

Nome do Aluno	Código do aluno:
---------------	------------------

Text language: Portuguese

Translator countries (if more than one): BRAZIL

35^a Olimpíada Internacional de Química

Atenas, Grécia

Exame Teórico

Quinta-feira, 10 de julho de 2003

O exame consiste de 29 páginas numeradas, incluindo uma folha de apêndice contendo Constantes Fundamentais, expressões úteis e fatores de conversão mais usuais, e ainda, esta página de capa e uma outra contendo uma Tabela Periódica dos Elementos. Além disso, você terá ao seu dispor 5 folhas amarelas de papel para rascunho, uma caneta e uma calculadora científica.

Escreva seu nome no topo desta página e seu código de estudante em cada folha. Você deverá escrever ou marcar sua resposta no espaço existente próximo de cada questão. Escreva tudo o que for relevante (cálculos, estruturas etc) no espaço reservado para isto. Apresente seus resultados com as unidades apropriadas. Não escreva no verso das folhas de exame.

Você pode retirar o clips e separar suas folhas enquanto realiza sua prova, no entanto, você deve devolvê-las organizadas, na seqüência recebida, antes de colocar no seu envelope. O exame terá duração de 5 horas.

O exame consiste de 35 questões divididas em quatro seções:

Seção	Categoria	Questões	Pontos
A	Geral	1 – 24	30,5
B	Físico-Química	25 – 30	33,0
C	Orgânica	31 – 33	35,0
D	Inorgânica	34 – 35	27,5
Totais		35	126,0

As questões de 1 a 24 valem entre 1 e 3 pontos cada, como indicado em cada questão. Nenhum ponto será atribuído ou retirado quando a resposta estiver incorreta ou não marcadas naquelas de múltipla escolha. Na maioria das questões, marque com \checkmark sua resposta (somente uma) ou circule as letras **S** ou **N** quando for correta ou incorreta, respectivamente, a menos que exista instrução em contrário.

As Questões de 25 a 35 recebem de 2 a 15 pontos por questão tal como está indicado em cada uma delas.

Boa sorte.

SEÇÃO A: Geral**QUESTAO 1** (1 ponto)

A solubilidade molar s (mol/L) do $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ como uma função do produto de solubilidade K_{sp} deste sal solúvel de tório é dada pela equação:

(a) $s = (K_{\text{sp}}/128)^{1/4}$

(b) $s = (K_{\text{sp}}/256)^{1/5}$

(c) $s = 256 K_{\text{sp}}^{1/4}$

(d) $s = (128 K_{\text{sp}})^{1/4}$

(e) $s = (256 K_{\text{sp}})^{1/5}$

(f) $s = (K_{\text{sp}}/128)^{1/5} / 2$

QUESTAO 2 (1 ponto)

Qual das seguintes equações pode ser usada para fazer o cálculo exato de $[\text{H}^+]$ de uma solução aquosa de HCl em qualquer concentração de c_{HCl} ? ($K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$).

(a) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$

(b) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w/[\text{H}^+]$

(c) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w$

(d) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - K_w/[\text{H}^+]$

QUESTAO 3 (1 ponto)

A massa molar da glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) é 180 g/mol e N_A é a constante de Avogadro. Dentre as opções abaixo, assinale aquela que **não está correta**.

(a) Uma solução aquosa de glicose 0,5 M é preparada pela dissolução de 90 g de glicose em 1000 mL de água. (b) 1,00 mmol de glicose tem uma massa de 180 mg. (c) 0,0100 mol de glicose equivale a $0,0100 \times 24 \times N_A$ átomos. (d) 90,0 g de glicose contêm $3 \times N_{\text{OS}}$ átomos de carbono. (e) 100 mL de uma solução 0,10 M contêm 18 g de glicose. **QUESTAO 4** (1 ponto)

Se a densidade de um composto líquido B é ρ (em g/cm^3), se M é a massa molar de B e N_A é a constante de Avogadro, então o número de moléculas de B em 1 litro deste composto é:

(a) $(1000 \times \rho) / (M \times N_A)$

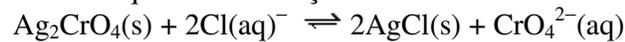
(b) $(1000 \times \rho \times N_A) / M$

(c) $(N_A \times \rho) / (M \times 1000)$

(d) $(N_A \times \rho \times M) / 1000$

QUESTAO 5 (1 ponto)

A constante de equilíbrio da reação:



é dada pela equação:

- (a) $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{\text{sp}}(\text{AgCl})^2$
- (b) $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) K_{\text{sp}}(\text{AgCl})^2$
- (c) $K = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) / K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$
- (d) $K = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})^2 / K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$
- (e) $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$

QUESTAO 6 (1 ponto)

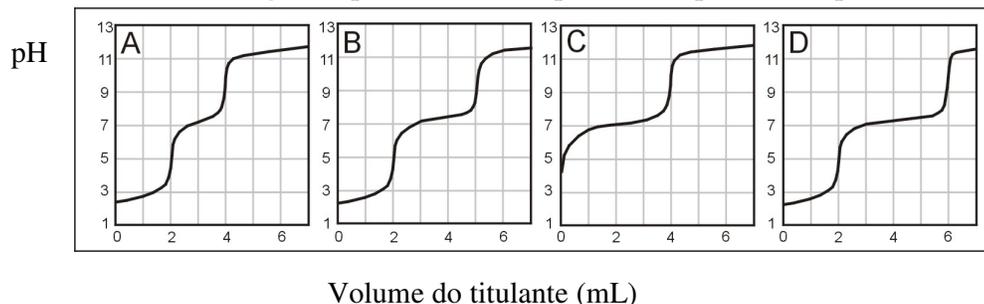
Quantos mL de uma solução de NaOH 1,00 M devem ser adicionados a 100,0 mL de uma solução de H_3PO_4 0,100 M para obter uma solução tampão de fosfato com pH em torno de 7,2?

(Os valores de pK para o H_3PO_4 são $\text{pK}_1 = 2,1$; $\text{pK}_2 = 7,2$; $\text{pK}_3 = 12,0$)

- (a) 5,0 mL
- (b) 10,0 mL
- (c) 15,0 mL
- (d) 20,0 mL

QUESTAO 7 (1,5 ponto)

Soluções contendo H_3PO_4 e/ou NaH_2PO_4 são tituladas com uma solução padrão de base forte. Associe cada caso abaixo com as curvas de titulação (pH versus volume do titulante) mostradas na figura. (pKs de H_3PO_4 : $\text{pK}_1 = 2,1$; $\text{pK}_2 = 7,2$; $\text{pK}_3 = 12,0$)



Volume do titulante (mL)

(caso a) A amostra contém somente H_3PO_4 .

Curva A , Curva B , Curva C , Curva D

(caso b) A amostra contém H_3PO_4 e NaH_2PO_4 na razão molar 2:1.

Curva A , Curva B , Curva C , Curva D

(caso c) A amostra contém H_3PO_4 e NaH_2PO_4 na razão molar 1:1.

Curva A , Curva B , Curva C , Curva D

QUESTAO 8 (1 ponto)

Um sistema combustível/oxidante consistindo de N,N-dimetilhidrazine $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ e N_2O_4 (ambos líquidos) é comumente usada na propulsão de veículos espaciais. Os componentes são misturados estequiometricamente tal que N_2 , CO_2 e H_2O são os únicos produtos (todos os gases sob as condições da reação). Quantos mols de gases são produzidos a partir de 1 mol de $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$?

- (a) 8
- (b) 9
- (c) 10
- (d) 11
- (e) 12

QUESTAO 9 (1 ponto)

A eletrolise de 1 mol de água requer a seguinte quantidade de carga elétrica (F é a constante de Faraday):

- (a) F
- (b) $(4/3) F$
- (c) $(3/2) F$
- (d) $2 F$
- (e) $3 F$

QUESTAO 10 (2,5 pontos)

Identifique a partícula X em cada uma das seguintes reações nucleares:

**QUESTAO 11** (1 ponto)

10,0 mL de solução HCl 0,50 M e 10,0 mL de solução de NaOH, ambas na mesma temperatura, são misturadas em um calorímetro. Um aumento de temperatura ΔT é registrado. Estime o aumento de temperatura se 5,0 mL de solução de NaOH 0,50 M forem usados no lugar de 10,0 mL. Perdas térmicas são negligenciadas e os calores específicos de ambas as soluções são considerados iguais.

- (a) $(1/2) \times \Delta T$
- (b) $(2/3) \times \Delta T$
- (c) $(3/4) \times \Delta T$
- (d) ΔT

QUESTAO 12 (1 ponto)

Antimônio natural consiste dos 2 seguintes isótopos estáveis: ^{121}Sb , ^{123}Sb . Cloro natural consiste dos 2 seguintes isótopos estáveis: ^{35}Cl , ^{37}Cl . Hidrogênio natural consiste dos 2 seguintes isótopos estáveis: ^1H , ^2H . Quantos picos são esperados no espectro de massas para o fragmento iônico SbHCl^+ ?

