



GABARITO PRELIMINAR FASE IV DA OQEP 2023

MODALIDADE A

QUESTÃO 1

Existem três tipos gerais de ligações químicas: iônica, covalente e metálica. Podemos ter uma desses tipos de ligações pensando no simples ato de usar uma colher de aço inoxidável para colocar sal de cozinha em um copo de água, sal de cozinha é um composto iônico, a água, por sua vez, um composto formado por ligações covalentes e a colher é composta por meio de ligações metálicas, formada por elétrons relativamente livres para se moverem pelo metal. Com base nos conceitos de ligações químicas, descreva o que se pede sobre as seguintes proposições:

I. Ligação iônica *versus* ligação covalente, tomando como exemplo, o composto óxido de manganês (VII), Mn_2O_7 , o qual trata-se de um líquido verde e que funde a $5,9^\circ C$. Explique sobre a indicação de que este sistema apresenta ligação covalente predominante sobre a ligação iônica.

II. Estruturas de ressonância apresentam disposição idêntica quanto aos átomos na molécula, ao passo que, a disposição de elétrons é diferente. Como elaborar estruturas de ressonância e justificar a deslocalização da carga, tomando como exemplo, as espécies do íon nitrato, NO_3^- , e do íon carbonato, CO_3^{2-} .

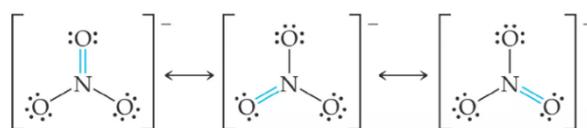
III. Na grande maioria das moléculas poliatômicas, o número total de elétrons de valência é par, ocorrendo emparelhamento total de elétrons, no entanto, em algumas moléculas, o número de elétrons de valência é ímpar. Por exemplo, a molécula do óxido nítrico (NO) contém onze elétrons de valência, com base na elaboração da estrutura de Lewis para esta espécie, apresente a estrutura de NO dominante, justifique através das possibilidades de estruturas.

IV. As ligas metálicas são materiais com propriedades metálicas que contém dois ou mais elementos, sendo pelo menos um deles um metal. As propriedades de uma liga normalmente são diferentes das propriedades dos seus elementos constituintes, quando analisados separadamente. Possuem algumas características que os metais puros não apresentam e por isso são muito produzidas e utilizadas. Pode-se destacar: (a) aumento da temperatura de fusão (b) aumento da dureza e (c) aumento da resistência mecânica. Com base nestas características, descreva cada uma delas exemplificando.

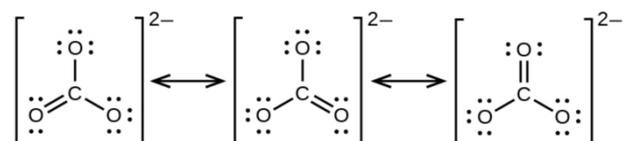
RESOLUÇÃO:

Item I) Avaliar o tipo de ligação com base na diferença de eletronegatividade é um procedimento útil, porém, apresenta uma desvantagem. Os valores de eletronegatividade não levam em consideração as variações nas ligações resultantes das variações dos estados de oxidação do metal. A ligação entre o Manganês e Oxigênio não é sempre iônica. O óxido de Manganês (VII), Mn_2O_7 , conforme descrito, é um líquido verde e que funde a $5,9^\circ C$, o que indica que a ligação covalente é predominante sobre a ligação iônica. A variação no estado de oxidação do Mn é responsável pela variação da ligação. Em geral, à medida que o estado de oxidação de um metal aumenta, isso também acontece com o grau da ligação covalente. Quando o estado de oxidação do metal é altamente positivo (em geral $4+$ ou maior), podemos esperar uma covalência significativa nas ligações formadas com não metais. Assim, metais com estados de oxidação elevados formam substâncias moleculares, em vez de compostos iônicos, como o Mn_2O_7 , ou íons poliatômicos, como o MnO_4^- e o CrO_4^{2-} .

