

Olimpíadas de Química⁺

Semifinal
2016-03-05

Duração 1h 30min

Pergunta	1	2	3	4	5	Total
Cotação	20	20	20	20	20	100
Classificação						

Escola

Nome

Nome

Nome

Nota: Apresente todos os cálculos que efetuar

Dados:

$$A_r(\text{C}) = 12,01$$

$$A_r(\text{N}) = 14,01$$

$$A_r(\text{O}) = 16,00$$

$$A_r(\text{Ca}) = 40,08$$

$$A_r(\text{Pb}) = 207,2$$

$$A_r(\text{Zn}) = 65,38$$

$$A_r(\text{I}) = 126,9$$

$$A_r(\text{Cu-63}) = 62,93$$

$$A_r(\text{Cu-65}) = 64,93$$

$$\text{Constante de Planck } h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\text{Velocidade da luz no vazio } c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\text{Constante de Avogadro } N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Questão 1: A Ria de Aveiro

A cidade de Aveiro, por vezes apelidada de Veneza de Portugal, é muito conhecida pela sua Ria. Ainda que a sua importância na economia aveirense já não seja tão acentuada, a produção de sal continua a ser uma característica importante. Hoje em dia há também um enorme aproveitamento turístico, com os passeios pela Ria. Mas continua a ser rica em peixes e aves aquáticas e, em consequência dos grandes planos de água que a caracterizam, é um local de eleição para a prática de desportos náuticos.



Um dos grandes problemas da Ria está relacionado com a sua contaminação, como por exemplo com metais (Zn, Pb, As, Hg, Cu, Ni e Cd). Embora estas contaminações sejam associadas a algumas zonas, o facto de estes metais sofrerem processos de bioacumulação através das cadeias alimentares e das populações ribeirinhas pescarem e apanharem moluscos nessas áreas são o problema de saúde que não pode ser descorado. Por isso, a Ria é constantemente estudada e o seu índice de carga poluente determinado. Há que ter em conta que muitos destes metais não se encontram com concentrações elevadas nas águas, mas sim nos sedimentos, no sal ou mesmo em plantas.

Por exemplo, o chumbo (Pb) e o zinco (Zn) podem encontrados em sedimentos (37 e 143 mg/kg, respetivamente) e na raiz de uma planta comestível como a salicórnica (11 e 35 mg/kg, respetivamente). Já o cobre (Cu) surge com concentrações muito mais baixas.

- 1.1. Se 4,58 g de raiz de salicórnica forem tratadas com ácido forte e a mistura dissolvida em água destilada, por forma a obter 250,00 mL de solução final, qual será a concentração mássica de Pb e Zn desta solução.

$$\rho(\text{Pb}) = 11 \times 4,58 / 250 = 0,20 \text{ mg/dm}^3$$

$$\rho(\text{Zn}) = 35 \times 4,58 / 250 = 0,64 \text{ mg/dm}^3$$

- 1.2. Se 5,37 kg de sedimentos foram tratados com ácido forte e à solução obtida foi adicionada uma solução de iodeto de potássio (KI) (500,00 mL) para precipitar todo o chumbo sob a forma de PbI_2 . Indique a concentração mínima da solução de KI que garante a precipitação de todo o chumbo. Apresente o valor em unidades do sistema internacional ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

$$\text{Nos sedimentos temos } 37 \times 5,37 \times 10^{-3} / 207,2 = 9,59 \times 10^{-4} \text{ mol de Pb}$$

$$\text{Para precipitar necessitamos de } 1,92 \times 10^{-3} \text{ mol de I}$$

$$\text{Logo concentração de KI será } 1,92 \times 10^{-3} \times 10^3 / 500 = 3,84 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

- 1.3. O sal, usado no inverno para fundir o gelo nas estradas, não é muito puro, naturalmente há mais cuidado com o sal que é usado na nossa alimentação. Uma amostra de sal usado nas estradas apresenta valores de chumbo da ordem de 18,811 mg/kg de sal. Calcule a quantidade (em mole) de chumbo que existirá num 1 L de água que se obtém da fusão do gelo, sabendo que se utilizam 15 kg de sal para fundir 40 metros cúbicos de gelo. (Considere que a densidade do gelo é aproximadamente igual a 1)

$$\text{No sal temos } 18,811 \times 15 \times 10^{-3} / 207,2 = 1,36 \times 10^{-3} \text{ mol de Pb}$$

1 L de água terá $1,36 \times 10^{-3} / 40000 = 3,40 \times 10^{-8}$ mol de Pb

1.4. Responda às questões seguintes, tendo em conta que o zinco tem o número atómico igual a 30 e o número de massa igual a 65.