- (a) 4
- (b) 5
- (c) 6
- (d) 7
- (e) 8
- (f) 9

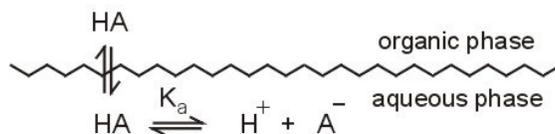
QUESTAO 13 (1 ponto)

O menor ângulo de difração de um feixe monocromático de raios-X em um certo experimento é $11,5^\circ$. Baseado nisto, podemos esperar uma difração de segunda ordem, do mesmo cristal, em:

- (a) 22,0 graus
- (b) 22,5 graus
- (c) 23,0 graus
- (d) 23,5 graus
- (e) 24,0 graus
- (f) 24,5 graus

QUESTAO 14 (1 ponto)

A forma não-dissociada de um ácido orgânico fraco HA pode ser extraída da fase aquosa por um solvente orgânico imiscível de acordo com o esquema:



Considerando esta extração, assinale, em cada um dos itens, se as afirmativas são corretas (S) ou não (N)?

- (a) A constante de distribuição (K_D) do ácido HA depende do pH da fase aquosa. S N
- (b) HA pode ser eficientemente extraído somente a partir de soluções aquosas ácidas. S N
- (c) A razão de distribuição (D) do ácido HA depende do pH da fase aquosa. S N
- (e) A razão de distribuição (D) do ácido HA depende principalmente de sua concentração. S N

QUESTAO 15 (1 ponto)

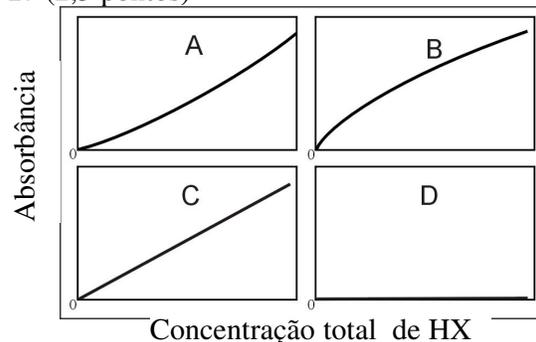
Considerando a lei de Beer, marque se as opções abaixo são corretas (S) ou não (N)?

- (a) A absorvância é proporcional à concentração do composto absorvente. **S** N
- (b) A absorvância é linearmente relacionada ao comprimento de onda da luz incidente. S **N**
- (c) O logaritmo da transmitância é proporcional à concentração do composto absorvente. **S** N
- (d) A transmitância é inversamente proporcional ao logaritmo da absorvância. S **N**
- (e) A transmitância é inversamente proporcional à concentração do composto absorvente. S **N**

QUESTAO 16 (1 ponto)

Calcule o correspondente comprimento de onda, em nanômetros (nm), para as radiações monocromáticas com as seguintes características numéricas

- (caso a) 3000 \AA 150 nm (), 300 nm (✓), 600 nm (), 5000 nm ()
- (caso b) $5 \times 10^{14} \text{ Hz}$ 150 nm (), 300 nm (), 600 nm (✓), 5000 nm ()
- (caso c) 2000 cm^{-1} 150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm (✓)
- (caso d) $2 \times 10^6 \text{ GHz}$ 150 nm (✓), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()

QUESTAO 17 (2,5 pontos)

As absorvâncias de soluções de ácidos fracos HX foram obtidas. Associe cada um dos casos abaixo a uma das curvas apresentadas na figura acima:

- (caso a) Soluções aquosas puras de HX foram usadas. Somente a espécie não dissociada HX absorve. Curva A (✓), Curva B (), Curva C (), Curva D ()
- (caso b) Soluções aquosas puras de HX foram usadas. Somente a espécie aniônica X^- absorve. Curva A (), Curva B (✓), Curva C (), Curva D ()
- (caso c) Todas as soluções de HX contêm um excesso de base forte. Somente a espécie não-dissociada HX absorve Curva A (), Curva B (), Curva C (), Curva D (✓)
- (caso d) Todas as soluções de HX contêm um excesso de ácido forte. Somente a espécie não-dissociada HX absorve. Curva A (), Curva B (), Curva C (✓), Curva D ()
- (caso e) Soluções aquosas puras de HX foram usadas. Ambos, HX e X^- , absorvem. As medidas foram obtidas em um comprimento de onda no qual as absorvâncias molares de X^- e HX são iguais e diferentes de zero. Curva A (), Curva B (), Curva C (✓), Curva D ()

QUESTAO 18 (1 ponto)

Qual dos seguintes ácidos é o mais forte?

- (a) ácido perclórico, HClO_4
- (b) ácido clórico, HClO_3
- (c) ácido cloroso, HClO_2
- (d) ácido hipocloroso, HClO
- (e) todos eles são igualmente fortes porque todos contêm cloro

QUESTAO 19 (1 ponto)

Que tipo de estrutura descreve melhor o sistema cristalino do ferro no qual o número de coordenação é 8 ?

- (a) cúbica simples
- (b) cúbica de corpo centrado
- (c) empacotamento cúbico denso
- (d) empacotamento hexagonal compacto
- (e) nenhum dos citados acima

QUESTAO 20 (1 ponto)

Qual dos seguintes elementos apresenta um maior valor da 3ª. energia de ionização ?

- (a) B
- (b) C
- (c) N
- (d) Mg
- (e) Al

QUESTAO 21 (1 ponto)

Que elemento do segundo período (linha) tem as seis primeiras energias de ionização (EI em elétron volts, eV) listadas abaixo?

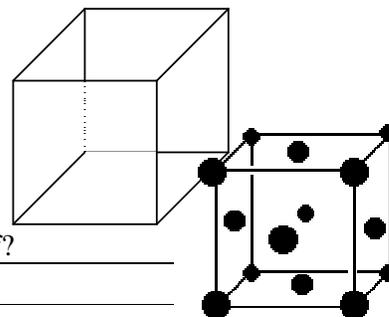
EI ₁	EI ₂	EI ₃	EI ₄	EI ₅	EI ₆
11	24	48	64	392	490

- (a) B
- (b) C
- (c) N
- (d) O
- (e) F

QUESTAO 22 (3 pontos)

A prata metálica existe como um empacotamento sólido do tipo cubo centrado na face (ccf).

(a) Desenhe uma unidade de célula ccf.



(b) Quantos átomos estão presentes na unidade de célula ccf?

4

(c) A densidade da prata foi determinada como sendo $10,5 \text{ g/cm}^3$. Qual é o comprimento de cada aresta da unidade de célula ?

$$\rho = \frac{4M}{V N_A} \Rightarrow a^3 = \frac{4M}{\rho N_A} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4 \text{ átomos célula}^{-1} \times 107,8682 \text{ g mol}^{-1}}{10,5 \text{ g cm}^{-3} \times 6,022142 \times 10^{23} \text{ átomos mol}^{-1}}} = 409 \text{ pm}$$

(d) Qual é o raio atômico dos átomos de prata no cristal?

$$r = \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{409 \text{ pm}}{2 \times 1,4142} = 144 \text{ pm}$$

QUESTAO 23 (1 ponto)

As seguintes afirmativas são corretas (S) ou não (N)?

- | | | |
|---|---|---|
| (a) HF tem ponto ebulição mais alto que HCl. | S | N |
| (b) HBr tem ponto ebulição mais baixo que HI | S | N |
| (c) HI puro não pode ser produzido pela reação de ácido sulfúrico concentrado com KI. | S | N |
| (d) Soluções de amônia são soluções tampões porque contem o par conjugado $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$. | S | N |
| (e) Água a 80°C é ácida. | S | N |
| (f) Durante a eletrolise de uma solução de KI com eletrodo de grafite, o pH próximo do catodo está abaixo de 7. | S | N |

\

QUESTAO 24 (2 pontos)

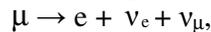
Sob certas condições de concentração e temperatura HNO_3 reage com Zn e seus produtos de redução são NO_2 e NO em uma razão molar 1:3. Quantos moles of HNO_3 são consumidos por 1 mol de Zn?