Item II) As estruturas de ressonância são representações diferentes de uma molécula ou íon, nas quais as posições dos átomos permanecem as mesmas, mas a distribuição dos elétrons é variada. Isso ocorre em compostos que apresentam ligações duplas ou simples alternadas, ou até mesmo em moléculas com cargas distribuídas, as estruturas de ressonância para os íons nitrato e carbonato indicam uma distribuição da carga ao longo de vários átomos, o que sugere que a carga não está fixa em uma única posição na molécula ou íon, do qual é reflexo da natureza da deslocalização eletrônica em sistemas conjugados. Analisando as espécies NO_3^- e CO_3^{2-} , observa-se deslocalização da carga negativa sobre os átomos mais eletronegativos, em particular, os átomos de oxigênio de ambas as moléculas. A estrutura de Lewis inicial do íon nitrato mostra uma ligação dupla entre um átomo de nitrogênio (N) e um átomo de oxigênio (O), com duas ligações simples entre o nitrogênio e os outros dois átomos de oxigênio. Primeiro passo, contagem do número de elétrons de valência dos átomos da molécula acrescido da carga da espécie, no caso, $1-$, resultando em um total de vinte e quatro (24) elétrons. Segundo passo, distribuição dos átomos, cujo átomo central, de nitrogênio, não apresenta par/pares de elétrons não ligantes disponíveis e apresenta-se conectado aos três átomos ligantes de oxigênio, resultando em um ângulo de 120° , conforme representação abaixo:



Para a estrutura de Lewis inicial para o íon CO_3^{2-} também apresenta uma ligação dupla entre um átomo de carbono (C) e um átomo de oxigênio (O), com duas ligações simples entre o carbono e os outros dois átomos de oxigênio. Primeiro passo, contagem do número de elétrons de valência dos átomos da molécula acrescido da carga da espécie, no caso, 2-, resultando em um total de vinte e quatro (24) elétrons. Segundo passo, distribuição dos átomos, cujo átomo central, de Carbono, não apresenta par/pares de elétrons não ligantes disponíveis e apresenta-se conectado aos três átomos ligantes de oxigênio, resultando em um ângulo de 120° , conforme representação abaixo:



Item III) Conforme descrito no enunciado, a molécula de óxido nítrico apresenta um total de onze elétrons de valência como resultado da combinação de seus dois átomos, nitrogênio (cinco elétrons de valência) e oxigênio (seis elétrons de valência). É previsível a elaboração de duas estruturas de Lewis, onde a primeira molécula (**Estrutura A**), apresenta um elétron desemparelhado (em destaque em vermelho) sobre o átomo de nitrogênio e apresenta-se como a mais plausível, uma vez que a carga formal dos átomos nitrogênio e oxigênio é igual a zero.



Estrutura A



Estrutura B

Já a outra molécula (**Estrutura B**), apresenta um elétron desemparelhado sobre o átomo de oxigênio (em destaque em vermelho), onde a carga formal para os átomos nitrogênio e oxigênio se torna diferente de zero, nitrogênio com carga 1- e oxigênio com carga 1+, distanciando da estrutura mais estável.

O cálculo da carga formal é dado por: (número de elétrons de valência subtraído pela soma de pares ligantes mais o número de elétrons não ligantes sobre o respectivo átomo).

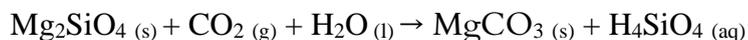
QUESTÃO 2

A estrutura do planeta Terra consiste em várias camadas que diferem em sua composição química e suas propriedades físicas. Uma classificação muito simples deste sistema é evidenciada na imagem acima, além disso alguns dados são apresentados na tabela abaixo:

CAMADA	% DO VOLUME TOTAL	DENSIDADE MÉDIA (g/cm ³)
Crosta Terrestre	1,1	3,0
Manto	82,6	4,5
Núcleo Externo	15,6	11,0
Núcleo Interno	0,7	12,9

a) A Terra é o planeta mais denso do Sistema Solar, seguida por Mercúrio, Vênus e Marte (chamados de “planetas rochosos”). Calcule a densidade da Terra usando os dados da tabela acima. Expresse seu resultado em g/cm³.

