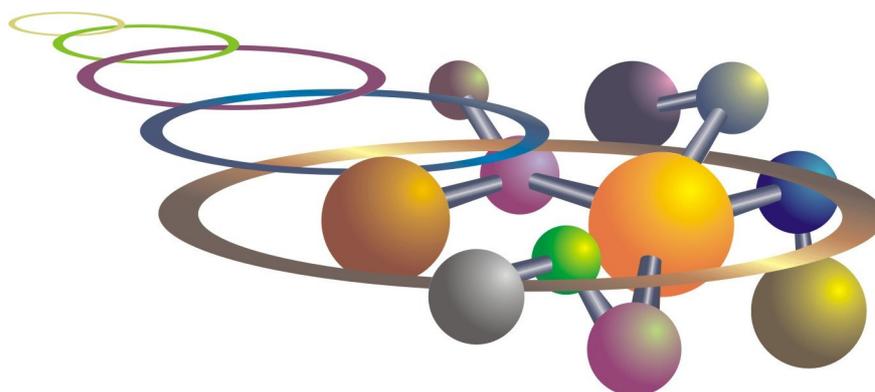


**Universidade Federal do Piauí**  
Educação Ciência Arte Inclusão Social

**EXAME SELETIVO PARA  
38<sup>th</sup> INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD  
CORÉIA, JULHO DE 2006**



**PROGRAMA NACIONAL OLIMPÍADAS DE QUÍMICA**

**Apoio:**



**ABRIL 2006**



### QUESTÃO 1

Nas estruturas da fluorita e da antifluorita (Figura 1) as posições dos cátions e ânions, nas redes cristalinas, encontram-se invertidas.

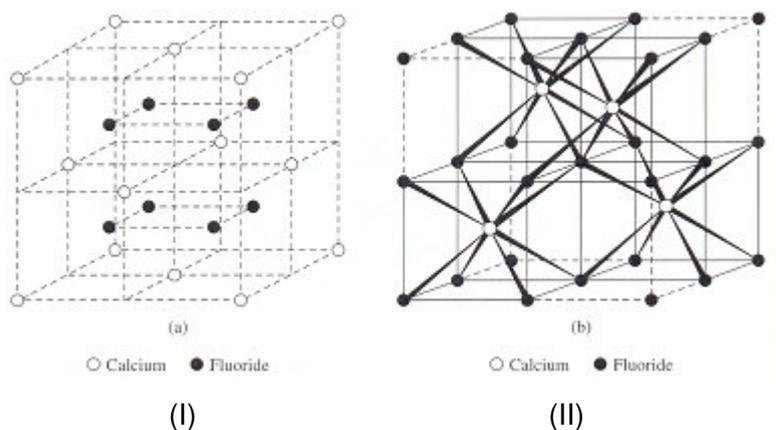


Figura 1. Estruturas da fluorita (I) e antifluorita (II)

- Mostre as diferenças entre as estruturas fluorita e antifluorita em termos de empacotamento de esferas e arranjo adotados pelos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{F}^-$ .
- Determine o número de átomos Ca e F existentes na célula unitária das estruturas.
- Cite o número de coordenação do  $\text{Ca}^{2+}$  na antifluorita.
- Descreva as etapas do ciclo termodinâmico, com as respectivas equações químicas balanceadas, que ilustram a formação do cristal  $\text{CaF}_2$ .
- Como se pode prever, empiricamente, a solubilidade de um determinado cristal em água? (Obs: Fluoreto de cálcio é praticamente insolúvel em água).

### QUESTÃO 2

Quando se queima uma amostra de 0,3212 g de glicose numa bomba calorimétrica, a volume constante, cuja constante calorimétrica é  $641 \text{ JK}^{-1}$ , a elevação de temperatura é de 7,793 K.

Pede-se:

- Calcule a energia interna padrão de combustão.
- Calcule a entalpia padrão de combustão
- Calcule a entalpia padrão de formação da glicose
- Que altura pode subir uma pessoa de 65 kg com a energia da combustão da amostra, admitindo que 25% possam ser convertidos em trabalho?