- (a) 2,2
- (b) 2,4
- (c) 2,6
- (d) 2,8
- (e) 3,0
- (f) 3,2

SEÇÃO B: FÍSICO-QUÍMICA**QUESTAO 25: Muon** (8 pontos)

O *muon* (μ) é uma partícula subatômica da família do lepton que tem a mesma carga e comportamento magnético que o elétron, porém, tem uma massa diferente e é instável, isto é, ele desintegra em outras partículas dentro de microssegundos após sua criação. Aqui você deverá determinar a massa do *muon* usando dois diferentes caminhos.

a) (3 pontos) A desintegração espontânea mais comum para o *muon* é:



onde $\bar{\nu}_e$ é o antineutrino do elétron, e ν_μ o neutrino do *muon*. Em um dado experimento usando um *muon* estacionário, $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$ possui uma energia total de $2,000 \times 10^{-12}$ J, enquanto o elétron se move com uma energia cinética de $1,4846 \times 10^{-11}$ J. Determine a massa do *muon*.

$$\begin{aligned} E_\mu &= E_e + E_{\nu,\bar{\nu}} \Rightarrow m_\mu c^2 = m_e c^2 + T_e + E_{\nu,\bar{\nu}} \Rightarrow m_\mu = m_e + (T_e + E_{\nu,\bar{\nu}}) c^{-2} \Rightarrow \\ m_\mu &= 9,109382 \times 10^{-31} \text{ kg} + (1,4846 \times 10^{-11} \text{ J} + 2,000 \times 10^{-12} \text{ J}) \times (2,99792458 \text{ m s}^{-1})^{-2} \\ &= 1,8835 \times 10^{-28} \text{ kg} \end{aligned}$$

b) (5 pontos) Muitos experimentos têm estudado a espectroscopia de átomos que têm capturado um *muon* no lugar de um elétron. Estes átomos exóticos têm sido formados em uma variedade de estados excitados. A transição do terceiro estado excitado para o primeiro estado excitado de um átomo consistindo de um núcleo ^1H com um *muon* ligado a ele foi observado em um comprimento de onda de 2,615 nm. Determine a massa do *muon*.

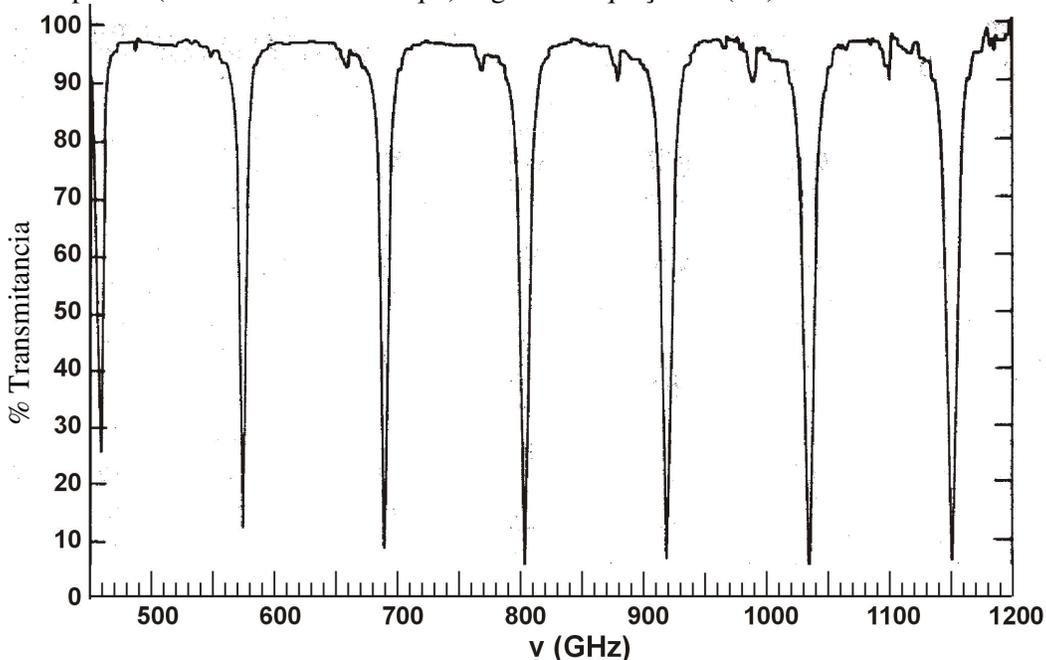
$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 n^2} \Rightarrow \\ \Delta E = E_4 - E_2 &= \frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 4^2} - \frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 2^2} = \frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{4} \right) \Rightarrow \\ \Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} &\Rightarrow \mu = \frac{hc (4\pi\epsilon_0)^2 h^2 16}{\lambda 2\pi^2 Z^2 e^4 3} \Rightarrow \\ \mu &= \frac{(6,626069 \times 10^{-34} \text{ Js})^3 \times 2,99792458 \times 10^8 \text{ ms}^{-1} 128 (8,8541878 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-2} \text{ N}^{-1})^2}{2,615 \times 10^{-9} \text{ m} \quad 3 \quad 1^2 \times (1,602176 \times 10^{-19} \text{ C})^4} \Rightarrow \\ \mu &= 1,693 \times 10^{-28} \text{ kg} \\ \mu &= (m_p^{-1} + m_\mu^{-1})^{-1} \Rightarrow m_\mu = (\mu^{-1} - m_p^{-1})^{-1} \Rightarrow m_\mu = \left((1,693 \times 10^{-28})^{-1} - (1,672622 \times 10^{-27} \text{ kg})^{-1} \right)^{-1} \Rightarrow \\ m_\mu &= 1,8837 \times 10^{-28} \text{ kg} \end{aligned}$$

QUESTAO 26: Espectro de CO (5 pontos)

Os níveis de energia rotacional de moléculas diatômicas são bem descritos pela fórmula $E_J = B J (J+1)$, onde J é o número quântico rotacional e B é sua constante rotacional. B está relacionado com a massa reduzida μ e o comprimento da ligação R

da molécula através da equação $B = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu R^2}$.

Em geral, transições espectroscópicas envolvem fótons cujas energias são iguais às diferenças de energia entre estados apropriados da molécula ($h \nu = \Delta E$). As transições rotacionais observadas ocorrem entre níveis rotacionais adjacentes, sendo $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2 B (J+1)$. Conseqüentemente, transições rotacionais sucessivas que aparecem no espectro (tal como mostrado aqui) seguem a equação $h (\Delta \nu) = 2 B$.



Analisando o espectro acima, determine, com as unidades apropriadas, as seguintes quantidades para $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$:

a) (1 ponto) $\Delta \nu$

$$\Delta \nu = 115 \text{ GHz}$$

b) (1 ponto) B

$$B = \frac{1}{2} 115 \text{ GHz} \cdot 6,626069 \times 10^{-34} \text{ J s} = 7,62 \times 10^{-23} \text{ J}$$

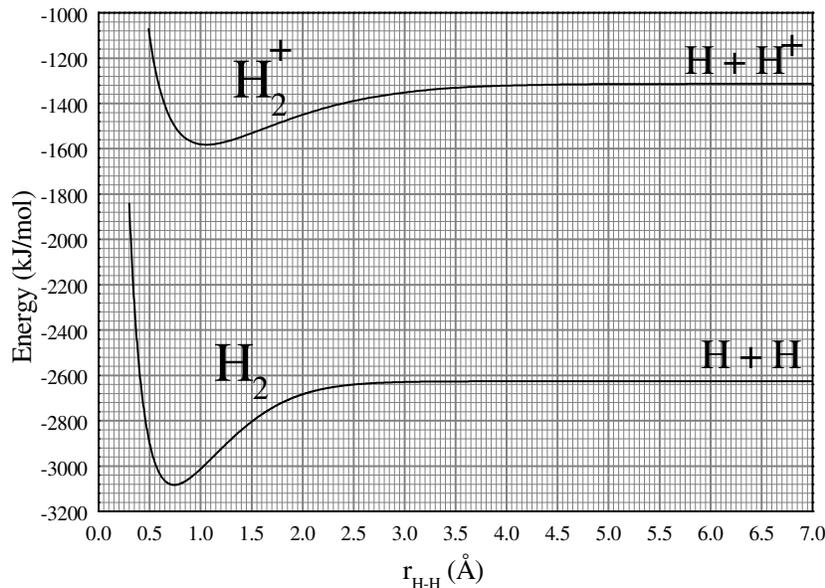
c) (3 pontos) R

$$\mu = \frac{12 \times 16}{12 + 16} \frac{\text{g mol}^{-1}}{6,022142 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}} = 1,139 \times 10^{-26} \text{ kg molécula}^{-1}$$

$$R = \frac{h}{2\pi \sqrt{\mu B}} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{2\pi \sqrt{1,139 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 7,62 \times 10^{-23} \text{ J}}} = 1,132 \times 10^{-10} \text{ m}$$

QUESTAO 27: Molécula de Hidrogênio (6 pontos)

No gráfico abaixo são apresentadas as Curvas de potencial de energia da molécula de H_2 e de seu cátion H_2^+ .