b) As olivinas são minerais muito abundantes abaixo da superfície da Terra. Todavia, na superfície, são muito suscetíveis a processos de intemperismo, ou seja, a decomposição das rochas pela ação do ar, da água e de outros fatores. Estes processos são muito complexos, porém uma possível representação para o intemperismo das olivinas (Mg₂SiO₄) é dado pela equação não balanceada:



Reescreva a equação balanceada da reação colocando os menores índices inteiros possíveis e represente as estruturas de Lewis do CO₂ gasoso e do SiO₂ sólido.

c) Um pequeno experimento foi realizado para analisar a capacidade de captura de CO₂ pelo Mg₂SiO₄. Em um recipiente fechado com capacidade para 1000 L, foi colocado ar à pressão de 1 atm e temperatura de 20 °C, e foram colocados 0,47 g de Mg₂SiO₄ em seu interior. Calcule as pressões parciais de CO₂ antes e depois de concluída a reação do item (b) admitindo rendimento total. Expresse seus resultados em Torr.

Dados: O ar contém 0,03% v/v de CO₂.

$$1 \text{ atm} \equiv 760 \text{ Torr} \equiv 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Massas molares em g/mol (C=12,0; O= 16,0; Mg = 24,3 ; Si = 28,1; V= 50,9 ; Fe = 58,8 Cu = 63,5)

$$R = 0,082 \text{ L atm/ K. mol} = 8,315 \text{ J /K. mol}$$

$$T = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

RESOLUÇÃO

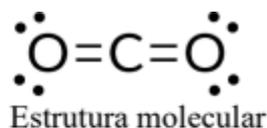
a) Densidade =

$$\begin{aligned} &= (1,1 \times 3,0 \text{ g/cm}^3 + 82,6 \times 4,5 \text{ g/cm}^3 + 15,6 \times 11,0 \text{ g/cm}^3 + 0,7 \times 12,9 \text{ g/cm}^3) / 100 = \\ &= (3,3 \text{ g/cm}^3 + 371,7 \text{ g/cm}^3 + 171,6 \text{ g/cm}^3 + 9,03 \text{ g/cm}^3) / 100 = 555,63 \text{ g/cm}^3 / 100 = \\ &= 5,556 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

b)



Estruturas de Lewis



e) $MM (\text{Mg}_2\text{SiO}_4) = (24,3 \times 2 + 28,1 + 16,0 \times 4) \text{ g mol}^{-1} = 140,7 \text{ g/ mol}$

$$0,47 \text{ g} \equiv 3,340 \times 10^{-3} \text{ mol de Mg}_2\text{SiO}_4$$

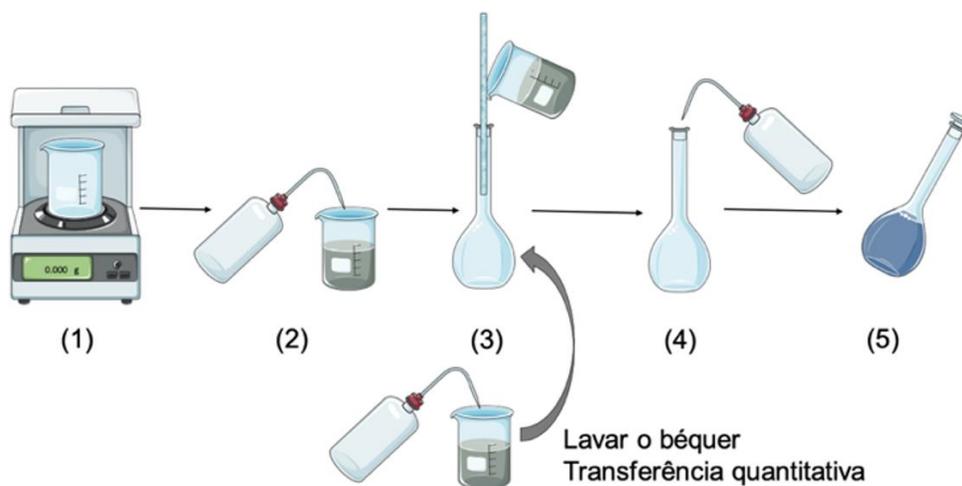
Por estequiometria, o Mg_2SiO_4 absorve $6,68 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de CO_2