1.4.1. Represente o nuclídeo de zinco.



1.4.2. Indique o número de protões, neutrões e eletrões do elemento zinco.

30 protões
35 neutrões
30 eletrões

1.4.3. O ião mais comum do zinco é o Zn^{2+} . Neste caso quantos protões, neutrões e eletrões apresenta o ião zinco.

30 protões
35 neutrões
28 eletrões

1.5. O cobre (Cu) tem dois isótopos naturais, o Cu-63 (abundancia natural 69,17%) e o Cu-65 (abundancia natural 30,83%).

1.5.1. Diga o que entende por isótopos.

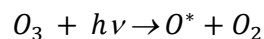
Nuclídeos diferentes de um mesmo elemento

1.5.2. Determine a massa atómica do cobre.

$$A_r(\text{Cu}) = (69,17 \times 62,93 + 30,83 \times 64,93) / 100 = 63,55$$

Questão 2: O SOL e seu papel nas transformações químicas

O Sol desempenha um papel fundamental em regiões geográficas onde o turismo de verão constitui um vetor fundamental na balança económica. A radiação eletromagnética emitida pelo Sol e que atinge a superfície terrestre sofre, no percurso que faz ao longo das diversas camadas da atmosfera, um conjunto interações com diversos constituintes químicos que fazem parte da composição da atmosfera. Estas alterações conduzem à supressão de conjunto lato de energias de radiação protegendo os seres vivos de efeitos nefastos para a saúde. Uma das interações fundamentais ocorre na estratosfera onde por reação fotoquímica as moléculas de ozono (O_3) se decompõem em oxigénio molecular e atómico por absorção de radiação eletromagnética.



2.1. Classifique a reação fotoquímica apresentada.

R: Fotodissociação

2.2. Considerando que a energia envolvida na decomposição do ozono é aproximadamente $387,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, calcule o comprimento de onda máximo da radiação do espectro eletromagnético que promove aquela reação de decomposição e diga a que região do espectro pertence.

$$\text{R: } E/\text{fotão} = (387,4 \times 1000) \text{ J.mol}^{-1} / N_A = 6,433 \times 10^{-19} \text{ J/fotão}; \quad \lambda = hc / (E/\text{fotão});$$

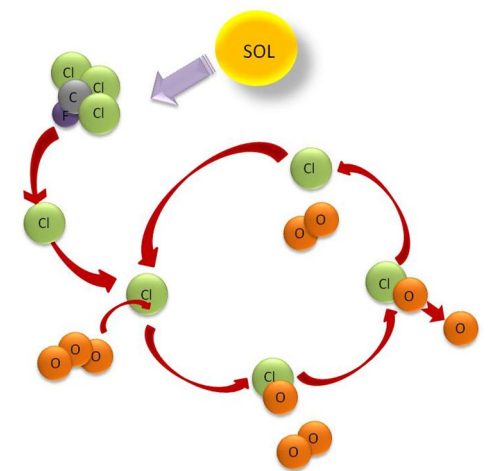
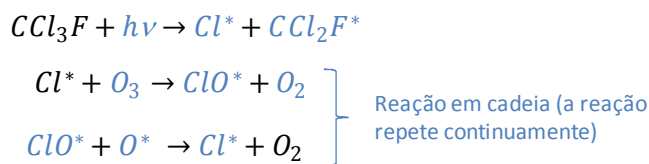
$\lambda_{\text{max}} = 308,8 \text{ nm}$, radiação ultravioleta (UV)

2.3. A ação de filtro da radiação solar desempenhada pelo ozono na estratosfera tem sido contrariada pela libertação para a atmosfera de compostos provenientes da atividade antropogénica com carácter poluente, havendo neste momento a nível mundial normas restritivas na sua utilização.

