hidróxidos (M(OH)n) insolúveis. Esse comportamento pode ser descrito pela equação (I), que relaciona o valor de pH com o logaritmo da concentração do metal (log [Mn+]), para uma dada temperatura, em que KPS é a constante do produto de solubilidade do hidróxido do metal.

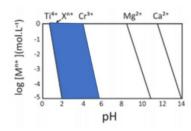
Equação (I): 
$$log[M^{n+}] = log(K_{PS}) + 14n - n(pH)$$

O comportamento da equação (I) é representado no gráfico, no qual as linhas mostram o valor de pH e log[M<sup>n+</sup>] em que se inicia a precipitação de cada um dos metais. Em condições mais alcalinas do que a apresentada na linha de cada metal, será observada a espécie insolúvel como hidróxido e, em condições mais ácidas do que a apresentada na linha, será observada a espécie em sua forma solúvel.

- a) Pinte, no gráfico da folha de respostas, a região onde o Cr<sup>3+</sup> se encontra na forma solúvel e o Ti<sup>4+</sup> se encontra na forma de Ti(OH)<sub>4</sub> insolúvel.
- b) As linhas que representam  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  possuem a mesma inclinação, mas diferem da inclinação das linhas que representam  $Cr^{3+}$  e  $X^{n+}$ , que possuem a mesma inclinação entre si. Indique a carga n de  $X^{n+}$  e justifique com base na equação (I).
- c) Indique qual das espécies tem maior valor de KPS:  $Ca(OH)_2$  ou  $Mg(OH)_2$ . Justifique com base nas informações dadas.

### Comentários:

a)



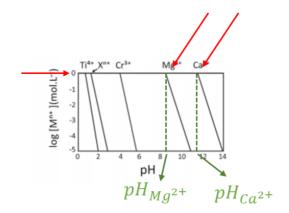
b)

Observando a equação, percebe-se que o coeficiente angular da função em relação ao pH é a incógnita n.

Tanto a reta de  $X^{n+}$  e  $Cr^{3+}$  apresentam a mesma inclinação, ou seja, o mesmo coeficiente angular que é o n. Assim, conclui-se que ambos apresentam o mesmo valor de n. A valência de  $Cr^{3+}$ é +3, logo,  $X^{n+}$  será  $X^{3+}$ .

c)

Compara-se dois pontos no gráfico de Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>:



Sabe-se que para  $log [M^{n+}] = 0$  para ambas as retas, tem-se:

$$pH_{Mg^{2+}} < pH_{Ca^{2+}}$$
 
$$\log[M^{n+}] = \log(K_{PS_{Mg^{2+}}}) + 14n - n(pH_{Mg^{2+}}) \quad \log[M^{n+}] = \log\left(K_{PS_{Ca^{2+}}}\right) + 14n - n(pH_{Ca^{2+}})$$
 
$$para: \log[M^{n+}] = 0, tem - se:$$
 
$$\log\left(K_{PS_{Mg^{2+}}}\right) + 14n - n(pH_{Mg^{2+}}) = \log\left(K_{PS_{Ca^{2+}}}\right) + 14n - n(pH_{Ca^{2+}})$$
 
$$\log\left(K_{PS_{Mg^{2+}}}\right) - n(pH_{Mg^{2+}}) = \log\left(K_{PS_{Ca^{2+}}}\right) - n(pH_{Ca^{2+}})$$
 
$$\log\left(K_{PS_{Ca^{2+}}}\right) - \log\left(K_{PS_{Mg^{2+}}}\right) = n(pH_{Ca^{2+}}) - n(pH_{Mg^{2+}})$$
 
$$\log\left(K_{PS_{Ca^{2+}}}\right) - \log\left(K_{PS_{Mg^{2+}}}\right) = n(pH_{Ca^{2+}}) - n(pH_{Mg^{2+}})$$
 Sabe-se que  $pH_{Mg^{2+}} < pH_{Ca^{2+}}$ ,  $\log(K_{PS_{Ca^{2+}}}) > \log\left(K_{PS_{Mg^{2+}}}\right)$  ssim, 
$$\log\left(K_{PS_{Ca^{2+}}}\right) > \log\left(K_{PS_{Ca^{2+}}}\right) > \log\left(K_{PS_{Ca^{2+}}}\right)$$

Assim,

$$\log\left(K_{PS_{Ca^{2+}}}\right) > \log\left(K_{PS_{Mg^{2+}}}\right)$$

$$K_{PS_{Ca^{2+}}} > K_{PS_{Mg^{2+}}}$$