$$\text{Pressão inicial de CO}_2 = 3 \times 10^{-4} \times 1 \text{ atm} = 3 \times 10^{-4} \text{ atm} \equiv 0,228 \text{ Torr}$$

$$\text{Quantidade inicial de CO}_2: n = (0,03 / 100) \times (p \times V) / (R \times T) = 3 \times 10^{-4} \times (1 \text{ atm} \times 1000 \text{ L}) / (0,082 \text{ L atm /K mol} \times 293,15 \text{ K}) = 3 \times 10^{-4} \times 41,6 \text{ mol} = 0,0125 \text{ mol}$$

$$\text{Pressão final de CO}_2: p = (n \times R \times T) / V = (5,82 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 0,082 \text{ L atm /K mol} \times 293,15 \text{ K}) / 1000 \text{ L}; p = 1,4 \times 10^{-4} \text{ atm} \equiv 0,106 \text{ Torr}$$

QUESTÃO 3



Vários produtos que são comercializados em supermercados e farmácias são soluções. O vinagre, por exemplo, é uma solução aquosa que apresenta o ácido acético em uma concentração mínima de 4 % p/p. Os alvejantes, por sua vez, são soluções aquosas de hipoclorito de sódio (NaClO) e outras substâncias, estas soluções podem ter concentração variadas, dependendo do seu uso, e são encontradas comercialmente com o nome de água sanitária quando apresentam entre 2,0 e 2,5 % de p/p de cloro ativo. Com base em seus conhecimentos sobre preparo de soluções em um Laboratório de Química, descreva os procedimentos solicitados de cada item abaixo, destacando ainda, o uso adequado das vidrarias.

a) Descreva a ordem de manuseio no preparo de soluções a partir de um soluto sólido em um solvente líquido (vide imagem acima).

b) Muito utilizado em laboratório, as soluções de ácido clorídrico são geralmente preparadas a partir do ácido concentrado, comercializado com uma fração percentual em massa de 36,5 % e densidade $1,19 \text{ g/cm}^3$. Descreva o procedimento de preparo de uma solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, utilizando como volume final, um balão volumétrico de 100 mL.

c) As soluções de hidróxido de amônio são bastante empregadas como removedores de manchas e detergentes. Com base numa solução de NH_4OH de título igual a 25 % e densidade $0,91 \text{ g.mL}^{-1}$

¹, descreva como proceder no preparo de 200 mL desta solução com concentração igual a 1,55 mol.L⁻¹.

d) Preparou-se uma solução de cloreto de sódio e rotulou com os seguintes dados: NaCl/H₂O, volume do frasco 100 mL, concentração 117 g/L. Descreva o procedimento de preparo de duas soluções a partir desta solução estoque, cujas concentrações sejam: 0,1 mol.L⁻¹ e 0,02 mol.L⁻¹ utilizando balões volumétricos de 50mL para o preparo das duas soluções.

Item a) Inicialmente ocorre a pesagem do soluto através de uma balança analítica, o recipiente para a pesagem pode ser um béquer de vidro e o manuseio do soluto através de uma espátula metálica. Em seguida, adiciona-se uma quantidade de solvente ainda no béquer que seja inferior ao volume do balão volumétrico, como forma de homogeneizar o soluto, em seguida, com a ajuda de uma pipeta volumétrica deve-se transferir quantitativamente este volume para um balão volumétrico, de volume adequado, completando o volume com o solvente apropriado até homogeneizar a solução, posteriormente, guarda a solução em recipientes adequados e rotulados. As soluções preparadas devem ser armazenadas em frascos apropriados conforme o tipo de solução como, por exemplo, se a solução é sensível à ação da luz, deve-se armazenar em frasco âmbar. Os frascos devem ser identificados com rótulos, os quais devem conter o nome, a concentração da solução, a data de preparação.

