

O Elite Resolve

ELITE
PRÉ-VESTIBULAR
c a m p i n a s

*Você na elite
das universidades!*



UNICAMP 2004

SEGUNDA FASE

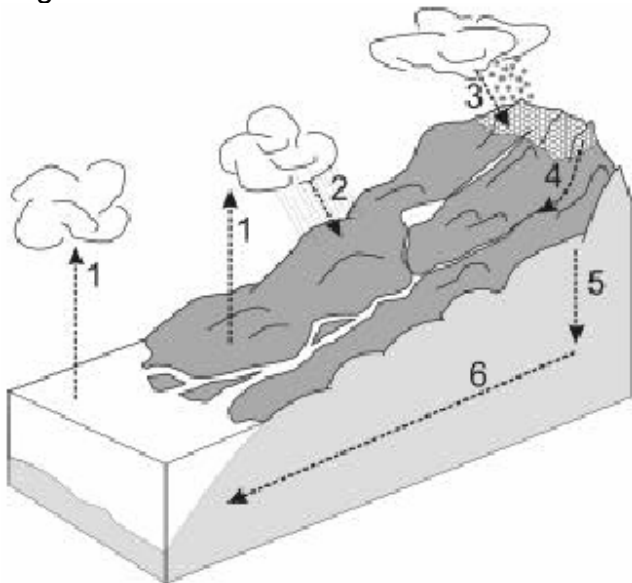
QUÍMICA

✓ QUÍMICA

Vivemos em uma época notável. Os avanços da ciência e da tecnologia nos possibilitam entender melhor o planeta em que vivemos. Contudo, apesar dos volumosos investimentos e do enorme esforço em pesquisa, a Terra ainda permanece misteriosa. O entendimento desse sistema multifacetado, físico-químico-biológico, que se modifica ao longo do tempo, pode ser comparado a um enorme quebra-cabeças. Para entendê-lo, é necessário conhecer suas partes e associá-las. Desde fenômenos inorgânicos até os intrincados e sutis processos biológicos, o nosso desconhecimento ainda é enorme. Há muito o que aprender. Há muito trabalho a fazer.

Nesta prova, vamos fazer um pequeno ensaio na direção do entendimento do nosso planeta, a Terra, da qual depende a nossa vida.

1. A figura abaixo representa o ciclo da água na Terra. Nela estão representados processos naturais que a água sofre em seu ciclo. Com base no desenho, faça o que se pede:



a) Considerando que as nuvens são formadas por minúsculas gotículas de água, que mudança(s) de estado físico ocorre(m) no processo 1?

b) Quando o processo 1 está ocorrendo, qual o principal tipo de ligação que está sendo rompido/formado na água?

c) Cite pelo menos um desses processos (de 1 a 6) que, apesar de ser de pequena intensidade, ocorre no sul do Brasil. Qual o nome da mudança de estado físico envolvida nesse processo?

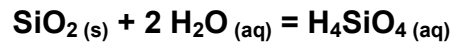
SOLUÇÃO:

a) No processo 1 ocorrem as transformações de evaporação da água (a passagem do estado líquido para o estado gasoso) seguida de condensação (passagem do estado gasoso para o estado líquido) em gotículas, originando nuvens.

b) Quando as moléculas de água passam do estado líquido para o estado gasoso, rompem-se as ligações intermoleculares por pontes de hidrogênio. Já na passagem do estado gasoso para o estado líquido, na formação das nuvens, as pontes de hidrogênio que existem no estado líquido e no estado sólido voltam a se formar. Lembre-se de que, na passagem de um estado para outro, a estrutura interna das moléculas não é alterada, mas sim as interações intermoleculares são modificadas, devido ao processo de mudança de estado ser um processo físico, e não químico.

c) O processo 3 ocorre no sul do Brasil devido às baixas temperaturas dessa região. A transformação em questão é a solidificação – a passagem do estado líquido (nuvens) para o estado sólido (cristais de gelo).