Dados:  $M_{\text{Glicose}} = 180,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_f H^\circ (\text{CO}_{2(\text{g})}) = - 393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = - 285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$

### QUESTÃO 3

Considere uma solução ácida contendo os íons metálicos  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  todos em concentrações iguais a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Suponha que  $\text{KOH}$  é adicionado lentamente a esta mistura com vigorosa agitação. Assumindo que os efeitos da força iônica são iguais para todos os íons, pergunta-se:

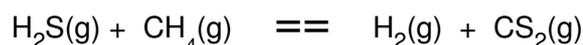
- Qual hidróxido metálico irá precipitar primeiro? Justifique sua resposta através de cálculos.
- Qual a ordem de precipitação após a adição de  $\text{KOH}$  suficiente para precipitarem todos os hidróxidos? Justifique sua resposta através de cálculos.
- Em que pH irá precipitar o primeiro hidróxido, assumindo condições de equilíbrio? É necessário que a solução seja básica para precipitarem todos os hidróxidos? Justifique sua resposta através de cálculos.
- É possível separar quantitativamente uma mistura contendo os íons cobre e íons cálcio nas concentrações acima, mediante o controle de pH? Justifique sua resposta calculando a faixa de pH adequada para a separação.

Dados os valores de  $K_{ps}$  dos três hidróxidos

Precipitados	$K_{ps}$
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$5,0 \times 10^{-3}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$1,3 \times 10^{-6}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$1,6 \times 10^{-19}$

### QUESTÃO 4

Uma mistura de 11,02 mmol de  $\text{H}_2\text{S}$  e 5,48 mmol de  $\text{CH}_4$  foi colocada em um reator com um catalisador de Platina e, o equilíbrio



foi estabelecido em  $700^\circ\text{C}$  e 762 torr. Retirou-se o catalisador da mistura reacional e em seguida a mistura foi resfriada. Através de análises da mistura no equilíbrio encontrou-se 0,711 mmol de  $\text{CS}_2$ . Determine:

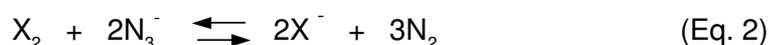
- as frações molares de cada substância envolvida,
- as percentagens molares
- as pressões parciais,
- $K_p$  e o  $\Delta G^0$  para a reação em  $700^\circ\text{C}$

**QUESTÃO 5**

O íon pseudo-haleto 1,2,3,4-tiazol-5-tiolato,  $\text{CS}_2\text{N}_3^-$  ( $\text{X}^-$ , Estrutura I) tem seu espectro eletrônico bem caracterizado em meio aquoso, para o qual tem-se:  $\lambda_{\text{máx.}} = 314 \text{ nm}$  e  $\epsilon_{\text{máx.}} = 7,4 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Sua oxidação com iodo resulta no pseudo-halogênio correspondente ( $\text{CS}_2\text{N}_3$ )<sub>2</sub> ( $\text{X}_2$ , Estrutura II), cujo pico de absorção coincide com o do reagente (314 nm).



Em solução ligeiramente ácida (pH 5,0) o produto reage quantitativamente com o íon azoteto, regenerando o ânion pseudo-haleto.

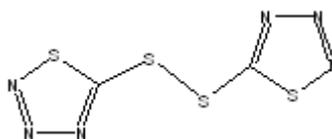


Para determinar a absorvidade molar de  $\text{X}_2$ , foram varridos espectros de soluções do composto a diferentes concentrações em cela de 1,0 cm, antes e depois da adição de algum excesso de  $\text{NaN}_3$  sólido. As absorbâncias  $A_{\text{X}_2}$  (antes) e  $A_{\text{X}^-}$  (depois) da adição de azoteto foram anotadas e usadas no cálculo de  $\epsilon_{\text{X}_2}$  a cada concentração (tabela de dados anexa).

- Sabendo que as duas soluções obedecem a lei de Lambert-Beer na faixa de concentração usada e com base na estequiometria da (Eq. 2), deduza uma expressão que permita calcular  $\epsilon_{\text{X}_2}$  em função de  $A_{\text{X}_2}$  e  $A_{\text{X}^-}$ .
- Use a expressão encontrada para construir a 4ª coluna da tabela de dados e decida se os valores encontrados são consistentes o suficiente para que a média dos mesmos tenha credibilidade.
- Plote  $A_{\text{X}_2}$  vs  $C_{\text{X}_2}$  e determine  $\epsilon_{\text{X}_2}$ , também graficamente, usando a mesma tabela.