Item b) Para o preparo desejado, necessita-se do Ácido Clorídrico concentrado, água destilada, balão volumétrico de 100 mL, pipeta volumétrica e equipamentos de proteção de uso individual, tais como: jaleco, óculos, máscara respiratória para gases e luvas. O manuseio deste ácido deve ocorrer em um espaço no laboratório que ocorra a exaustão de volume volatilizado quando o frasco for aberto, este espaço é comumente conhecido como capela de gases. Tomando os valores descritos no enunciado:

Dados:

$$d = 1,19 \text{ g/cm}^3$$

$$T = 36,5\%$$

$$\text{Massa Molar (MM)} = 36,5 \text{ g.mol}^{-1} \Rightarrow \text{HCl}$$

Com base na equação abaixo:

$$M = \frac{1000 \cdot d \cdot t}{MM}$$

A molaridade do Ácido concentrado, portanto, será igual a: $11,9 \text{ mol.L}^{-1}$, aproximadamente 12 mol.L^{-1} .

A fim de preparar a solução desejada, de molaridade (M_{desejada}) igual a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e volume de solução (V_2) igual a 100 mL , deve-se calcular o volume retirado (V_1) do ácido concentrado para transferir ao balão volumétrico de 100 mL .

Tomando, $M_{\text{HCl concentrado}} \cdot V_1 = M_{\text{desejada}} \cdot V_2$, têm-se:

$$12 \cdot V_1 = 0,1 \cdot 100$$

$$V_1 = 0,8 \text{ mL (aproximadamente)}$$

Portanto, com a ajuda de uma pipeta volumétrica deve-se retirar $0,8 \text{ mL}$ do ácido concentrado e transferir a um balão volumétrico de 100 mL , completando o volume restante com água destilada até o menisco do balão.

Item c) Para o preparo desejado, necessita-se da solução de Hidróxido de amônio preparado de título igual a 25% e densidade $0,91 \text{ g.mL}^{-1}$, água destilada, balão volumétrico de 200 mL , pipeta volumétrica e equipamentos de proteção de uso individual, tais como: jaleco, óculos, máscara respiratória para gases e luvas. Tomando os valores descritos no enunciado:

Dados:

$$d = 0,91 \text{ g.mL}^{-1}$$

$$T = 25\%$$

$$\text{Massa Molar (MM)} = 35 \text{ g.mol}^{-1} \Rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$$

Com base na equação abaixo:

$$M = \frac{1000 \cdot d \cdot t}{MM}$$

A molaridade da solução de NH_4OH , portanto, é igual a: $6,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

A fim de preparar a solução desejada, de molaridade (M_{desejada}) igual a $1,55 \text{ mol.L}^{-1}$ e volume de solução (V_2) igual a 100 mL , deve-se calcular o volume retirado (V_1) de hidróxido de amônio para transferir ao balão volumétrico de 200 mL .

Tomando, $M_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot V_1 = M_{\text{desejada}} \cdot V_2$, têm-se:

$$6.5 \cdot V_1 = 1,55 \cdot 200$$

$$V_1 = 47,69 \text{ mL (aproximadamente)}$$

Portanto, com a ajuda de uma pipeta volumétrica deve-se retirar 46,69 mL da solução de Hidróxido de Amônio e transferir a um balão volumétrico de 200 mL, completando o volume restante com água destilada até o menisco do balão.

Item d) Para o preparo desejado, necessita-se da solução já preparada de NaCl, água destilada, dois balões volumétricos de 50 mL e pipeta volumétrica. Com base nas informações do enunciado sobre a solução estoque, esta apresenta concentração de $117\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, ou seja, $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Solicita-se a preparação de duas soluções, de molaridade igual a $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e uma outra de $0,02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, portanto, com base na relação de diluição de uma solução, dada por: $M_i \cdot V_i = M_f \cdot V_f$, têm-se:

Para a solução de Molaridade $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$2 \cdot V_i = 0,1 \cdot 50$$

$$V_i = 2,5 \text{ mL}$$

Portanto, necessita-se retirar da solução estoque com a ajuda de uma pipeta volumétrica, um volume de 2,5 mL e transferir ao balão volumétrico de 50 mL e, em seguida, acrescentar o volume restante com água destilada, volume este de 47,5 mL.