2. Cerca de 90% da crosta e do manto terrestres são formados por minerais silicáticos. Entender muitos processos geoquímicos significa conhecer bem o comportamento dessas rochas em todos os ambientes. Um caso particular desse comportamento na crosta é a solubilização da sílica (SiO_2) por água a alta temperatura e pressão. Esse processo de dissolução pode ser representado pela equação:



Em determinado pH a 300 °C e 500 atmosferas, a constante de equilíbrio para essa dissolução, considerando a água como solvente, é de 0,012.

a) Escreva a expressão da constante de equilíbrio para esse processo de dissolução.

b) Determine a concentração em g L^{-1} de H_4SiO_4 aquoso quando se estabelece o equilíbrio de dissolução nas condições descritas.

SOLUÇÃO:

a) Na reação mostrada na questão, temos um equilíbrio heterogêneo. Lembrando-se de que, na fórmula da constante de equilíbrio, não consideramos a água, por ser o solvente, e nem o composto sólido, por ter concentração constante. Resulta então que a constante de equilíbrio é dada pela seguinte expressão:

$$k = [\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})]$$

b) A partir da dada expressão acima, temos que no equilíbrio:

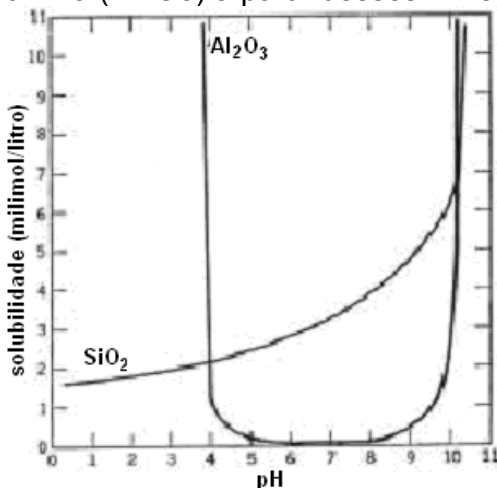
$$k = [\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})] = 0,012 = [\text{n}^\circ \text{ moles de } \text{H}_4\text{SiO}_4 / \text{litro}]$$

$$M(\text{H}_4\text{SiO}_4) = 1 \times 4 + 28,1 \times 1 + 16 \times 4 = 96,1 \text{ g/mol} \quad (M = \text{massa molar})$$

Temos:

$$\begin{aligned} m &= M \times [\text{H}_4\text{SiO}_4] \Rightarrow m = 96,1 \text{ [g/mol]} \times 0,012 \text{ [mol/litro]} \\ &\Rightarrow m = 1,153 \text{ g/litro} \end{aligned}$$

3. Na superfície da Terra, muitos minerais constituintes de rochas sofrem transformações decorrentes das condições superficiais determinadas pelas chuvas, pelo calor fornecido pelo Sol e pela presença de matéria orgânica. Por exemplo, minerais de composição alumino-silicática poderão originar a bauxita (minério de alumínio rico em Al_2O_3), ou então, laterita ferruginosa (material rico em ferro), dependendo da retirada de sílica e a conseqüente concentração seletiva de óxidos de alumínio ou ferro, respectivamente. O gráfico representa as condições sob as quais se dá a solubilização em água da sílica (SiO_2) e da alumina (Al_2O_3) a partir desses minerais, em função do pH.



a) Considerando o gráfico, diga que substância predomina, em solução aquosa, sob as condições de pH 3.

b) E sob as condições de pH 8, que substância predomina em solução aquosa?

c) Em que faixa de pH a solubilização seletiva favorece a formação de material residual rico em Al_2O_3 ? Justifique.

d) A espécie H_4SiO_4 formada na dissolução do SiO_2 , que também pode ser escrita como $\text{Si}(\text{OH})_4$, em solução aquosa, apresenta caráter ácido ou básico?

Justifique, usando as informações contidas no gráfico.

SOLUÇÃO:

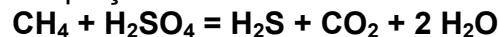
a) Através da leitura do gráfico, podemos descobrir facilmente que a um pH igual a 3, a solubilidade do Al_2O_3 é bem maior do que a do SiO_2 . Esta leitura nos fornece a informação de que a alumina dissolvida em solução aquosa é uma substância predominante com relação à sílica, para este pH.

b) Similarmente à leitura efetuada no item (a), temos que, a um pH igual a 8, a substância que tem maior solubilidade é a sílica, logo, neste valor de potencial hidrogeniônico, esta é a substância que predomina na solução aquosa.

c) Na faixa de pH entre 5 e 9, a solubilidade do Al_2O_3 é praticamente nula. Esta é a faixa que a solubilidade seletiva obtém os melhores resultados.

d) Pelo gráfico, temos que, para uma faixa de pH superior a 10, a solubilidade do SiO_2 aumenta consideravelmente. Isso se deve à reação entre os reagentes SiO_2 e OH^- ocorrer mais facilmente do que a reação entre o SiO_2 e o H^+ , (mostrado no gráfico pela baixa solubilidade entre do SiO_2 em faixas baixas de pH). A partir destas informações podemos caracterizar a sílica como tendo caráter ácido.