$10^4 C_{\text{X}_2} \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	$A_{\text{X}_2} \text{ (314 nm)}$	$A_{\text{X}^-} \text{ (314 nm)}$	$\epsilon_{\text{X}_2} \text{ (Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$
0,20	0,27	0,30	
0,36	0,49	0,53	
0,63	0,87	0,94	
0,89	1,23	1,32	
1,15	1,60	1,69	

Estrutura I



Estrutura II

### QUESTÃO 6

O espectro de emissão, ou de absorção, do átomo de hidrogênio pode ser entendido pelo modelo atômico de Bohr, como sendo devido a transições entre níveis de energias eletrônicas, onde os níveis de energia para o elétron no átomo são dados pela Equação 1, onde  $m$  é a massa reduzida do átomo, definida pela Equação 2. Na Equação 2,  $m_N$  é a massa do núcleo e  $m_e$  é a massa do elétron. A frequência  $n$  da luz emitida, ou absorvida, pelo átomo de hidrogênio é dada pela relação  $\Delta E = [E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}] = h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck;  $Z$ =número atômico;  $e$ =carga do elétron;  $\epsilon_0$ =permissividade do vácuo.

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\mu = \frac{m_N \cdot m_e}{m_N + m_e} \quad (\text{Equação 2})$$

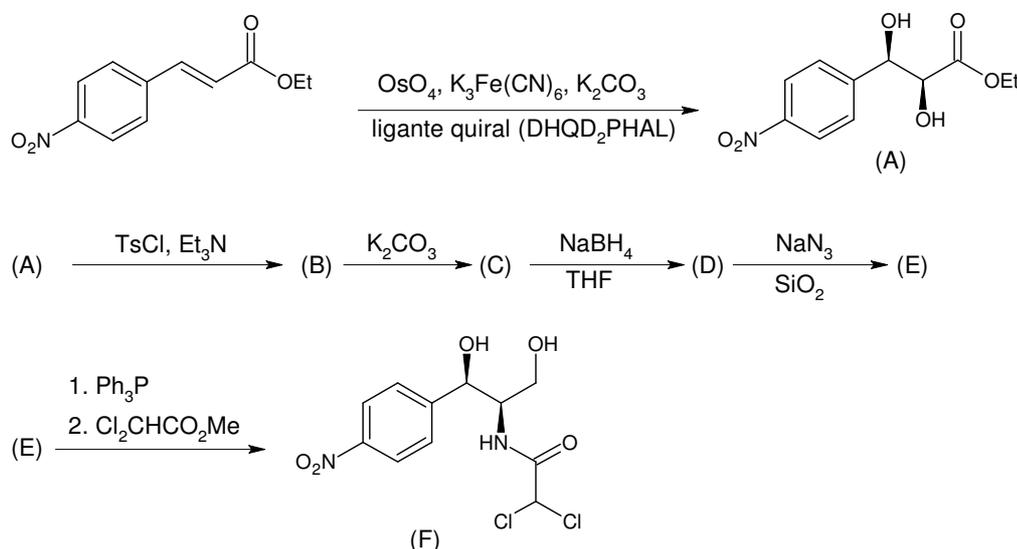
I – Com base nessas informações, assinale a alternativa correta:

- (a) os espectros dos isótopos  $^1\text{H}$  (hidrogênio) e  $^2\text{H}$  (deutério) serão iguais.
- (b) os espectros dos isótopos  $^1\text{H}$  (hidrogênio) e  $^2\text{H}$  (deutério) serão diferentes.
- (c) o espectro do átomo de hidrogênio não depende da massa do núcleo.
- (d) o espectro do átomo de hidrogênio é contínuo, como o espectro da luz solar.

II – Calcule a energia de ionização do átomo de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ), ou seja, a energia necessária para remover o elétron do átomo no estado fundamental ( $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + e^-$ ), sabendo que a Equação 1 se reduz a  $E_n = -13,6 \text{ eV} / n^2$ .

### QUESTÃO 7

Considere a seqüência sintética abaixo, que leva à preparação do CLORANFENICOL (F):





- a) Escreva as estruturas dos compostos “B”, “C”, “D” e “E”
- b) Assinale a opção correspondente à configuração do CLORANFENICOL (F) obtido nesta síntese
- (A) D-Eritro                      (C) D-Treo  
(B) L-Eritro                      (D) L-Treo
- c) Desenhe a projeção de Fischer da molécula de CLORANFENICOL obtida na síntese descrita

### QUESTÃO 8

Um composto **A** tem fórmula empírica  $C_5H_5O$ . O espectro UV mostra uma banda forte a mais de 200 nm. O espectro de massas apresenta o pico do íon molecular com  $m/z$  162 e, entre outros, um pico intenso com  $m/z$  131. O espectro de RMN  $^{13}C$  mostra sinais a 52, 118, 128, 129, 130, 134, 145 e 167 ppm. **Os espectros de IV e de RMN  $^1H$  com a respectiva expansão da região de 6,3 a 7,8 ppm são mostrados na folha seguinte.**

A hidrólise do composto **A** conduz a formação do composto **B**, cujo espectro de RMN  $^1H$  não apresenta o sinal em 3,8 ppm, porém mostra um sinal em aproximadamente 12 ppm que troca com  $D_2O$ .

- a) A qual grupo funcional deve ser atribuída a absorção em  $1720\text{ cm}^{-1}$  do espectro IV?
- b) Qual o número de hidrogênios correspondentes a cada sinal do espectro de RMN  $^1H$ ?
- c) Calcular a constante de acoplamento (J) dos hidrogênios responsáveis pelos dubletos em 6,45 e 7,70 ppm do espectro de RMN  $^1H$  e deduzir a estereoquímica dos mesmos.
- d) Deduzir as estruturas dos compostos **A** e **B**.
- e) Esquematizar a formação do fragmento com  $m/z$  131 do espectro de massas.

Dados:

#### RMN $^1H$

H aromático: 6-9 ppm;

H olefínico: 4,2-7,6 ppm;

H de ácido carboxílico: 10-13 ppm;

$CH_3-O-$ : 3,3-3,8 ppm;

$RCH_2-O-$ : 3,5-4,4 ppm;

$R_2CH-O-$ : 3,8-5,2 ppm;

$R_2C=CH-CO$ : 5,8-6,7 ppm;

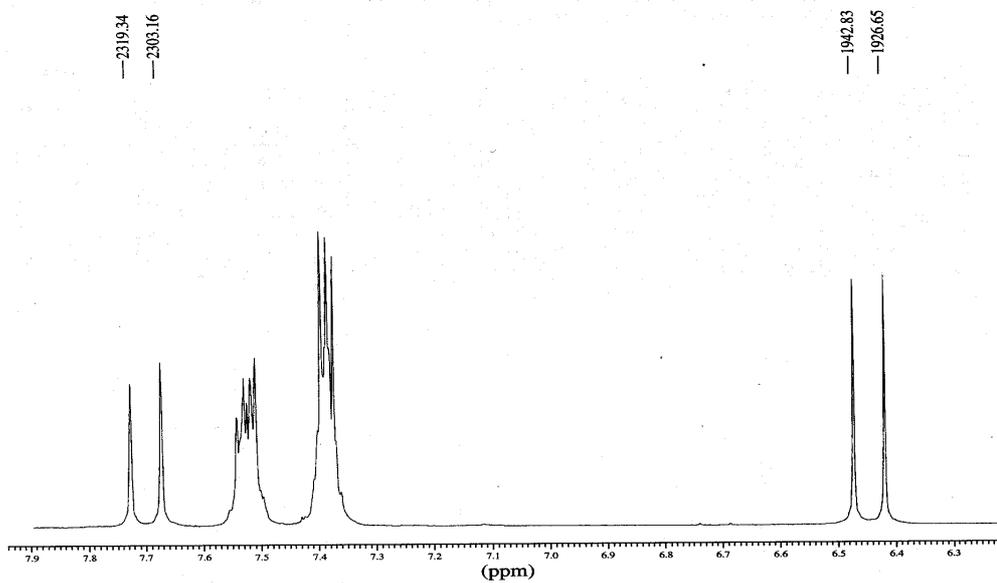
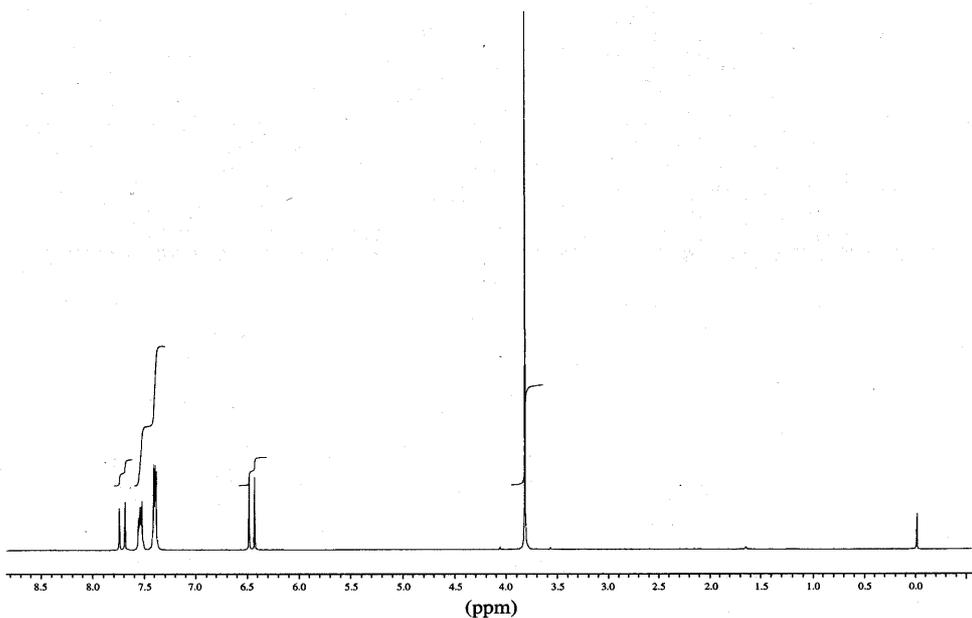
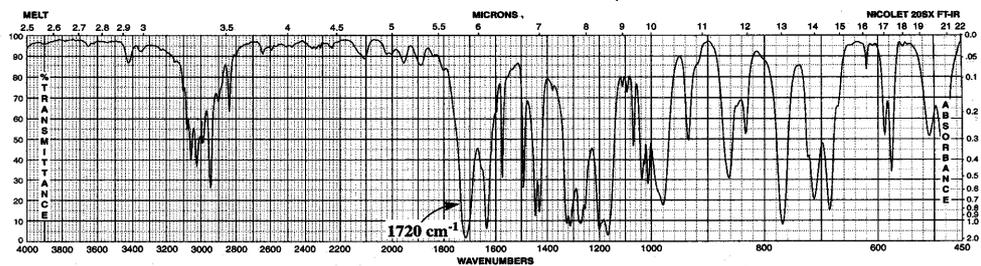
$RCH=C-CO$ : 6,5-7,8 ppm.

#### RMN $^{13}C$

C aromáticos: 100-165 ppm;

C olefínicos: 110-150 ppm.

C carbonilas: 156-220 ppm;





## Caderno de respostas

### Questão 1

Item (a)

Item (b)

Item (c)

Item (d)

Item (e)

**Questão 2**

Item (a)

Item (b)



**Questão 2** (continuação)

Item (c)

Item (d)

**Questão 3**

Item (a)

Item (b)



**Questão 3** (continuação)

Item (c)

Item (d)

**Questão 4**

Item (a)

Item (b)



**Questão 4** (continuação)

Item (c)

Item (d)

**Questão 5**

Item (a)

Item (b)

$10^4 C_{X_2}$ (Mol.L <sup>-1</sup> )	$A_{X_2}$ (314 nm)	$A_{X^-}$ (314 nm)	$\epsilon_{X_2}$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
0,20	0,27	0,30	
0,36	0,49	0,53	
0,63	0,87	0,94	
0,89	1,23	1,32	
1,15	1,60	1,69	



**Questão 5** (continuação)

**Questão 6**

Item (I)

OPÇÃO CORRETA: \_\_\_\_\_

Item (II)



**Questão 7**

Item (a) - Composto "B"

Item (a) - Composto "C"

Item (a) - Composto "D"

Item (a) - Composto "E"

Item (b)

OPÇÃO CORRETA: \_\_\_\_\_

Item (c) - Projeção de FISCHER

### Questão 8

Item (a)

Grupo Funcional: \_\_\_\_\_

Item (b)

Número de hidrogênios de cada sinal do espectro de RMN  $^1\text{H}$

Item (c)

Cálculo e Valor e da Constante de Acoplamento



**Questão 8** (continuação)

Item (d) - Composto A

Item (d) - Composto B

Item (e) - Esquema de formação do fragmento  $m/z$  131