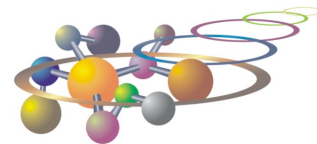


Olimpíada Brasileira de Química - 2012
MODALIDADE B (3º ano)



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:

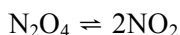
- Concentração (m/m): 29,0%
- Densidade: 0,9 g.cm⁻³
- Massa molar: 17,02 g.mol⁻¹

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:

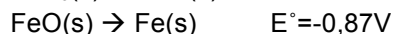
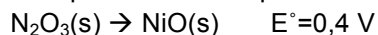
- I) o tempo necessário para que uma massa de m₀ de actínio se reduza para 3/8 de sua massa inicial (m₀) são cinco horas e quarenta e sete segundos. Considere log 2 = 0,301 e log 3 = 0,477.
- II) além das desintegrações radioativas envolvendo partículas e radiação eletromagnética, foi observado outro 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;
- III) 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;
- IV) 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;
- V) 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;
- VI) 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:

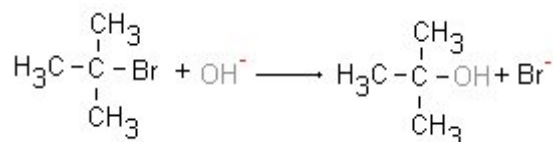
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Com base nos dados, a única opção correta é:

- a) A reação depende do pH.
- b) Dissolvendo FeO em excesso de ácido nítrico concentrado e basificando a solução, posteriormente, obtêm-se $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
- c) Sabendo que NiO possui a mesma estrutura cristalina que NaCl, pode-se afirmar que o número de coordenação do Ni é 8.
- d) O óxido de Ni(III) é uma espécie diamagnética.
- e) 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) A lei de velocidades para esse o consumo do brometo de terc-butila é dado por $V = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}][\text{OH}]$.
- b) Como a formação do carbocátion é a etapa determinante da reação, pode-se afirmar que $V = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+][\text{OH}]$.
- c) 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 pela etapa lenta depende apenas da concentração do brometo de terc-butila.
- d) Um gráfico da concentração de brometo de terc-butila em função da velocidade é uma reta com coeficiente angular igual $k[\text{OH}]$.
- e) 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

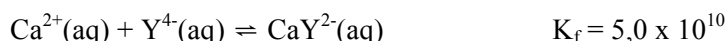
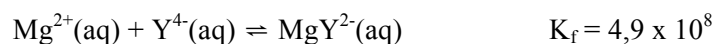
Ácido benzóico reage com o composto A produzindo um cloreto de acila que, por sua vez, reage com etilamina formando o composto orgânico B. Os compostos A e B são, respectivamente:

- a) HCl e N-etilbenzamida.
- b) PCl_3 e benzoato de etila.
- c) SOCl_2 e anidrido benzoico.
- d) SOCl_2 e N-etilbenzamida.
- e) PCl_3 e anidrido p-etilbenzamida.

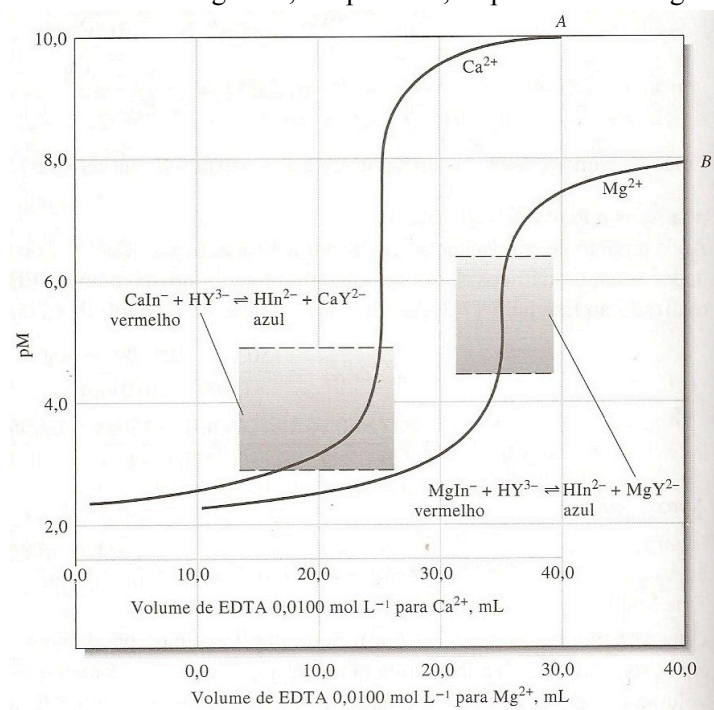
PARTE B - QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

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^{2-} 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.



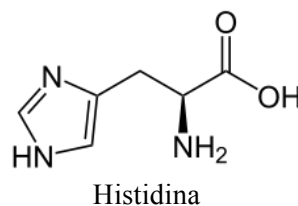
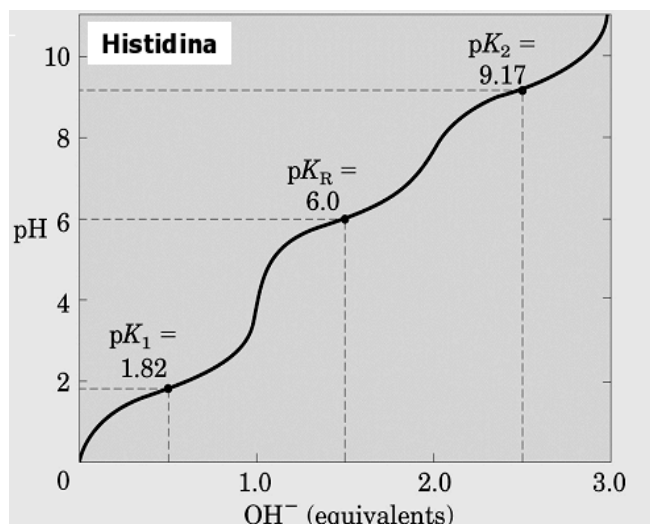
Para se determinar a concentração de uma solução de Ca^{2+} , foi preparada uma solução de EDTA dissolvendo $NaH_2Y \cdot H_2O$ em água e completando o volume do balão até 250 mL. Como a concentração de EDTA era desconhecida, foi usada uma solução de Mg^{2+} de concentração 0,0050 M para padronização. 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.



Histidina

- 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.