4. As condições oxidativas/redutoras e de pH desempenham importantes papéis em diversos processos naturais. Desses dois fatores dependem, por exemplo, a modificação de rochas e a presença ou não de determinados metais em ambientes aquáticos e terrestres, disponíveis à vida. Ambos os fatores se relacionam fortemente à presença de bactérias sulfato-redutoras atuantes em sistemas anaeróbicos. Em alguns sedimentos, essas bactérias podem decompor moléculas simples como o metano, como está simplificada representado pela equação abaixo:



a) Considerando o caráter ácido-base dos reagentes e produtos, assim como a sua força relativa, seria esperado um aumento ou diminuição do pH da solução onde a bactéria atua? Justifique.

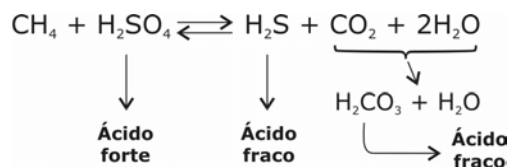
b) Nas condições padrão, esse processo seria endotérmico ou exotérmico? Justifique com o cálculo da variação de entalpia dessa reação nas condições padrão.

Dados- Entalpias padrão de formação em kJ mol^{-1} : $\text{CH}_4 = -75$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = -909$; $\text{H}_2\text{S} = -21$;

$\text{CO}_2 = -394$; $\text{H}_2\text{O} = -286$.

SOLUÇÃO:

a) Observando o esquema abaixo,



podemos perceber que, nos reagentes temos a presença de um ácido forte, o ácido sulfúrico enquanto nos produtos, temos a presença de dois ácidos fracos. Deduzimos daí que há um aumento de pH à medida que as bactérias sulfato-redutoras atuam no sistema.

b) Lembrando-se de que $\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$, temos que:

$$H_{\text{produtos}} = H(\text{H}_2\text{S}) + H(\text{CO}_2) + 2 H(\text{H}_2\text{O}) = -21 - 394 - 2*(-286) = -987 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{\text{reagentes}} = H(\text{CH}_4) + H(\text{H}_2\text{SO}_4) = -75 - 909 = -984$$

A diferença $\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} = -987 - (-984) = -3 \text{ kJ/mol}$

Daí, temos que a reação é exotérmica.

5. A matéria orgânica viva contém uma relação $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ constante. Com a morte do ser vivo, essa razão vai se alterando exponencialmente com o tempo, apresentando uma meia-vida de 5600 anos.

Constatou-se que um riacho, onde ocorreu uma grande mortandade de peixes, apresentava uma quantidade anômala de substâncias orgânicas. Uma amostra da água foi retirada para análise. Estudando-se os resultados analíticos referentes à relação $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$, concluiu-se que a poluição estava sendo provocada por uma indústria petroquímica e não pela decomposição natural de animais ou plantas que tivessem morrido recentemente.

a) Como foi possível, com a determinação da relação $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$, afirmar com segurança que o problema tinha se originado na indústria petroquímica?

b) Descreva, em poucas palavras, duas formas pelas quais a presença dessa matéria orgânica poderia ter provocado a mortandade de peixes.

SOLUÇÃO:

a) Através da análise da taxa de carbono-14 realizada no riacho, provavelmente, foi descoberta uma relação muito menor entre $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ do que a esperada. Isso evidenciou que matéria orgânica decomposta

há muito mais tempo foi despejada na água. Tal poluição não poderia ter sido gerada pelas plantas e vegetação aquática em decomposição mortas recentemente, pois, caso assim o fosse, a relação $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ praticamente não se alteraria visto que o tempo para a desintegração radioativa do carbono-14 é de 5.600 anos. A única alternativa restante é a da poluição ter sido gerada pela indústria petroquímica, uma vez que petróleo é na verdade matéria orgânica morta há milhões de anos.

b) 1 - A matéria orgânica em excesso dificulta a dissolução do oxigênio atmosférico, diminuindo assim o oxigênio disponível para os peixes.

2 - A matéria orgânica em demasia turvaria o riacho, impossibilitando a chegada de luz eficazmente em todos os seus pontos. Alguns tipos de alimento, como fitoplanctons e algas necessitam de luz em abundância para sobreviverem e se reproduzirem. A diminuição da quantidade de alimento no riacho acaba por provocar a mortandade dos peixes.

6. A síntese de alimentos no ambiente marinho é de vital importância para a manutenção do atual equilíbrio do sistema Terra. Nesse contexto, a penetração da luz na camada superior dos oceanos é um evento fundamental. Ela possibilita, por exemplo, a fotossíntese, que leva à formação do fitoplâncton, cuja matéria orgânica serve de alimento para outros seres vivos. A equação química abaixo, não-balanceada, mostra a síntese do fitoplâncton. Nessa equação o fitoplâncton é representado por uma composição química média.



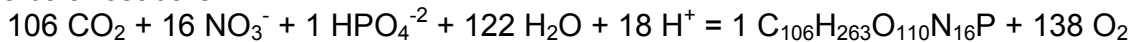
a) Reescreva essa equação química balanceada.

b) De acordo com as informações do enunciado, a formação do fitoplâncton absorve ou libera energia? Justifique.

c) Além da produção de alimento, que outro benefício a formação do fitoplâncton fornece para o sistema Terra?

SOLUÇÃO:

a) A equação balanceada é:



O equilíbrio desta equação fica imediato a partir do momento que consideremos o coeficiente da fórmula do fitoplâncton igual a 1, porém a Unicamp não nos deu evidências para esse procedimento.

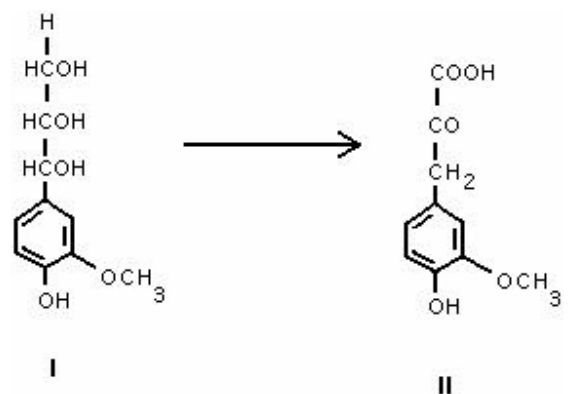
b) Observando a passagem "...a penetração de luz nas camadas superiores dos oceanos é um evento fundamental. Ela possibilita, por exemplo, a fotossíntese, que leva à formação dos fitoplânctons..." nos mostra que a formação dos fitoplânctons é um processo que absorve energia.

c) Podemos observar, pela reação, que a formação do fitoplâncton libera oxigênio para o meio ambiente além de consumir CO_2 .

7. É voz corrente que, na Terra, tudo nasce, cresce e morre dando a impressão de um processo limitado a um início e a um fim. No entanto, a vida é permanente transformação. Após a morte de organismos vivos, a decomposição microbiológica é manifestação de ampla atividade vital. As plantas, por exemplo, contêm lignina, que é um complexo polimérico altamente hidroxilado e metoxilado, multi-ramificado. Após a morte do vegetal, ela se transforma pela ação microbiológica.

A substância I, cuja fórmula estrutural é mostrada no esquema ao lado, pode ser considerada como um dos fragmentos de lignina. Esse fragmento pode ser metabolizado por certos microorganismos, que o transformam na substância II.

a) Reproduza a fórmula estrutural da substância II no caderno de respostas, identifique e dê os nomes de três grupos funcionais nela presentes.



b) Considerando as transformações que ocorrem de I para II, identifique um processo de oxidação e um de redução, se houver.

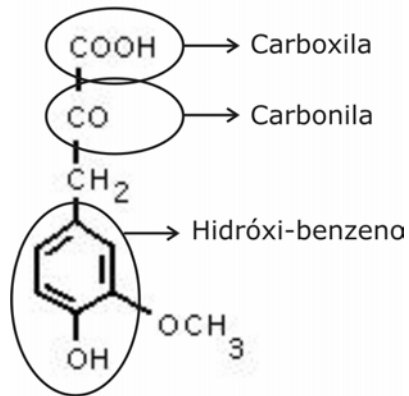
SOLUÇÃO:

a) Nos grupos funcionais indicados abaixo, temos:

carboxila – grupo funcional de ácido

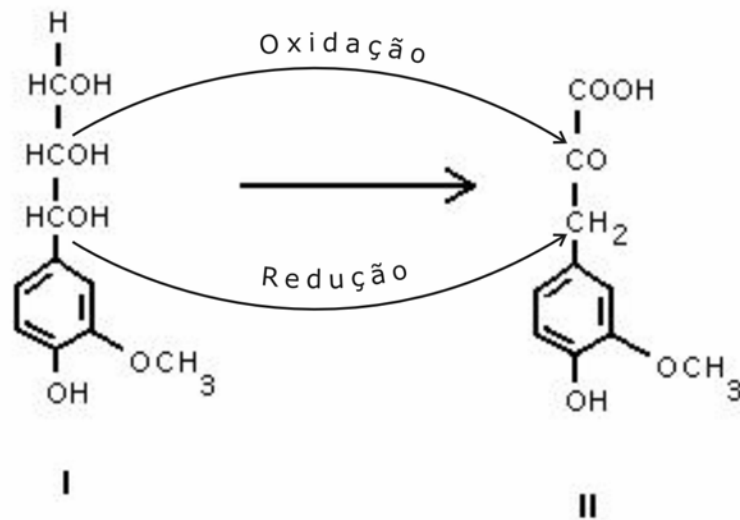
carbonila – grupo funcional de cetonas

hidróxi-benzeno – grupo funcional de fenóis (hidroxila ligada a carbono insaturado)



II

b)



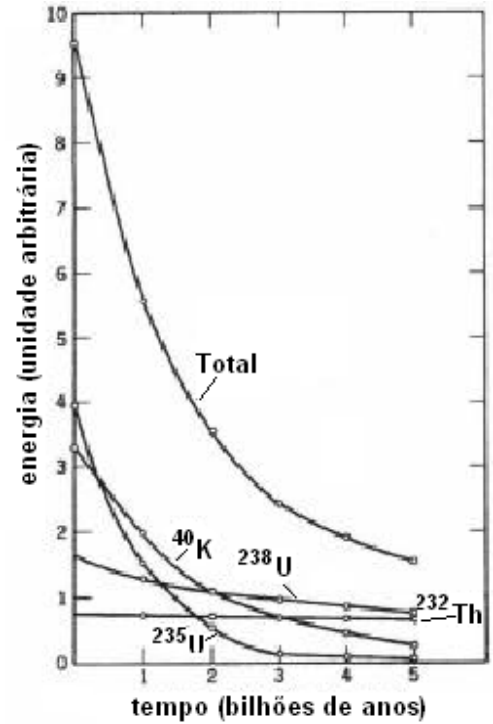
a)

8. Existem várias hipóteses quanto à origem da Terra e sobre os acontecimentos que geraram as condições físico-químico-biológicas dos dias de hoje. Acredita-se que o nosso planeta tenha se formado há cerca de 4550 milhões de anos. Um dos estágios, logo no início, deve ter sido o seu aquecimento, principalmente pela radioatividade. A figura mostra a produção de energia a partir de espécies radioativas e suas abundâncias conhecidas na Terra.

a) Quantas vezes a produção de energia radiogênica (radioativa) era maior na época inicial de formação da Terra, em relação aos dias atuais?

b) Quais foram os dois principais elementos responsáveis pela produção de energia radiogênica na época inicial de formação da Terra?

c) E nos dias de hoje, quais são os dois principais elementos responsáveis pela produção dessa energia?



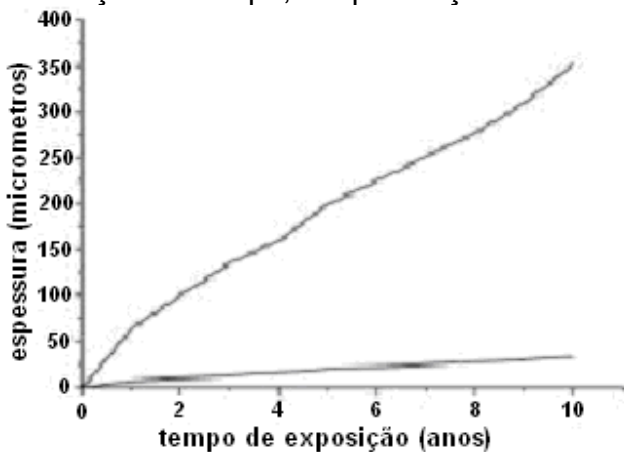
SOLUÇÃO:

a) Podemos ver pelo gráfico que no tempo zero, no estágio inicial da origem da Terra, o valor da energia radioativa liberada é igual a aproximadamente 9,5 e, para a época atual, o valor lido no gráfico é cerca de 1,5. Logo, chegamos à conclusão de que a produção de energia radiogênica era 6,33 vezes maior na época do início da formação do nosso planeta.

b) Através da leitura do gráfico: ^{235}U e ^{40}K

c) Novamente, através da leitura do gráfico: ^{238}U e ^{232}Th .

9. Coincidentemente, duas equipes independentes de geólogos brasileiros encontraram dois meteoritos. Um foi encontrado em Cabaceiras, Paraíba, na região do polígono das secas e o outro em São Félix do Xingu, na Amazônia. Os dois eram, essencialmente, constituídos por ferro metálico. Um deles (A), no entanto, apresentava uma película de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de 300×10^{-6} m de espessura, enquanto que o outro (B) apresentava uma superfície pouco alterada. Suspeita-se que ambos tiveram a mesma origem, tendo, portanto, a mesma composição química original. O gráfico abaixo representa a formação de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em função do tempo, em presença de ar atmosférico com umidades relativas diferentes.



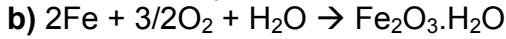
a) Qual dos meteoritos, A ou B, caiu na região do Xingu? Justifique.

b) Escreva a equação química que representa a formação da substância que recobre a superfície do meteorito.

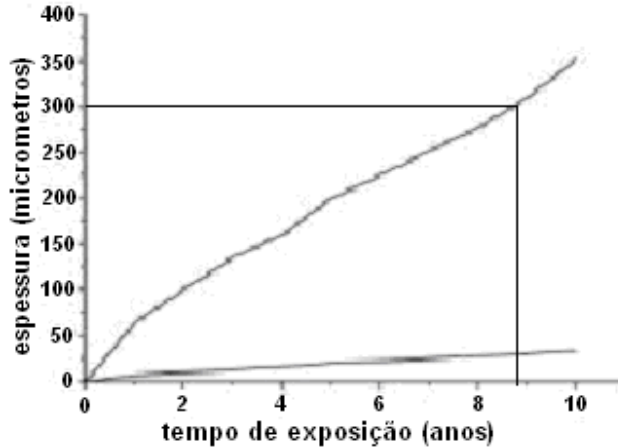
c) Há quanto tempo, pode-se estimar, caiu na Terra o meteorito que foi encontrado oxidado?

SOLUÇÃO:

a) Pela camada de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ encontrada no meteorito A, podemos concluir que este foi o que caiu na região amazônica. A umidade relativa do ar encontrada na região do Xingu é mais alta do que no polígono das secas, na Paraíba. Em vista desse fato, o ferro constituinte do meteorito que sofreu maior exposição à umidade foi o que desenvolveu maior película de óxido de ferro hidratado.



c)