Usando as informações fornecidas neste gráfico, dê as respostas numéricas com as unidades apropriadas para as seguintes questões:

1. Quais são os comprimentos das ligações de H_2 e H_2^+ ?

H_2 : 0,75 Å, H_2^+ : 1,05 Å

2. Quais são as energias de ligação de H_2 e H_2^+ ?

H_2 : 450 kJ/mol, H_2^+ : 270 kJ/mol

3. Qual é a energia de ionização da molécula de H_2 ?

$IE(H_2) = 1500$ kJ/mol

4. Qual é a energia de ionização do átomo H

$IE(H) = 1310$ kJ/mol

5. Se nós usamos radiação eletromagnética de frequência $3,9 \cdot 10^{15}$ Hz para ionizar H_2 , qual será a velocidade do elétron extraído? (ignore a energia vibracional molecular)

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = h \cdot \nu - IE(H_2) \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2(h \cdot \nu - IE(H_2))}{m_e}}$$

$$h \cdot \nu = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3.9 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} = 2.5818 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$IE(H_2) = 1500 \text{ kJ/mol} = \frac{1500 \text{ kJ/mol}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 2.4909 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$v = \sqrt{\frac{2(2.5818 \cdot 10^{-18} - 2.4909 \cdot 10^{-18}) \text{ J}}{9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} \Rightarrow v = 447 \frac{\text{km}}{\text{s}}$$

Problema 28: Crioscopia (4 pontos)

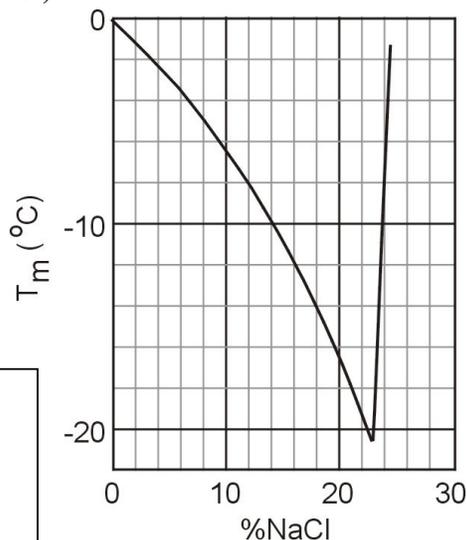
Em Química, é freqüente a utilização de banhos de termostatização em temperaturas que variam entre o ponto de congelação da água (0 °C) e a temperatura de sublimação do CO₂ (- 78 °C). Um destes banhos é constituído por uma mistura de gelo com NaCl, preparado pela adição de NaCl ao gelo em fusão. Dependendo das proporções, podem atingir-se temperaturas entre 0 e - 20 °C.

Considere a preparação de um destes banhos por adição de 150 g de NaCl a 1 kg de gelo a 0 °C, num recipiente isolado. Assinale as respostas corretas, com uma circunferência em torno da respectiva letra (S ou N):

1. O processo de mistura é espontâneo. S N

2. A variação de entropia associada ao processo de mistura é negativa. S N

3. No diagrama apresenta-se a temperatura de fusão da mistura em função da composição (percentagem em massa). Qual é o ponto de fusão da mistura utilizada?



$$\%NaCl = 150 \text{ g} / (150 + 1000) = 13\%$$

$$T_{fr} = -9^{\circ}\text{C}$$

4. Se fosse utilizada uma massa idêntica de MgCl₂, em vez de NaCl, o ponto de fusão seria mais elevado? (2 pontos)

S N

$$C_{NaCl} = 150 \text{ g} / 58,453 \text{ g mol}^{-1} / 1 \text{ kg} = 2,57 \text{ mol NaCl kg}^{-1} \rightarrow 5,13 \text{ mol particulas kg}^{-1}$$

$$C_{MgCl_2} = 150 \text{ g} / 95,21 \text{ g mol}^{-1} / 1 \text{ kg} = 1,58 \text{ mol MgCl}_2 \text{ kg}^{-1} \rightarrow 4,73 \text{ mol particulas kg}^{-1}$$

$$\Delta T = K_{fr} C \Rightarrow T_{fr}(NaCl) < T_{fr}(MgCl_2)$$

Problema 29: Piscina (5 pontos)

Uma grande piscina de água a 20 °C é aquecida com uma resistência elétrica de 500 W durante 20 minutos. Supondo que a água está em contato térmico apenas com a resistência, responda às seguintes questões:

a) Calcule o calor produzido:

$$q = P t = 500 \text{ W} \times 20 \text{ min} \times 60 \text{ s min}^{-1} = 7,2 \times 10^5 \text{ J.}$$

b) A variação de entropia da resistência é positiva, nula, ou negativa?

(i) $\Delta S_{\text{res}} > 0$

(ii) $\Delta S_{\text{res}} = 0$

(iii) $\Delta S_{\text{res}} < 0$

c) A variação de entropia da água é positiva, nula, ou negativa?

(i) $\Delta S_{\text{piscina}} > 0$ $\Delta S_{\text{pool}} = q / T = 7,2 \times 10^5 \text{ J} / 293 \text{ K} = 2,457 \text{ J K}^{-1}$

(ii) $\Delta S_{\text{piscina}} = 0$

(iii) $\Delta S_{\text{piscina}} < 0$

d) A variação de entropia do sistema é positiva, nula, ou negativa?

(i) $\Delta S_{\text{total}} > 0$ $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{res}} + \Delta S_{\text{pool}} = 0 + 2,457 \text{ J K}^{-1} = 2,457 \text{ J K}^{-1}$

(ii) $\Delta S_{\text{total}} = 0$

(iii) $\Delta S_{\text{total}} < 0$

(e) O processo é reversível?

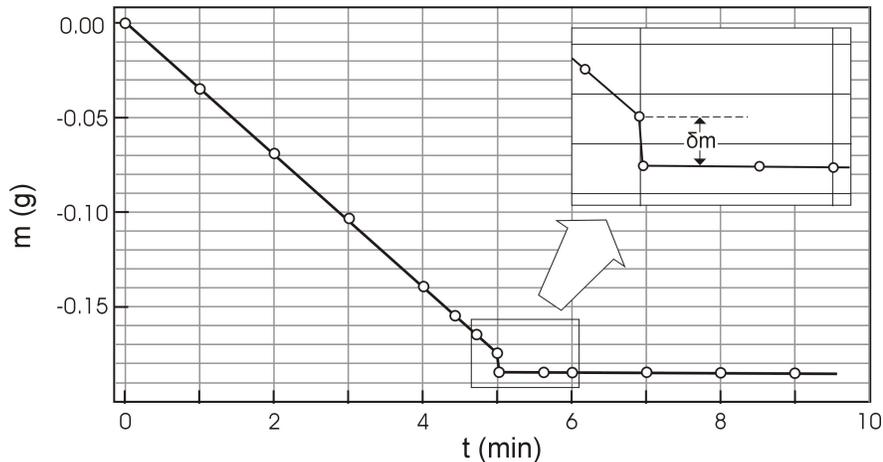
S

N

$\Delta S_{\text{total}} > 0 \Rightarrow$ irreversível

Problema 30: Velocidade das moléculas de um gás (5 pontos)

A experiência que se vai descrever constitui um processo muito simples de determinar experimentalmente a velocidade média das moléculas de um gás, v . Para tanto, coloca-se um recipiente baixo e largo, por exemplo uma placa de Petri, contendo um líquido volátil (etanol) no prato de uma balança eletrônica, com a tampa da placa de Petri ao lado, também sobre o prato. Acerta-se o zero da balança no instante $t = 0$, e começa-se depois a medir o peso aparente em função do tempo. Este diminui continuamente dada a evaporação do líquido. Os valores das várias leituras estão indicados no gráfico ($T = 290 \text{ K}$).



No instante $t = 5 \text{ min}$ tampa-se a placa de Petri. O líquido deixa de perder massa por evaporação, mas como as moléculas de vapor exercem agora uma força vertical sobre a tampa, há um decréscimo adicional do peso aparente de uma quantidade δm , como se mostra no gráfico. Esta força é pois $F = \delta m g$, em que g é a aceleração da gravidade. A força é também dada pela variação de momento linear do líquido durante a evaporação, $F = \frac{1}{2} v \frac{dm}{dt}$, sendo m a massa de líquido. Recorrendo aos dados apresentados, calcule a velocidade média das moléculas de etanol v para a temperatura da experiência. Considere $g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{0,135 \text{ g}}{4 \text{ min}}, \quad \delta m = 0,01 \text{ g}$$

$$f = \delta m g = \frac{u}{2} \frac{dm}{dt} \Rightarrow u = \frac{2 \delta m g}{\frac{dm}{dt}} = \frac{2 \times 0,01 \text{ g} \times 9,8 \text{ m s}^{-2}}{\frac{0,135 \text{ g}}{4 \times 60 \text{ s}}} = 348 \text{ m s}^{-1} \approx 350 \text{ m s}^{-1}$$

SEÇÃO C: Química Orgânica**PROBLEMA 31: Identificação de Ésteres** (14 pontos)

2,81 g do diéster **A**, opticamente ativo, contendo somente C, H e O, foram tratadas com 30,00 mL de uma solução aquosa de NaOH 1,00 M. Após o fim desta reação, denominada saponificação, foram necessários 6,00 mL de uma solução aquosa de HCl 1,00 M para titular o excesso de solução de NaOH. Os produtos obtidos na saponificação foram um ácido dicarboxílico opticamente inativo **B**, MeOH e um álcool opticamente ativo **C**. O álcool **C** reage com $I_2/NaOH$ originando um precipitado amarelo e um composto cuja fórmula é C_6H_5COONa .

