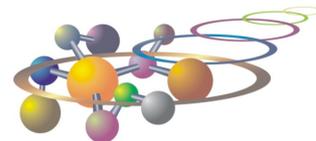


Olimpíada Brasileira de Química - 2012
MODALIDADE B (3º ano)



PARTE A - QUESTÕES MÚLTIPLA ESCOLHA

QUESTÃO 1

A queima de 1,6163 g uma substância líquida formada apenas por C, H e O em um laboratório de Química formou 1,895 g de H₂O e 3,089 g de CO₂. Com base nas informações, podemos concluir que a fórmula empírica da substância queimada é:

- a) CH₄O b) C₃H₆O₂ c) C₂H₄O₂ d) C₂H₆O e) C₂H₄O

QUESTÃO 2

O Cloreto de Hidrogênio, HCl(g), é um gás incolor, irritante, corrosivo e altamente tóxico à temperatura ambiente. Suponha que o Cloreto de Hidrogênio seja um gás ideal, qual o tipo de interação ocorreria entre as moléculas de Cloreto de Hidrogênio?

- a) Dipolo- Dipolo
b) Dipolo- Induzido
c) Ligação de Hidrogênio
d) Forças de London
e) Nenhuma das alternativas

QUESTÃO 3

Na reação de Landolt, uma solução de iodato de potássio é adicionada a uma solução acidificada de bissulfito de sódio contendo amido. Um dos produtos gerados continua a reagir com o bissulfito. Quando este é totalmente consumido, forma-se um íon. Por fim, um complexo azul será formado com o amido e a espécie iônica. Sobre este íon, assinale a alternativa que indica a hibridização do átomo central e a sua geometria molecular.

- a) sp; linear.
b) sp²; angular.
c) sp³d; bipirâmide trigonal.
d) sp³d; linear.
e) sp²; linear.

QUESTÃO 4

Um metal **M** é dissolvido em ácido clorídrico concentrado e observa-se a liberação de um gás **A**. À solução obtida foi adicionada tioacetamida formando um precipitado amarelo. A solução foi centrifugada e o sobrenadante separado. Ao sobrenadante foi adicionada uma solução de nitrato de prata e percebeu-se a precipitação de um sólido **B** branco. As espécies **M**, **A** e **B** são, respectivamente:

- a) Cu, gás hidrogênio e cloreto de prata.
b) Cd, gás oxigênio e clorato de prata.
c) Co, gás hidrogênio e cloreto de prata.
d) Cd, gás hidrogênio e cloreto de prata.
e) Cu, gás oxigênio de cloreto de prata.

QUESTÃO 5

1) Um estudante, a pedido de seu professor, precisa preparar 400 mL de uma solução de amônia 5 mol/L. Ao olhar frasco lacrado de amônia que utilizará para produzir sua solução, o estudante observou as seguintes informações:

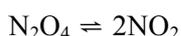
- Concentração (m/m): 29,0%
- Densidade: 0,9 g.cm⁻³
- Massa molar: 17,02 g.mol⁻¹

A partir das informações, o volume de solução concentrada medida pelo estudante para preparar a solução solicitada pelo professor foi de:

- a) 86,00 mL b) 94,15 mL c) 112,03 mL d) 130,46 mL e) 145,31 mL

QUESTÃO 6

A decomposição do N₂O₄ em NO₂ é dada pela seguinte reação:



Coloca-se n mols de N₂O₄ em um recipiente de pressão p e temperatura T e espera-se o equilíbrio ser atingido. Sabendo que o grau de decomposição é α , a constante de equilíbrio K_c pode ser expressa como:

a) $K_c = \frac{2\alpha}{pRT(n-\alpha)^2}$

b) $K_c = \frac{4p\alpha^2}{RT(n^2-\alpha^2)}$

c) $K_c = \frac{\alpha}{4pRT(n^2+\alpha^2)}$

d) $K_c = \frac{4p\alpha}{[(RT)(n+\alpha)]^2}$

e) $K_c = \frac{4\alpha pRT}{(n^2-\alpha^2)}$

QUESTÃO 7

O actínio ²²⁸₈₈Ac possui um tempo de meia-vida igual a 6,13 horas bem próximo ao tecnécio-99m considerado um radioisótopo ideal para o uso de diagnóstico para a determinação de doenças. Sua equação de decaimento é a seguinte: ²²⁸₈₈Ac → ⁰₋₁β + ²²⁸₉₀Th. Com relação a essas informações e aos fenômenos radioativos, são feitas as afirmações a seguir:

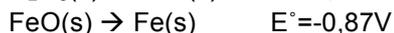
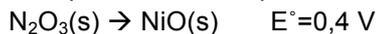
- o tempo necessário para que uma massa de m₀ de actínio se reduza para 3/8 de sua massa inicial (m₀) são cinco horas e quarenta e sete segundos. Considere log 2 = 0,301 e log 3 = 0,477.
- além das desintegrações radioativas envolvendo partículas e radiação eletromagnética, foi observado outro fenômeno nuclear denominado de captura eletrônica. Este fenômeno consiste na captura de um elétron extranuclear. O elétron capturado reage com um próton formando um nêutron. Assim, a carga do isótopo diminui em uma unidade e a massa aumenta em uma unidade, já que o nêutron tem massa;
- são necessárias a emissão de oito partículas alfa e 3 partículas beta para que o decaimento do actínio promova o aparecimento do isótopo de platina;
- a primeira lei de Soddy aborda que ao emitir uma partícula alfa o isótopo radioativo irá desintegrar um nêutron para que haja a perda de quatro unidades de massa e duas unidades de carga do isótopo;
- diferentemente das partículas alfa e beta a radiação gama é de natureza eletromagnética e seu poder de penetração é alto de modo a ser nocivo para o ser humano;
- ao emitir radiação gama o ²²⁸₈₈Ac se desintegra em outro elemento diferente.

Dessas afirmações, são corretas:

- a) I, IV e VI; b) III e VI; c) I e V; d) II e V; e) I, III e IV;

QUESTÃO 8

Abaixo são apresentados os potenciais padrão para as reduções dos seguintes óxidos metálicos:



O potencial de uma pilha pode ser relacionado com potencial padrão das semi-reações pela Equação de Nerst:

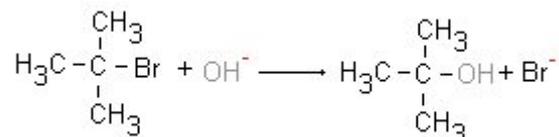
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Com base nos dados, a única opção correta é:

- A reação depende do pH.
- Dissolvendo FeO em excesso de ácido nítrico concentrado e basificando a solução, posteriormente, obtêm-se Fe(OH)₂.
- Sabendo que NiO possui a mesma estrutura cristalina que NaCl, pode-se afirmar que o número de coordenação do Ni é 8.
- O óxido de Ni(III) é uma espécie diamagnética.
- A adição de alumínio metálico ao sistema forma uma pilha de potencial $E = 2,06 \text{ V}$. $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,66 \text{ V}$.

QUESTÃO 9

Um mecanismo de reação bastante estudado em química orgânica é a substituição nucleofílica de 1ª ordem ($\text{S}_{\text{N}}1$). Esse é um mecanismo de reação que envolve a formação de carbocátions na etapa determinante da reação. Esse tipo de reação é caracterizado como $\text{S}_{\text{N}}1$ porque a etapa de formação do carbocátion, que determina a velocidade da reação, é unimolecular, pois, só envolve uma espécie em sua formação. Dada a reação abaixo, responda:



- A lei de velocidades para esse o consumo do brometo de terc-butila é dado por $V = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}][\text{OH}^-]$.
- Como a formação do carbocátion é a etapa determinante da reação, pode-se afirmar que $V = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+][\text{OH}^-]$.
- A velocidade de reação é dada por $V = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$. Correta, pois, como a etapa determinante só depende da formação do carbocátion, a velocidade da reação que é determinada na etapa lenta depende apenas da concentração do brometo de terc-butila.
- Um gráfico da concentração de brometo de terc-butila em função da velocidade é uma reta com coeficiente angular igual $k[\text{OH}^-]$.
- O oxigênio na molécula de álcool terc-butílico tem hibridização sp pois faz apenas duas ligações, uma com o carbono e outra com o hidrogênio.

QUESTÃO 10

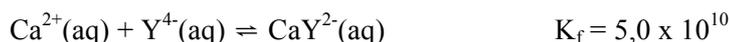
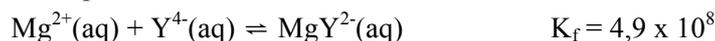
Ácido benzóico reage com o composto A produzindo um cloreto de acila que, por sua vez, reage com etilamina formando o composto orgânico B. Os compostos A e B são, respectivamente:

- HCl e N-etilbenzamida.
- PCl_3 e benzoato de etila.
- SOCl_2 e anidrido benzoico.
- SOCl_2 e N-etilbenzamida.
- PCl_3 e anidrido p-etilbenzamida.

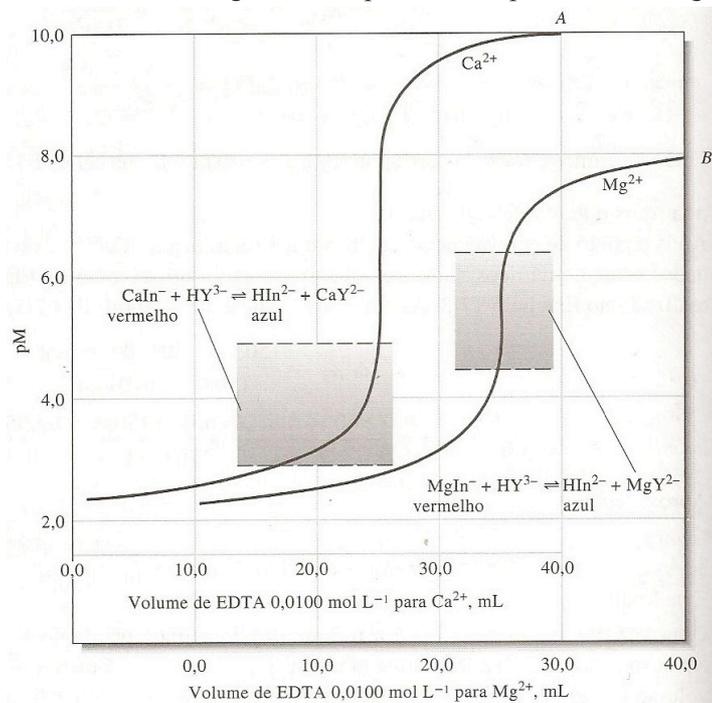
PARTE B - QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

QUESTÃO 11 - Determinação de cálcio por titulação complexométrica usando EDTA.

Em química analítica, é possível determinar satisfatoriamente a concentração de metais em solução usando agentes complexantes. O agente quelante mais utilizado é o EDTA, visto que ele reage com os cátions metálicos em uma proporção bem definida de 1:1. O EDTA é um ácido poliprótico com quatro prótons ionizáveis, cuja estrutura pode ser simplificada pela fórmula H_4Y . Titulações com EDTA são feitas comumente em soluções tamponadas de $pH = 10$, para que não haja competição entre os íons metálicos e os íons H^+ , garantindo a formação de um complexo estável. Uma das grandes utilidades do uso de EDTA é para a determinação de cálcio e magnésio. As reações de complexação e suas respectivas constantes de equilíbrio são apresentadas abaixo.



No processo de titulação é utilizado o indicador negro de Ericromo T (H_3In em sua forma protonada), que forma complexos de cor vermelho-vinho com os metais em solução. Em $pH = 10$, quando deslocado pelo EDTA, o indicador encontra-se na forma HIn^- de cor azul. Logo, o final da titulação é tido quando a solução assume uma coloração azul indicando o excesso do indicador livre. O gráfico para a titulação complexométrica de cálcio e magnésio, em $pH = 10$, é apresentado a seguir.



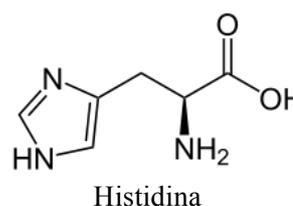
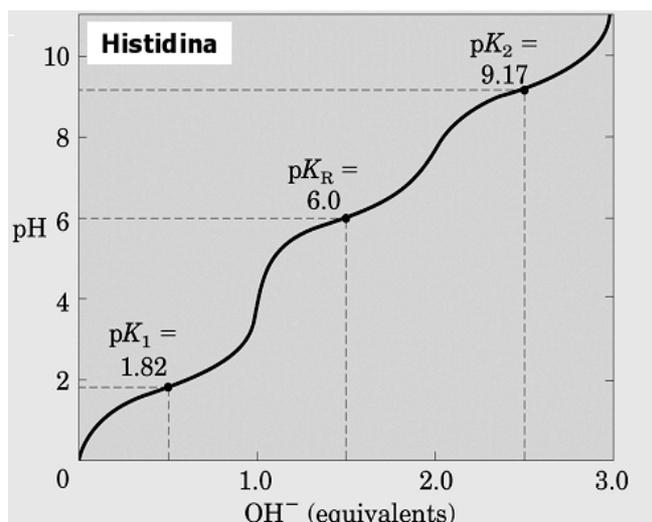
Para se determinar a concentração de uma solução de Ca^{2+} , foi preparada uma solução de EDTA dissolvendo $NaH_2Y \cdot H_2O$ em água e completando o volume do balão até 250 mL. Como a concentração de EDTA era desconhecida, foi usada uma solução de Mg^{2+} de concentração 0,0050 M para padronização. O volume gasto na padronização de 25,0 mL da solução de EDTA foi de 18,5 mL da solução de Mg^{2+} . Antes de iniciar a titulação da solução cálcio, 50,0 mL dessa solução foram misturados com 50,0 mL da solução de magnésio utilizada na padronização do EDTA. A nova solução foi diluída em balão volumétrica até o volume de 500 mL. Uma alíquota de 50 mL foi então tamponada em $pH = 10$ e titulada com a solução de EDTA gastando 9,7 mL para que a solução ficasse azul.

I) Explique analiticamente o porquê da adição de magnésio à solução de cálcio antes da titulação.

II) Calcule a concentração de Ca^{2+} da solução inicial. Expresse o resultado em $mol.L^{-1}$ e em ppm.

QUESTÃO 12 - Equilíbrio ácido-base.

O gráfico abaixo representa o progresso da titulação do aminoácido histidina com equivalentes de NaOH.



I) Apresente todos os equilíbrios de ionização relevantes para a histidina, indicando para cada um deles o pK relacionado. Indique, também, as zonas de maior capacidade tamponante para este aminoácido.

Para reproduzir o meio intracelular em laboratórios de bioquímica, tampões de fosfato são utilizados.

II) Considerando que o pH intracelular seja igual a 7,4 e que a solução utilizada para o preparo do tampão tenha $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, calcule o volume de HCl $6,00 \text{ mol.L}^{-1}$ que deve ser adicionado a 500 mL dessa solução, para obtenção da solução desejada.

Dados: $\text{pK}_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,15$

$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,1$

$\text{pK}_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 12,4$

QUESTÃO 13

Uma fábrica que produz cal (CaO) necessita reduzir o custo de produção para se manter no mercado com preço competitivo para o produto. A direção da fábrica solicitou ao departamento técnico o estudo da viabilidade de reduzir a temperatura do forno de calcinação de Carbonato de Cálcio dos atuais 1500K para 800K.

I) Considerando apenas o efeito termodinâmico, pergunta-se: O departamento técnico pode aceitar a nova temperatura de calcinação?

II) Em caso afirmativo, o departamento técnico pode fornecer outra temperatura de operação que proporcione maior economia?

III) Em caso negativo, qual é a temperatura mais econômica para se operar o forno de calcinação?

Dados a 25°C

Substância	$\Delta S / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CaCO}_{3(s)}$	92,9	- 1 206,9
$\text{CaO}_{(s)}$	39,8	-635,1
$\text{CO}_{2(g)}$	213,6	-393,5

OBS: desconsidere a variação das propriedades com a temperatura

QUESTÃO 14

Uma grande diferença entre os elementos do segundo período para os demais é a falta de capacidade de formar um grande número de ligações químicas. São observados moléculas ou íons como o SiF_6^{2-} , PF_6^- e SF_6 , mas nenhum análogo é observado para carbono, nitrogênio ou oxigênio.

I) Utilizando de conceitos da Teoria da Ligação de Valência, explique por que os elementos silício, fósforo e enxofre podem fazer um maior número de ligações que o máximo possível para carbono, nitrogênio ou oxigênio.

Além do SF_6 , o enxofre forma uma vasta série de compostos com o flúor: S_2F_2 , SOF_2 , SF_4 , SOF_4 e o S_2F_{10} .

II) Existem dois compostos com fórmula química S_2F_2 , um dos exemplos de isomeria mais simples da química inorgânica. Escreva a estrutura de Lewis para os dois isômeros.

As moléculas SF_4 e SOF_4 possuem igual número pares de elétrons ao redor do átomo central, para esses pares está prevista uma geometria de bipirâmide trigonal.

III) Represente espacialmente o arranjo bipirâmide de base trigonal e identifique as posições axiais (*ax*) e equatoriais (*eq*) em sua representação. Defina os ângulos teóricos formados entre as posições equatoriais e entre uma axial e uma equatorial.

IV) O SOF_4 tem, obviamente, uma ligação diferente das demais. Represente essa molécula considerando o seu arranjo espacial e explique a sua escolha para a posição dessa ligação.

V) Entre as moléculas SF_4 e XeF_4 , qual apresentará o menor ângulo entre as ligações? Justifique sua resposta.

QUESTÃO 15

Na segunda metade do século XIX, Van't Hoff e Le Bel estabeleceram o início da estereoquímica analisando o número de isômeros de algumas substâncias orgânicas. As observações experimentais só poderiam ser explicadas se o carbono ocupasse o centro de um tetraedro, com as ligações apontando para os vértices desse poliedro. Assim, descartou-se a possibilidade de uma geometria plana, com o carbono no centro de um quadrado. Um exemplo do conhecimento do número de isômeros pode ser visto a seguir:

$\text{CH}_2\text{R}'\text{R}''$ = não há isômero

$\text{CHR}'\text{R}''\text{R}'''$ = dois isômeros

I) Mostre que um arranjo espacial com o carbono em uma estrutura plana – o centro de um quadrado, não poderia sustentar o número de isômeros observado para os compostos do tipo $\text{CH}_2\text{R}'\text{R}''$ e $\text{CHR}'\text{R}''\text{R}'''$.

II) Represente espacialmente os dois isômeros de um composto tipo $\text{CHR}'\text{R}''\text{R}'''$.

QUESTÃO 16

Determinado composto orgânico “A” tem massa molecular de 70 g/mol e apresenta a seguinte composição centesimal: C 85,71 % H 14,28%

Este composto, ao sofrer ozonólise, seguida de hidrólise, origina acetona e um novo composto orgânico “B”.

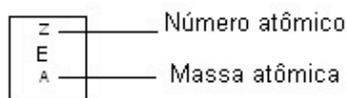
O composto “B” é, então, separado e tratado com solução de KMnO_4 , em meio ácido sulfúrico, resultando no composto orgânico “C”, isômero de função, de outro composto orgânico “D”.

O composto “D”, é saponificado com solução aquosa de KOH , originando os compostos “E” e “F”.

Faça todas as reações envolvidas no processo descrito acima e nomeie pelas normas IUPAC os compostos A, B, C, D e F.

Tabela Periódica dos Elementos

1 H 1,0	2 2A He 4											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 O
3 Li 6,9	4 Be 9											5 B 10,8	6 C 12	7 N 14	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20,2
11 Na 23	12 Mg 24,3	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 7B	9 7B	10 7B	11 1B	12 2B	13 Al 27	14 Si 28,1	15 P 31	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9
19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 45	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79	35 Br 79,9	36 Kr 83,8
37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc 97	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La 138,9	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,1	78 Pt 195,1	79 Au 197	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222
87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227															



58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 145	62 Sm 150,4	63 Eu 152	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173	71 Lu 175
90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 242	95 Am 247	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260