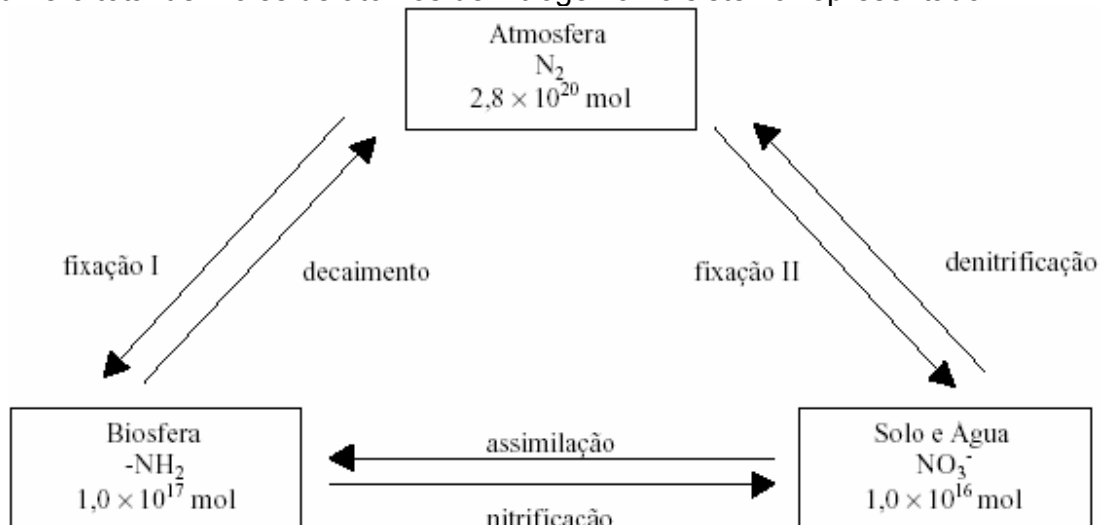
Pela leitura do gráfico, podemos visualizar que, a espessura de 300 micrômetros ocorre para aproximadamente 8,8 anos. Logo, o meteorito foi descoberto cerca de 8,8 anos após a sua queda.

10. O nitrogênio é importantíssimo para a vida na Terra. No entanto, para que entre nos ciclos biológicos é fundamental que ele seja transformado, a partir da atmosfera, em substâncias aproveitáveis pelos organismos vivos. O diagrama abaixo mostra, de modo simples, o seu ciclo na Terra. Os retângulos representam os reservatórios naturais contendo quantidades de compostos de nitrogênio. No diagrama estão representados os processos envolvidos, as quantidades totais de nitrogênio e, em cada retângulo, as espécies predominantes.

a) Quais dos processos representam oxidação de uma espécie química em outra?

b) Em qual espécie química desse ciclo o nitrogênio apresenta o maior número de oxidação? Qual é o seu número de oxidação nesse caso? Mostre como chegou ao resultado.

c) Qual é o número total de moles de átomos de nitrogênio no sistema representado?



SOLUÇÃO:

a)

	N ₂	NH ₂	NO ₃ ⁻
NOx do nitrogênio	0	-3	+5

Da análise da tabela pode-se concluir que ocorre oxidação nos processos de fixação II (N₂ → NO₃⁻), nitrificação (NH₂ → NO₃⁻) e decaimento (NH₂ → N₂).

b) A espécie química do nitrogênio que apresenta maior número de oxidação é o NO₃⁻ com número de oxidação igual a +5.

Sabe-se que o número de oxidação do oxigênio é igual a -2 e que a soma dos números de oxidação multiplicados pela atomicidade de cada átomo em um determinado íon é igual à própria carga do íon.

Daí: $-1 = 3 \cdot (-2) + \text{NOx}(\text{nitrogênio}) \Rightarrow \text{NOx}(\text{nitrogênio}) = +5$

c) Discriminando os moles existentes no sistema (já convertidos para a mesma potência de dez) temos:

Atmosfera: $2 \cdot 2800 \times 10^{17}$ moles = 5600×10^{17}

Biosfera: $1,0 \times 10^{17}$ moles

Solo e água: $0,1 \times 10^{17}$ moles

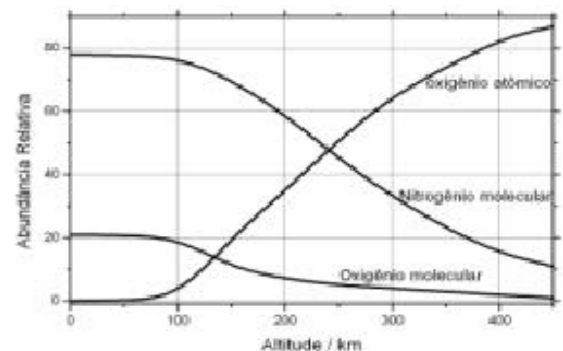
A soma desses valores nos fornecem: $5601,1 \times 10^{17}$ moles de átomos de nitrogênio. Pode-se dizer, portanto, que a quantidade é aproximadamente $5,6 \times 10^{20}$, pois a quantidade de nitrogênio nos solos e na biosfera é extremamente pequena em relação à quantidade na atmosfera.