O diácido **B** reage com uma solução de Br_2 em CCl_4 originando um só composto, que é opticamente inativo (composto **D**).

A ozonólise de **B** origina um só produto.

1. Determine a massa molecular do composto **A**.

$$M_A = 234$$

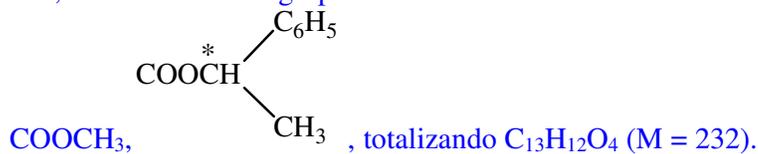
mmol NaOH usado para a saponificação do diéster: $30,00 \text{ ml NaOH} \cdot 1,00 \text{ mmol/ml} - 6,00 \text{ ml} \cdot 1,00 \text{ mmol/ml} = 24 \text{ mmol}$

← excesso NaOH →

→ 24,00 mmol NaOH saponificado 12 mmol diéster (2,81 g diéster)

→ $M_r \text{ diéster} = 2,81/0,012 = 234,16 \approx 234$.

A partir de outros dados conclui-se que o composto contém, pelo menos, o dobro de ligações $C=C$, assim como dois grupos éster



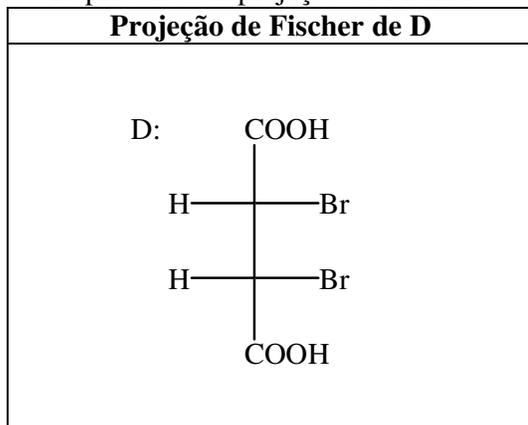
2. Indique as fórmulas estruturais dos compostos **A**, **B**, e **C**, sem apresentar informação sobre a sua estereoquímica.

A	B	C
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{COCCH}=\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HOCCH}=\text{CHCOH} \end{array}$	$C_6H_5CH(OH)CH_3$

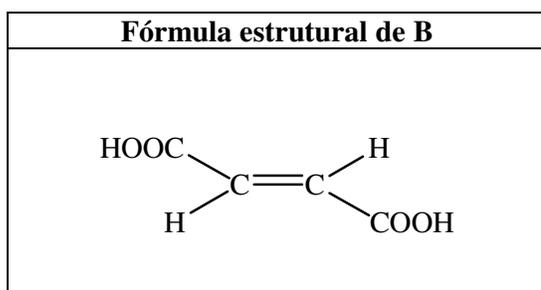
3. Indique os estereoisômeros possíveis do composto **C** (represente as estruturas em três dimensões, isto é, com ligações cheias ou tracejadas para indicar a estereoquímica).

Isômeros possíveis para o composto C

4. Represente em projeção de Fischer o composto **D**. (1 ponto)



6. Escreva, indicando a estereoquímica, a fórmula estrutural do composto **B**. (2 pontos)



O diéster **A** reage com uma solução de Br_2 em CCl_4 originando uma mistura de dois compostos (**E**, **F**), ambos opticamente ativos.

6. Represente, em projeção de Fischer, os possíveis estereoisômeros de **E** e **F**. Indique, em todas as estruturas, a configuração absoluta (*R* ou *S*) de cada carbono assimétrico.

Fórmula(s) possíveis para E	Fórmula(s) possíveis para F
------------------------------------	------------------------------------

Nome do Aluno

Código do aluno:

--	--

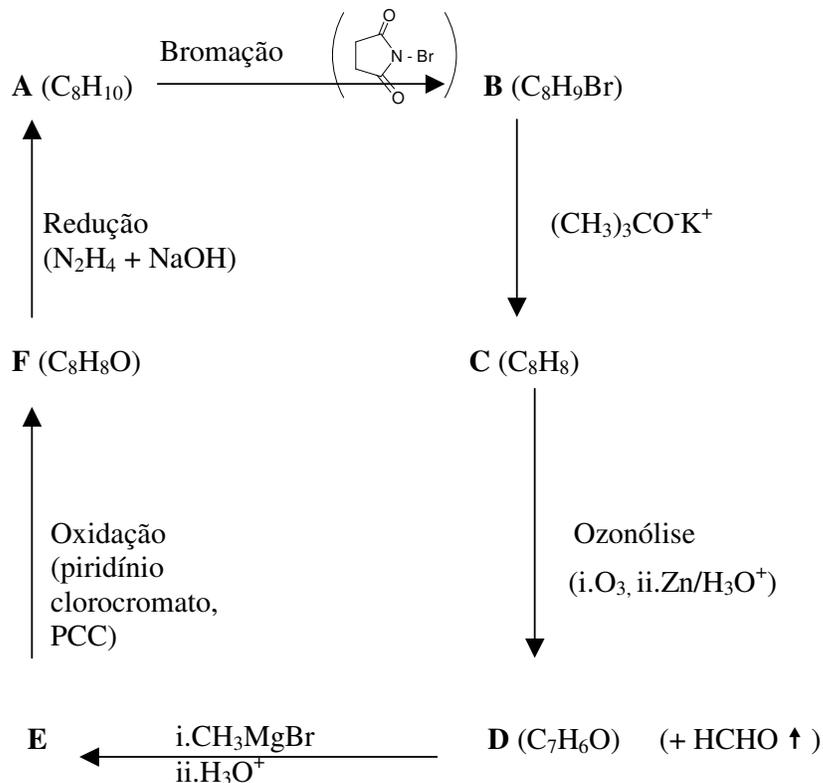
Considere que a reação de saponificação do composto **A** foi efetuada com Na^{18}OH . Nestas condições, você esperaria encontrar o isótopo de oxigênio incorporado no composto **B**, **C** ou em ambos?

7. Indique a resposta correta:

- a. Só em **B**
- b. Só em **C**
- c. Em **B** e **C**

PROBLEMA 32: Puzzle de RMN (9 pontos)

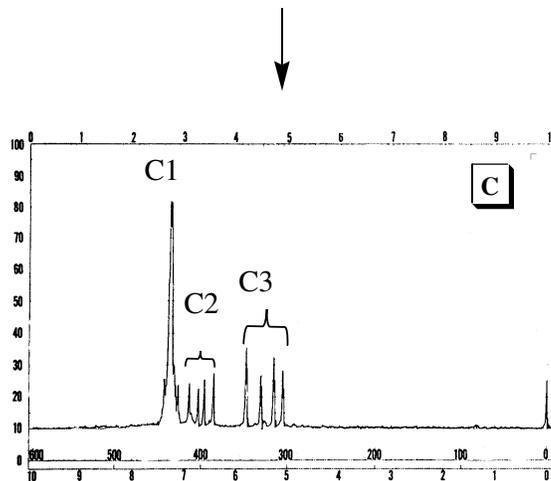
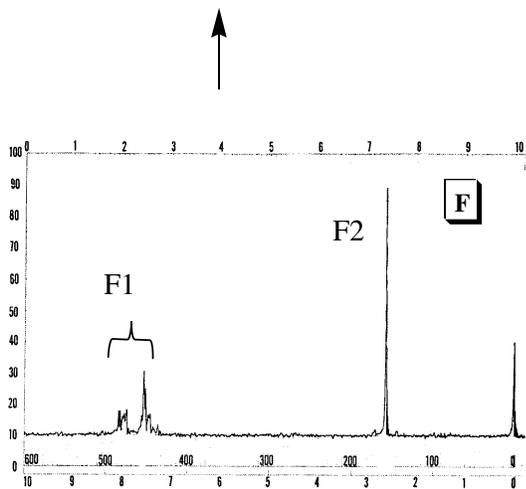
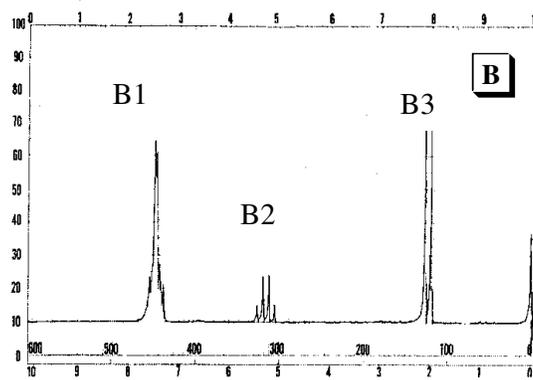
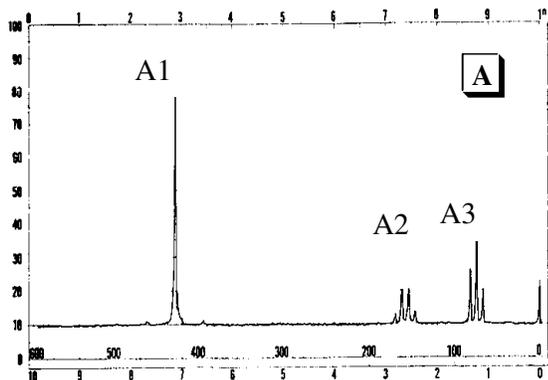
Considere o esquema que representa um conjunto de reações em cadeia que um composto orgânico **A** (C_8H_{10}) pode sofrer:



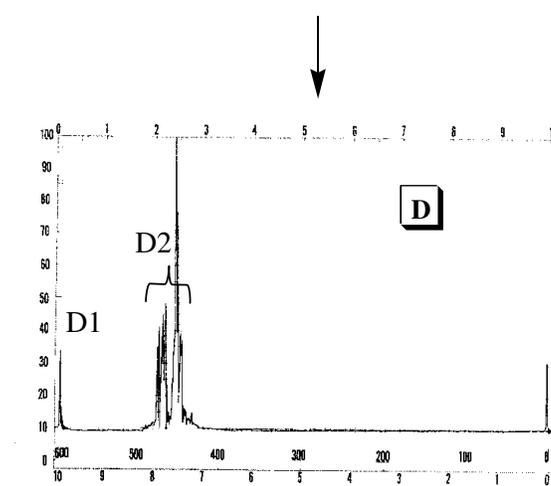
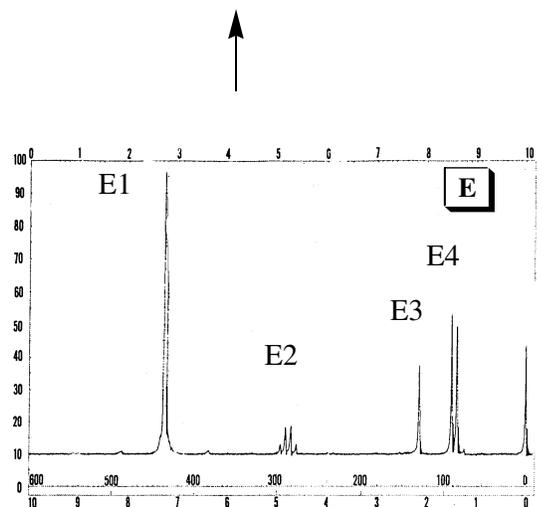
Tendo em consideração os espectros de ^1H -RMN dados, indique as estruturas dos compostos **A**, **B**, **C**, **D**, **E** e **F**. Indique, para cada composto, a correspondência entre os átomos de hidrogênio e os sinais que se encontram nos respectivos espectros de ^1H -RMN.

(1 ponto para cada estrutura e $\frac{1}{2}$ ponto para cada pico corretamente assinalado).

Nota: fazer como mostra o exemplo apresentado na página 20.



Integração 5 : 1 : 2



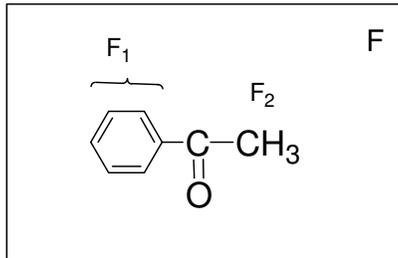
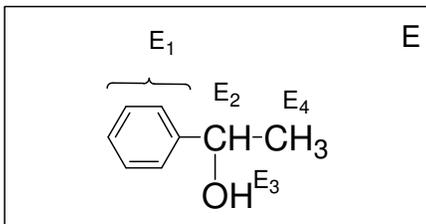
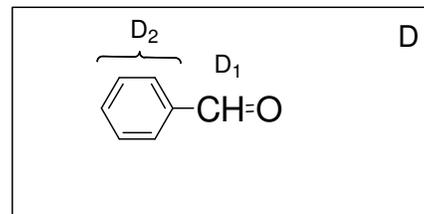
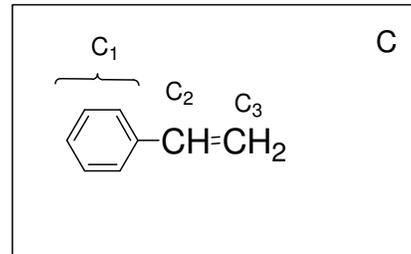
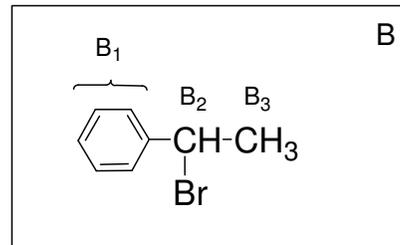
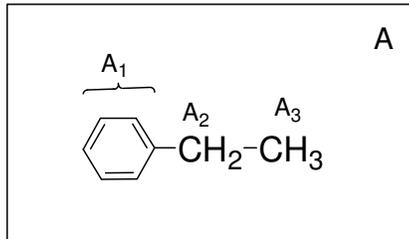
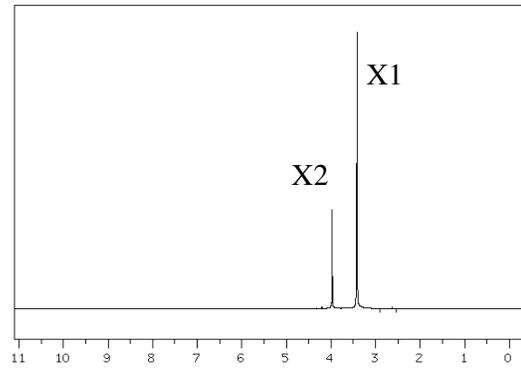
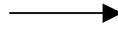
Dados gerais: Os espectros de RMN foram obtidos em CDCl_3 , a 60 MHz e num espectrômetro Perkin Elmer. Em condições normais (exposição ao ar, luz e vapor de água) o CDCl_3 pode decompor-se e libertar ácido, pelo que podem ocorrer trocas rápidas de prótons .

Nome do Aluno

Código do aluno:

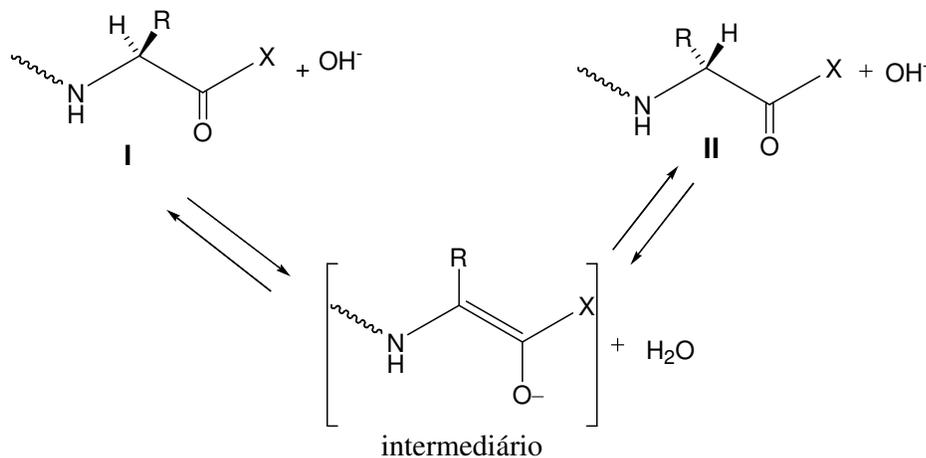
EXEMPLO

X1 X2
CH₃OH



PROBLEMA 33: Peptídeos (11 pontos)

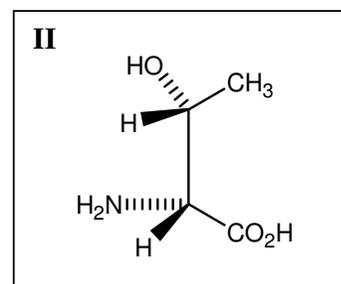
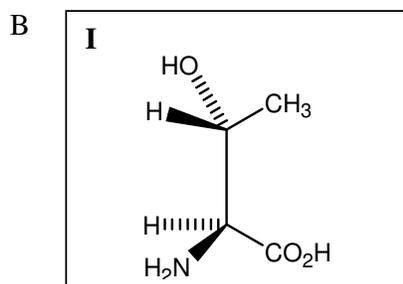
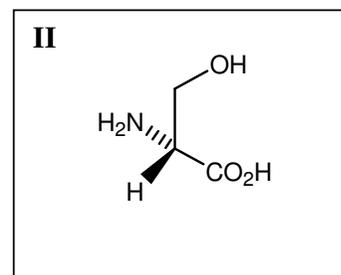
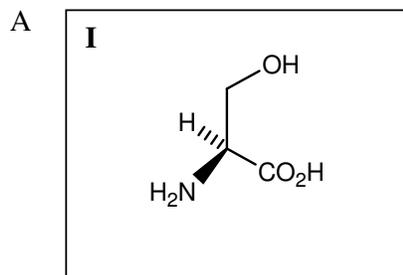
A racemização dos α -aminoácidos e dos peptídeos pode ocorrer por meio de um mecanismo de enolização (ver esquema). O aquecimento e/ou a presença de uma base forte favorecem o processo de racemização.