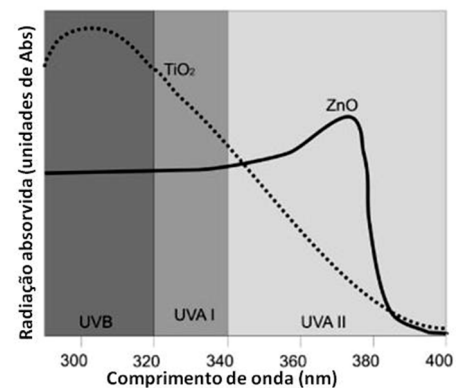
2.3.1. Designe uma classe de substâncias químicas responsável por este fenómeno.

R: Clorofluorocarbonetos (CFCs), ou compostos de bromo (Halons), ou Halometanos (ex: tetracloreto de carbono (CCl_4), 1,1,1- tricloroetano (CH_3CCl_3))

2.3.2. Interprete o esquema que traduz a destruição do ozono na estratosfera preenchendo o esquema reacional abaixo apresentado.

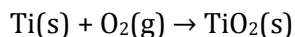
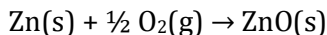


2.3.3. Apesar do ozono estratosférico desempenhar um papel determinante na remoção da radiação ionizante, mesmo assim a região espectral da radiação UVB-UVA atinge a superfície terrestre com efeitos nocivos sobre os tecidos celulares. Nesse sentido, recomenda-se o uso de protetores solares como prevenção da exposição ao Sol. Com base no gráfico, justifique a utilização de compostos inorgânicos (ZnO e TiO_2) nas formulações de protetores solares.



R: Os compostos representados absorvem respetivamente: o TiO_2 entre 280 e 390 nm com um máximo a 300 nm decrescendo rapidamente a partir dos 340 nm, o ZnO absorve entre os 280 e 390 nm com um máximo a aproximadamente 370 nm. O uso dos dois óxidos complementa-se na eficácia de absorção UVB-UVA, garantindo uma proteção eficiente na região espectral considerada.

2.4. A síntese do óxido de zinco, ZnO, a partir do zinco e do oxigénio molecular liberta 348,0 kJ por cada mole de óxido de zinco produzido. Na síntese do dióxido de titânio, TiO₂, o valor da variação da entalpia envolvido na sua síntese é de 944 kJ.mol⁻¹. As equações químicas seguintes traduzem as reações de síntese referidas.



2.4.1. Indique a variação de entalpia associada ao processo de síntese do ZnO.

R: $\Delta H = -348,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

2.4.2. Se pretender apenas sintetizar 0,50 mol de TiO₂ qual a quantidade de energia envolvida no processo.

R: $\Delta H = (944 \text{ kJ.mol}^{-1} \times 0,50 \text{ mol}) = 472 \text{ kJ}$

2.4.3 Justifique se a síntese de TiO₂ é endoenergética ou exoenergética.

R: É endoenergética (ou endotérmica) porque a variação de entalpia associada ao processo de síntese é maior do que zero (há absorção de energia sob a forma de calor pelo sistema).

Questão 3: Um Boeing 777 e a decomposição do ozono

Um estudante participante na semifinal das Olimpíadas de Química+ de Bragança observa a passagem de um avião a jato Boeing 777, cruzando o céu azul a uma altitude de 15 km, em plena estratosfera. O estudante sabe que a combustão do *jet-fuel* dos aviões a jato provoca a emissão de quantidades significativas de óxidos de nitrogénio (NO_x) que podem conduzir à decomposição do ozono (O₃) presente na estratosfera, contribuindo para a degradação da camada protetora de ozono. Deste modo, a observação do estudante fá-lo pensar acerca do impacto da passagem daquele avião no ambiente circundante. Nomeadamente, o estudante coloca as seguintes questões:

3.1. Se um Boeing 777 emite tipicamente 15 g de óxido nítrico (NO) por kg de *jet-fuel* consumido, qual é a massa total de NO emitida por este avião no decorrer de uma viagem de cruzeiro, durante a qual são consumidos 150000 L de *jet-fuel*? ($\rho_{\text{fuel}} = 0,80 \text{ kg/L}$) (25%)

$$m_{\text{fuel consumido}} = 0,80 \frac{\text{kg}}{\text{L}} * 150000 \text{ L} = 120000 \text{ kg}$$
$$m_{\text{NO}} = 15 \frac{\text{g}}{\text{kg jet fuel}} * 120000 \text{ kg jet fuel} = 1800000 \text{ g}$$

3.2. Se o ozono (O₃) se decompõe por reação com o óxido nítrico (NO), produzindo dióxido de nitrogénio (NO₂) e oxigénio (O₂), qual é a equação química acertada que representa esta decomposição? (20%)



- 3.3. Admitindo que 90% do NO emitido na viagem referida acima contribuiu para a decomposição do ozono da estratosfera, qual é a quantidade (em kg) de ozono decomposta durante toda a viagem? **(30%)**

$$m_{NO} = 0,90 * 1800000 \text{ g} = 1620000 \text{ g}$$

$$n_{NO} = \frac{m_{NO}}{M_{NO}} = \frac{1620000 \text{ g}}{30,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 53982 \text{ mol}$$

1 mol de NO reage com 1 mol de O₃

$$n_{O_3} = 53982 \text{ mol}$$

$$m_{O_3} = n_{O_3} * M_{O_3} = 53982 \text{ mol} * 48,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2591136 \text{ g} = 2591,1 \text{ kg}$$

- 3.4. Considerando a mesma decomposição da questão 3.3, qual é o volume total de NO₂ produzido nas condições: temperatura = 0°C e pressão = 1 atm; sabendo que a esta temperatura e pressão, um mol de qualquer gás ocupa um volume de 22,4 L? **(25%)**

1 mol de NO₂ é produzido pela reação de 1 mol de NO

$$n_{NO_2} = 53982 \text{ mol}$$

Usando a lei de Avogadro:

$$V_{NO_2} = \frac{n_{NO_2} * 22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = \frac{53982 \text{ mol} * 22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = 1,2092 \times 10^6 \text{ L} = 1209,2 \text{ m}^3$$

Questão 4: A “Cidade Branca”

Lisboa deve a designação “Cidade Branca” à sua grande luminosidade, consequência da reflexão da luz na água que a rodeia e do lioz branco utilizado na construção dos principais monumentos históricos, nos edifícios de habitação e em construções modernas e emblemáticas como o Pavilhão do Conhecimento ou o Centro Cultural de Belém. O lioz ou pedra lioz, um calcário raro que existe na região de Lisboa, é uma rocha sedimentar em que abundam rudistas, fósseis bivalves adormecidos há muitos milhões de anos na rocha. O lioz tem o carbonato de cálcio como componente maioritário e a sílica como principal impureza: um lioz branco típico tem 96% de carbonato de cálcio e 3% de sílica.

- 4.1. Calcule a massa de CaO obtida por decomposição de 250g de lioz branco, sabendo que o rendimento da reação de decomposição é 90%. **(121,02 g)**



$$250 \text{ g lioz branco } 96\% \text{ CaCO}_3 - 240 \text{ g CaCO}_3$$

$$240 \text{ g CaCO}_3 - 134,47 \text{ g CaO}$$

$$\text{Rendimento reacção } 90\% - 121,02 \text{ g CaO}$$

- 4.2. Calcule a massa de lioz que é necessário decompor para produzir 1,2 L de CO₂ a TPN. **(5,6 g)**



$$1 \text{ mol CO}_2 \text{ a TPN} - 22,4 \text{ L}$$

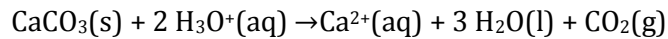
$$1,2 \text{ L} - 0,0535 \text{ mol} - 5,36 \text{ g de CaCO}_3 - 5,6 \text{ g de lioz}$$