11. A Terra é um sistema em equilíbrio altamente complexo, possuindo muitos mecanismos auto-regulados de proteção. Esse sistema admirável se formou ao longo de um extenso processo evolutivo de 4550 milhões de anos.

A atmosfera terrestre é parte integrante desse intrincado sistema. A sua existência, dentro de estreitos limites de composição, é essencial para a preservação da vida. No gráfico abaixo, pode-se ver a abundância relativa de alguns de seus constituintes em função da altitude. Um outro constituinte, embora minoritário, que não se encontra na figura é o ozônio, que age como filtro protetor da vida na alta atmosfera. Na baixa atmosfera, a sua presença é danosa à vida, mesmo em concentrações relativamente baixas.

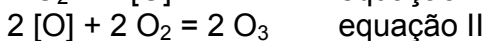
a) Considerando que o ozônio seja formado a partir da combinação de oxigênio molecular com oxigênio atômico, e que este seja formado a partir da decomposição do oxigênio molecular, escreva uma seqüência de equações químicas que mostre a formação do ozônio.

b) Tomando como base apenas o gráfico e as reações químicas citadas no item a, estime em que altitude a formação de ozônio é mais favorecida do ponto de vista estequiométrico. Justifique.



SOLUÇÃO:

a)



b) Do ponto de vista estequiométrico, temos na equação II que o número de moles de oxigênio molecular e de oxigênio atômico é igual. Na situação evidenciada a uma altitude de aproximadamente 130 km, temos que o cruzamento das curvas de oxigênio atômico e molecular. À direita deste ponto teríamos falta

de oxigênio molecular e, à esquerda, teríamos falta de oxigênio atômico. Portanto, a 130 km temos a melhor situação, do ponto de vista estequiométrico, para a formação de ozônio.

12. Os gêiseres são um tipo de atividade vulcânica que impressiona pela beleza e imponência do espetáculo. A expulsão intermitente de água em jatos na forma de chafariz é provocada pela súbita expansão de água profunda, superaquecida, submetida à pressão de colunas de água que chegam até à superfície. Quando a pressão da água profunda supera a da coluna de água, há uma súbita expansão, formando-se o chafariz até a exaustão completa, quando o ciclo recomeça.

a) Se a água profunda estiver a 300 °C e sua densidade for 0,78 g cm⁻³, qual será a pressão (em atmosferas) de equilíbrio dessa água supondo-se comportamento de gás ideal? R = 82 atm cm⁻³ mol⁻¹ K⁻¹.

b) Nas imediações dos gêiseres, há belíssimos depósitos de sais inorgânicos sólidos que se formam a partir da água que aflora das profundezas. Dê dois motivos que justifiquem tal ocorrência.

SOLUÇÃO:

a) Com a informação de que devemos considerar o comportamento da água profunda como um gás ideal, podemos usar a equação de Clapeyron ($PV = nRT$) em que:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Como a densidade nos foi dada e $d = m/V$, podemos adaptar a equação em função da densidade, lembrando que $n = m/M$:

$$P = \frac{mRT}{MV} \Rightarrow P = \frac{dRT}{M}$$

Substituindo os valores, temos:

$$P = \frac{0,78 \cdot 82 \cdot (300 + 273)}{18} \Rightarrow P = 2036,06 \text{ atm}$$

b)

- 1) Nas profundezas, a solubilidade dos sais inorgânicos é elevada devido à alta temperatura e pressão da água. A expulsão de água dos gêiseres provoca a expulsão de grande quantidade de sais nela dissolvidos. Ao atingir a atmosfera, a pressão e a temperatura da água diminuem, reduzindo também a solubilidade dos sais e provocando a cristalização destes.
- 2) Após sua afloração a partir dos gêiseres, a água evapora e os sais cristalizam, sendo lançados no solo, gerando belos depósitos.



**100% de aprovação na
primeira fase da Unicamp 2004
(turma Exatas)!**