1. Represente na forma *bond line* as fórmulas de estrutura I e II existentes no equilíbrio apresentado no esquema (indicando com linha cheia, “forma de cunha”, as ligações para frente do plano e com tracejado as ligações para trás do plano). Utilize na sua representação os hidroxiaminoácidos A e B seguintes:

A: serina (R = $-\text{CH}_2\text{OH}$)

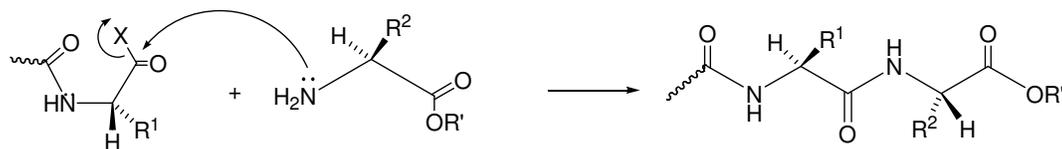
B: (2*S*,3*R*)-treonina (R =)



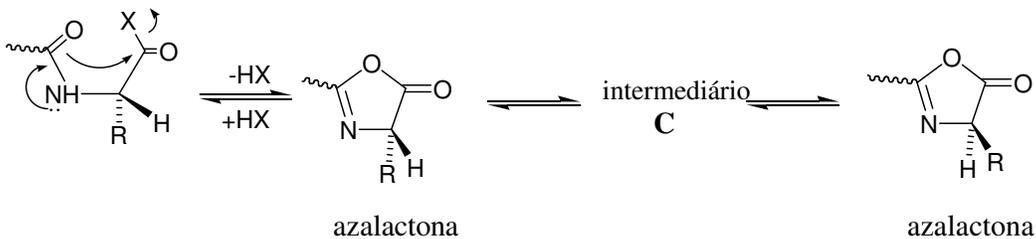
2. Assinale o quadrado que indica a relação estereoquímica correta existente entre as estruturas representadas anteriormente (A e B).

	enantiômeros	diastereoisômeros
A _{I,II}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	enantiômeros	diastereoisômeros
B _{I,II}	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

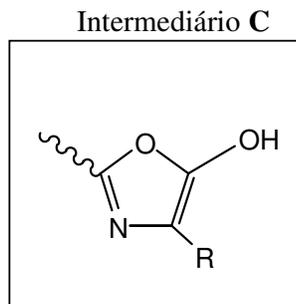
Durante a síntese de peptídeos, o grupo carboxílico deve ser ativado, isto é, deve ter um grupo que se liberta com facilidade. Só assim pode formar a nova ligação peptídica, tal como está indicado no mecanismo resumido (esquema seguinte):



É neste ponto da síntese que pode ocorrer uma segunda racemização; o oxigênio do grupo carbonila ligado ao nitrogênio amínico está a cinco ligações do grupo carboxílico ativado, pode, por isso, formar um anel de cinco lados por ciclização intramolecular (azalactona). Esta azalactona pode sofrer em seguida uma racemização rápida do carbono assimétrico, resultante da acidez do hidrogênio, tal como se representa no mecanismo simplificado:



3. Indique a estrutura do intermediário **C** que é responsável pela alteração de configuração do carbono assimétrico e, conseqüentemente, pela conversão de uma azalactona em outra:



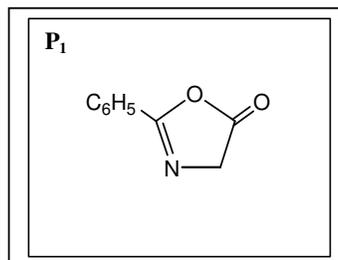
Nome do Aluno

Código do aluno:

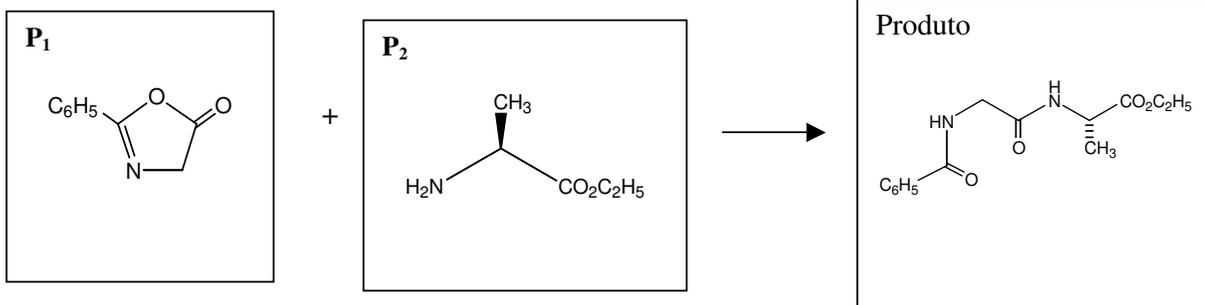
As azalactonas são compostos muito reativos, podendo reagir com o grupo amino de aminoácidos. Deste modo a reação pode prosseguir originando misturas racêmicas e epímeros.

4. Se a *N*-benzoílglicina, $C_9H_9NO_3$, for aquecida com anidrido acético a $40^\circ C$, é convertida numa substância altamente reativa, $C_9H_7NO_2$. (P_1)

A: Proponha a estrutura desta substância. (2 pontos)



B: Escreva o produto da reação da substância **P₁** com o éster etílico da *S*-alanina (**P₂**) (a cadeia lateral R da alanina é um grupo metila). Represente a estereoquímica (ligações cheias e a tracejadas) dos reagentes e do produto da reação.

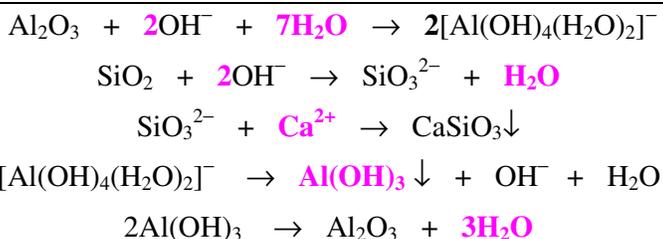


SEÇÃO D: Química Inorgânica**Problema 34: Alumínio** (17.5 pontos)

Uma das maiores unidades industriais da Grécia, situada próximo da antiga cidade de Delfos, produz alumina (Al_2O_3) e alumínio metálico, a partir de minério de bauxita extraída da montanha do Parnaso. A bauxita pura é um óxido hidróxido misto de alumínio, $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$, com $0 < x < 1$.

A produção do alumínio metálico efetua-se em duas etapas:

(i) Processo Bayer: Consiste na extração, purificação e desidratação do minério de bauxita. Este minério contém entre 40-60% de Al_2O_3 , 12-30% de H_2O , 1-15% de SiO_2 , 7-30% de Fe_2O_3 , 3-4% de TiO_2 , e 0,05-0,2% de outras impurezas, como F, P_2O_5 , e V_2O_5 . O processo inicia-se pela dissolução do minério em NaOH aquoso, seguindo-se a remoção das impurezas insolúveis, a precipitação parcial de hidróxido de alumínio e por fim um aquecimento deste a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Complete e acerte as seguintes reações relativas a esta etapa: (5 pontos)



(ii) Processo Héroult-Hall: Consiste na eletrólise da alumina, previamente dissolvida em criolita (Na_3AlF_6) líquida. A composição desta solução é tipicamente a seguinte: 80-85% de Na_3AlF_6 , 5-7% de CaF_2 , 5-7% de AlF_3 , e 2-8% de Al_2O_3 . A alumina vai sendo adicionada à solução, a medida em que é consumida na eletrólise. A eletrólise é efetuada a $940\text{ }^\circ\text{C}$ e a 1 atm, numa célula de aço (cátodo) com anodos de carbono. Balanceie a reação principal de eletrólise: (1 ponto)



Por não existirem jazidas abundantes de criolita, esta tem de ser sintetizada. Complete e acerte a reação de síntese da criolita: (1 ponto)

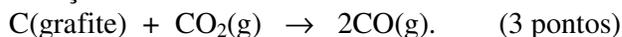


Nome do Aluno

Código do aluno:

Durante ao processo de eletrólise, dão-se reações secundárias que vão degradando os eletrodos de grafite (C).