Para a solução de Molaridade $0,02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$2 \cdot V_i = 0,02 \cdot 50$$

$$V_i = 0,5 \text{ mL}$$

Portanto, necessita-se retirar da solução estoque com a ajuda de uma pipeta volumétrica um volume de 0,5 mL e transferir ao balão volumétrico de 50 mL, e, em seguida, acrescentar o volume restante com água destilada, volume este de 49,5 mL.

QUESTÃO 4

O vanádio é um metal macio, com boa resistência à corrosão, de coloração acinzentada. Visualmente, ele lembra o aço. O metal foi descoberto na Cidade do México, pelo químico e mineralogista espanhol *Don Andrés Manuel del Río*. Ele descobriu o metal a partir do mineral *vanadinita*, extraído da cidade de *Zimapán*, México. Seu nome faz referência à deusa da beleza escandinava *Vanadis*.

<https://portaldaminerao.com.br/vanadio-saiba-o-que-e-e-para-que-serve/>



<https://rockidentifier.com/image-handle/image/1080/153962899587465239.jpeg?x-oss-process=image/format,webp>

Um pedaço de 0,125 g de vanádio reage com ácido nítrico para produzir 50,0 ml de uma solução amarelada de íons vanádio no seu maior valor de estado de oxidação.

- Qual a quantidade de vanádio dissolvido, *em mol*, e a concentração molar dos íons vanádio na solução?
- Qual a configuração eletrônica do átomo de vanádio gasoso neutro?
- Qual o estado de oxidação do vanádio na solução amarela? Explique.
- Uma amostra de 25,0 ml desta solução amarelada é reduzida com excesso de amálgama de zinco sob uma atmosfera inerte para dar uma coloração violeta. Uma amostra de 10,0 ml da solução violeta é titulada com uma solução de $2,23 \cdot 10^{-2}$ mol/l de KMnO_4 em meio ácido formando Mn^{2+} . Um volume de 13,20 ml de uma solução de MnO_4^- é necessária para converter o vanádio novamente em coloração amarela. Qual o estado de oxidação dos íons vanádio na solução violeta?

RESOLUÇÃO:

$$a) n_V = \frac{0,125g}{50,942 g/mol} = 0,00245 mol;$$

$$[V^{x+}] = \frac{0,00245 mol}{0,050 l} = 0,049 mol/l.$$

$$b) V (Z=23), 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3.$$

c) O maior estado de oxidação do vanádio será +5, após a perda total dos elétrons nos subníveis 4s e 3d.

d) A quantidade em mol gasta da solução de MnO_4^- foi,

$$n_{MnO_4^-} = 2,23 \cdot 10^{-2} mol/l \cdot 13,20 \cdot 10^{-3} l = 2,94 \cdot 10^{-4} mol.$$

A quantidade em mol gasta da solução de V^{+5} foi,

$$n_{V^{5+}} = 0,049 \frac{mol}{l} \cdot 10 \cdot 10^{-3} l = 4,91 \cdot 10^{-4} mol.$$

A relação entre a quantidade em mol dos íons será,

$$\frac{n_{MnO_4^-}}{n_{V^{5+}}} = \frac{4,91 \cdot 10^{-4}}{2,94 \cdot 10^{-4}} = 1,67.$$

O Manganês sofreu uma variação do seu estado de oxidação de MnO_4^- para Mn^{2+} . O Mn sofreu a variação, +7 \rightarrow +2. A variação total do estado de oxidação do Mn foi $\otimes = 7 - 2 = 5$.

Para determinar a variação do estado de oxidação do Vanádio deveremos obedecer a mesma proporção molar determinada pelo consumo das espécies iônicas durante a titulação.

$$\Delta_V = \frac{5}{1,67} = 3.$$

Logo os íons vanádio sofreu redução do seu estado de oxidação, +5 \rightarrow +2. Na solução violeta teremos os íons V^{2+} .