4.3. A água do subsolo de Lisboa é normalmente uma água dura. Calcule a dureza de uma água em contacto com lioz, saturada em CaCO_3 , sabendo que a dureza é expressa em ppm deste sal e que a 25°C $K_s(\text{CaCO}_3) = 8,7 \times 10^{-9}$. (9,3 ppm)

$$\text{Solubilidade do } \text{CaCO}_3 = (8,7 \times 10^{-9})^{1/2} = 9,32 \times 10^{-5}$$

$$M(\text{CaCO}_3) = 9,3 \text{ mg/L}$$

4.4. O CaCO_3 dissolve-se em meio ácido devido a uma reação que pode ser representada por:

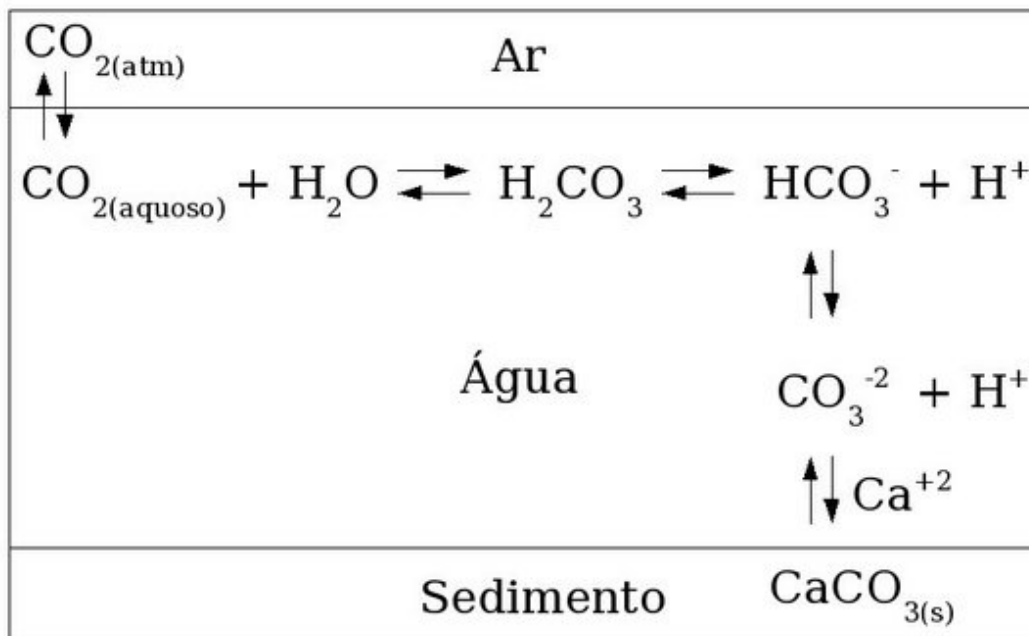


Diga qual a massa de lioz que consegue dissolver com 15 mL de uma solução com pH=0,5. (0,24 g)

$$15 \text{ mL solução pH}=0,5 - 4,74 \times 10^{-3} \text{ mol H}^+$$

$$4,74 \times 10^{-3} \text{ mol H}^+ - 2,37 \times 10^{-3} \text{ mol CaCO}_3 - 0,24 \text{ g}$$

4.5. Considere as seguintes reações e afirmações:



I. A reação responsável pela diminuição do pH das águas dos mares é a formação de ácido carbónico por reação entre o CO_2 dissolvido e a água.

II. A reação entre o carbonato de cálcio das conchas e corais e o meio ácido liberta iões Ca^{2+} , cuja hidrólise provoca o aumento da acidez da água do mar.

III. Se o pH do mar variar de 8,2 para 7,2, a concentração de H^+ aumentará por um fator de 10.

Assinale a opção que considera correta.

São verdadeiras

I

Todas

III

I e II

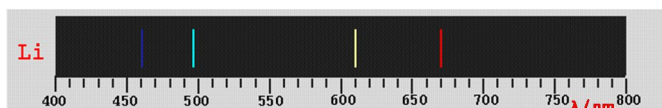
I e III

Questão 5: A magia encantadora da quantização da energia do átomo

A interpretação dos espectros de emissão atômica, que são espectros de riscas, constituiu um dos grandes desafios para os químicos do início do século XX, só ultrapassado mais tarde com o aparecimento do modelo da quantização da energia do átomo.

Hoje sabe-se que o mecanismo da emissão atômica resulta da excitação de um elétron do átomo para um nível de energia mais elevado seguido pela perda de uma quantidade discreta de energia radiante quando o elétron regressa à sua posição inicial ou a um outro nível excitado de energia inferior.

O elétron pode regressar ao estado inicial de uma só vez ou numa série de passos correspondentes a transições eletrónicas para níveis de energia intermédios.



A energia, E , correspondente à radiação de comprimento de onda λ é dada pela equação:

$$E = \frac{h c}{\lambda}$$

em que h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz no vázio.

Por exemplo, a cor vermelha da chama de lítio é atribuída à transição do elétron de valência entre o nível excitado de mais baixa energia (2p) e o estado fundamental (2s), cujo comprimento de onda é 670,8 nm.

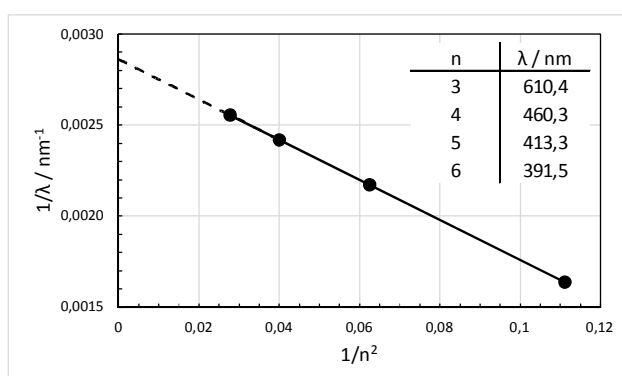
5.1. Escreva a configuração eletrónica do átomo de lítio no seu estado fundamental.



5.2. Calcule a energia referente à transição eletrónica 2p → 2s no átomo de lítio, expressa em kJ mol^{-1} .

$$E_{\text{rad}} = E(2s) - E(2p)$$
$$E = - \frac{6,636 \times 10^{-34} \times 2,998 \times 10^8 \times 6,02 \times 10^{23}}{670,8 \times 10^{-9}}$$
$$E = - 1,78 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$
$$E = - 178 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5.3. O espectro de emissão do lítio inclui, entre outras, uma série de riscas espectrais provenientes da transição do elétron de valência de orbitais nd (n : número quântico principal) para a orbital 2p, que tem a particularidade do inverso do comprimento de onda da radiação emitida ($1/\lambda$) ser diretamente proporcional a ($1/n^2$).



A origem da relação linear entre $(1/\lambda)$ e $(1/n^2)$ é devida ao facto de $(1/n^2)$ ser proporcional à energia de ionização (EI) de um átomo de lítio excitado num nível energético nd.

$$EI(nd) = k \frac{1}{n^2}$$

em que k é uma constante.

Explique por que é que a série de riscas espectrais provenientes da transição $nd \rightarrow 2p$ não contém as riscas correspondentes a $n=1$ e $n=2$.

Os níveis 1d ou 2d não existem pelo que não poderá haver emissão de radiação para $n=1$ e $n=2$.

5.4. No limite, para que valor tende a EI de um átomo de lítio excitado num nível energético nd quando n aumenta sucessivamente? Selecione a resposta correta.

- um zero infinito constante k

5.5. Use o gráfico para determinar a EI de um átomo de lítio excitado no nível energético 2p, expressa em $J \text{ mol}^{-1}$.

$$E_{rad} = EI(2p) - EI(nd)$$

$$\frac{hc}{\lambda} = EI(2p) - k \frac{1}{n^2}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{EI(2p)}{hc} - \frac{k}{hc n^2}$$

$$\text{ordenada na origem} = \frac{EI(2p)}{hc}$$

$$\frac{EI(2p)}{hc} = 2,86 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$EI(2p) = 2,86 \times 10^6 \times 6,626 \times 10^{-34} \times 2,998 \times 10^8 \times 6,02 \times 10^{23}$$

$$EI(2p) = 342 \text{ kJ mol}^{-1}$$