(iii) Recorrendo aos dados termodinâmicos do quadro fornecido em seguida, calcule ΔH , ΔS e ΔG a 940 °C para a reação:



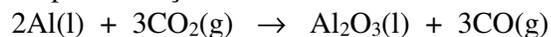
	Al(s)	Al ₂ O ₃ (s)	C (grafite)	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-1676	0	-111	-394	
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	28	51	6	198	214	205
$\Delta_{\text{fus}} H$ (kJ.mol ⁻¹)	11	109				

$$\Delta S = 2 \times 198 - 214 - 6 = 176 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H = 2 \times (-111) - (-394) - 0 = 172 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, T = (940 + 273) = 1213 \text{ K}, \Delta G = -41,5 \text{ kJ}$$

(iv) Para a mesma temperatura, e usando também os dados do quadro fornecido no item (iii), calcule ΔH e ΔG para a reação



sabendo que $\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (apresente os cálculos efetuados). (6 pontos)

$$\Delta H = \Delta H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})) + 3\Delta H(\text{CO}) - 2\Delta H(\text{Al}(\text{l})) - 3\Delta H(\text{CO}_2)$$

$$\Delta H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})) = \Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) + \Delta H_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = (-1676 + 109) \text{ kJ mol}^{-1} = -1567 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H(\text{CO}) = -111 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H(\text{Al}(\text{l})) = 11 \text{ kJ mol}^{-1}$$

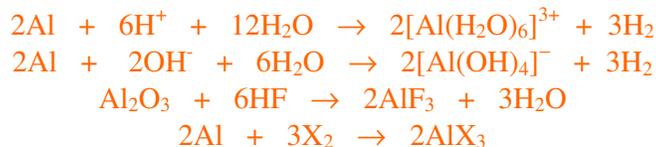
$$\Rightarrow \Delta H = -1567 + 3(-111) - 2(11) - (-394) \text{ kJ mol}^{-1} = -740 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -740 \text{ kJ mol}^{-1} - (940 + 273) \text{ K} (-126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -738,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(v) O alumínio puro é um metal branco-prateado, cuja estrutura cristalina é cúbica de face centrada (cfc). O alumínio é muito solúvel em ácido clorídrico concentrado a quente, produzindo o cátion $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Também se dissolve em soluções de bases fortes à temperatura ambiente, produzindo o anion $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Em ambos os casos a dissolução é acompanhada de produção de H_2 .

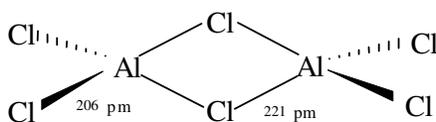
O AlF_3 é produzido fazendo reagir Al_2O_3 com HF gasoso a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Os restantes trihalogenetos, AlX_3 , são obtidos por reação direta do Al com o respectivo dihalogênio.

Escreva as equações das quatro reações mencionadas. (4 pontos)



(vi) O AlCl_3 é um sólido cristalino, sendo o cristal formado por camadas planas paralelas em que o $\text{Al}(\text{III})$ se encontra hexacoordenado. No estado líquido (ponto de fusão $192,4\text{ }^\circ\text{C}$) a estrutura altera-se, e o cloreto de alumínio passa a existir como um dímero, Al_2Cl_6 , em que o alumínio se encontra tetracoordenado. Finalmente, em fase gasosa e a altas temperaturas, o dímero dissocia-se, produzindo moléculas trigonais planas de AlCl_3 .

No dímero Al_2Cl_6 existem dois comprimentos de ligação $\text{Al}-\text{Cl}$ distintos. Os valores obtidos por medições em fase gasosa são 206 e 221 pm. Proponha uma estrutura tridimensional para o dímero, indicando também os respectivos comprimentos para as ligações $\text{Al}-\text{Cl}$. (1 ponto)



(vii) Indique as hibridações do(s) átomo(s) de alumínio no AlCl_3 e no Al_2Cl_6 . (1 ponto)



Problema 35: Cinética química (10 pontos)

A reação $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$ é catalisada pelo H^+ , tendo-se verificado que é de primeira ordem em relação à concentração deste íon. Fizeram-se vários ensaios experimentais a temperatura constante, para várias concentrações iniciais de acetona e de iodo. Em cada ensaio, mediu-se o tempo necessário para que a concentração de I_2 diminuísse de 0,010 M.

i) Recorrendo à informação do quadro, complete os espaços em branco existentes.

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ (mol L ⁻¹)	$[\text{I}_2]$ (mol L ⁻¹)	Tempo (min)
0,25	0,050	7,2
0,50	0,050	3,6
1,00	0,050	1,8
0,50	0,100	3,6
0,25	0,100	...7,2
1,50	...X	...1,2
...5,0	...X	0,36

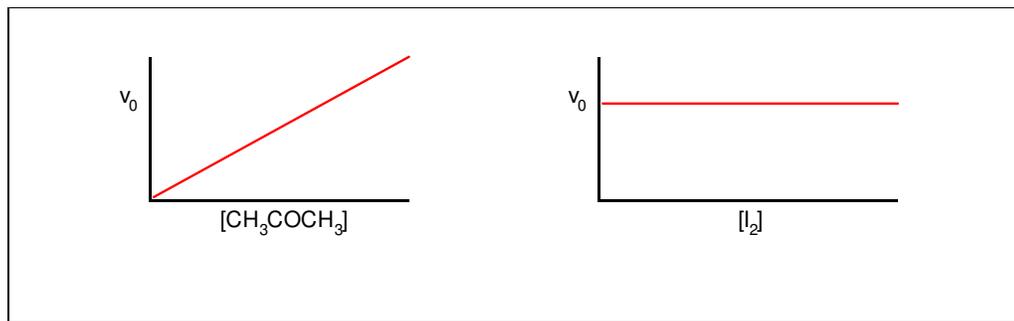
ii) Escreva a lei de velocidade da reação, e calcule o valor da respectiva constante de velocidade, nas condições das experiências efetuadas.

$$v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3], k = 9,26 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 5,56 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

iii) Calcule o tempo necessário para que 75% da acetona seja consumida, supondo que o iodo se encontra em grande excesso.

$$t = 2 t_{1/2} = 2 \ln 2 / k = 2 \times 0,693 / 9,26 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 14970 \text{ s} = 249,5 \text{ min} = 4,16 \text{ h}$$

iv) Represente graficamente a dependência da velocidade inicial da reação com a concentração de acetona e com a concentração de I_2 , considerando em cada um dos dois casos que a concentração de todos os outros reagentes se mantém constante.



v) Calcular a energia de ativação de uma reação, sabendo que a sua constante de velocidade duplica quando se aumenta a temperatura de 10 °C, partindo de 298 K.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)}{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \Rightarrow$$

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow E_a = -R\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)^{-1} \ln \frac{v_2}{v_1} \Rightarrow$$

$$E_a = -8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \left(\frac{1}{308\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}}\right)^{-1} \ln \frac{2}{1} = 52,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Constantes fundamentais

Quantidade	Símbolo	Valor	Unidade
Velocidade da luz	c	299 792 458	m s ⁻¹
Permeabilidade no vácuo	μ ₀	4π x 10 ⁻⁷ = 12,566 370 614... x 10 ⁻⁷	N A ⁻²
Permissividade no vácuo	ε ₀	1/μ ₀ c ² = 8,854 187 817 x 10 ⁻¹²	C ² m ⁻² N ⁻¹ ou F m ⁻¹
Constante de Planck	h	6,626 068 76 x 10 ⁻³⁴	J s
Carga do elétron	e	1,602 176 462 x 10 ⁻¹⁹	C
Massa do elétron	m _e	9,109 381 88 x 10 ⁻³¹	kg
Massa do próton	m _p	1,672 621 58 x 10 ⁻²⁷	kg
Constante de Avogadro	N _A	6,022 141 99 x 10 ²³	mol ⁻¹
Constante de Faraday	F	96 485,3415	C mol ⁻¹
Constante de Boltzmann	k	1,380 650 3 x 10 ⁻²³	J K ⁻¹
Const. universal dos gases	R	8,314 472	J K ⁻¹ mol ⁻¹
Unidade de massa atômica	u	1,660 538 73 x 10 ⁻²⁷	kg

Fonte: *Physics Today* **55** BG6 (2002)

Conversão de unidades

A unidade 1 M é usada com uma abreviação para 1 mol dm⁻³.

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Fórmulas úteis

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad E = mc^2$$

$$E_n = \frac{-Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0) 2n^2 \alpha} \quad \text{sendo} \quad \alpha = \frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 (4\pi\epsilon_0)}{\mu e^2}$$

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

$$\text{Energia cinética} = \frac{1}{2} mv^2$$

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$$

Nome do Aluno

Código do aluno:

Nome do Aluno

Código do aluno: