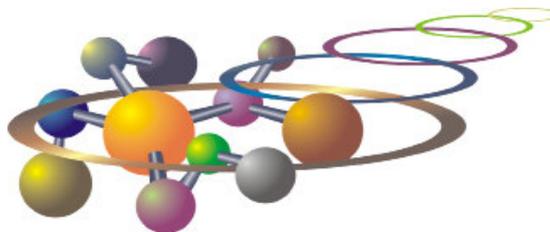


Olimpíada Brasileira de Química
OBQ - 2011 FASE VI

Seletiva para a 44th International Chemistry Olympiad

Washington - USA

17.03.2012



www.obq.org

Nome: _____ Estado: _____

CADERNO DE QUESTÕES

QUESTÃO 1

(pontos)

I) Em 1998, Lugez e co-autores (J. Chem. Phys., 108, 9639 (1998)), investigaram um mistura de Ne-SF₆ através de cálculos teóricos e de experimentos com foto-ionização. Espécies iônicas foram detectadas em armadilhas de neônio sólido (trapped in solid neon). Eles detectaram as seguintes espécies: SF₅⁺, SF₅⁻, SF₃⁺.

- Escreva a estrutura de Lewis de todas as espécies.
- Baseando-se no método VSEPR, proponha a geometria para as 3 espécies detectadas neste estudo.
- Sugira o conjunto de orbitais híbridos do átomo central para cada uma das espécies.
- Algumas destas espécies poderia ser sintetizada substituindo o enxofre pelo oxigênio? Justifique a sua resposta em termos de TLV.

II) Um dos íons conhecidos mais estável é o VO₂⁺.

- Desenhe esquematicamente a estrutura de Lewis do VO₂⁺.
- Utilize o modelo de VSEPR para propor a geometria deste íon.
- Sabe-se que o ângulo O-V-O do íon VO₂⁺ é de 105,5°. Recentemente, Duarte e colaboradores [J. Inorg. Chem, 72 (1998), 71-77], demonstraram que o ângulo de 105,5° pode ser explicado a partir da TLV utilizando orbitais híbridos adequados.

Proponha uma explicação a partir da TLV, porque o íon VO₂⁺ é angular. Mostre esquematicamente os orbitais híbridos formados.

QUESTÃO 2

(pontos)

Considere as estruturas dos ligantes apresentadas abaixo.

Cisteamina	Glicinato

Quando o íon glicinato reage com íons de Pt²⁺, forma-se um complexo de geometria quadrada. Por outro lado, quando íons cloreto e cisteamina reagem com íons de Cr³⁺, forma-se um complexo octaédrico monometálico, que contém o mesmo número dos dois ligantes. Sabendo que os ligantes cisteamina e glicinato são bidentados, indique o número total de isômeros para cada complexo e apresente as estruturas de todos os isômeros.

QUESTÃO 3

(pontos)

Soluções tampão são soluções que atenuam a variação dos valores de **pH**, mantendo-o aproximadamente constante, mesmo com adição de pequenas quantidades de ácidos ou de bases fortes.

As soluções tampão podem ser formadas por um par-ácido base conjugado e, são usadas sempre que se necessita de um meio com pH aproximadamente constante. Elas são preparadas dissolvendo-se os solutos em água.

Em estudos ligados à medicina e à biologia é muito importante o conceito de solução tampão, pois os fluidos biológicos (animais ou vegetais) são, em geral, meios aquosos tamponados.

Um dos sistemas tampões mais importantes é o do sangue, que permite a manutenção das trocas gasosas e das proteínas. O pH do sangue é de 7,4 e o principal sistema tampão é um equilíbrio entre o ácido carbônico e o íon a ele associado, o bicarbonato. Este sistema evita variações de 0,3 unidades de pH as quais poderiam trazer graves consequências ao ser humano.

Considere as soluções preparadas pela

I – dissolução de 8,00 mmol de acetato de sódio em 200 mL de solução de ácido acético 0,100 mol/L.

II – adição de 100 mL de solução de hidróxido de sódio 0,0500 mol/L a 100 mL de solução de ácido acético 0,175 mol/L.

III – adição de 5,5104 g de acetato de sódio a 40,0 mL de solução de ácido clorídrico 0,1200 mol/L e diluição até completar 200 mL.

- a) Calcular o pH de cada uma dessas três soluções.
- b) Qual será o pH da solução "c" se a mesma for diluída 100 vezes. Justifique a sua resposta.
- c) Qual será a variação de pH (ΔpH) se a 100 mL da solução "c" forem adicionados:
 - c.1) 2,0 mL de solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L.
 - c.2) 2,0 mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L.

Dado: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$

QUESTÃO 4

(pontos)

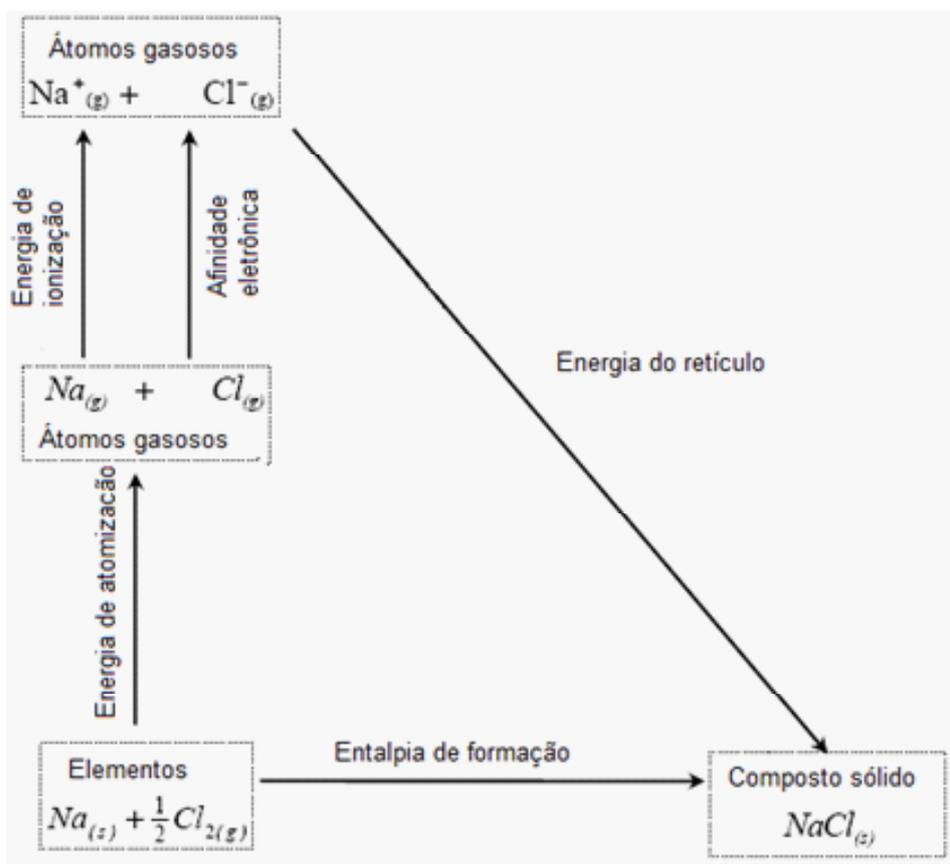
a) Calcule o ΔG° do processo de solubilização do cloreto de prata e cloreto de sódio. Discuta o significado dos valores encontrados.

Dados termodinâmicos a 25 °C

Substância	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
AgCl (s)	-127,1	-110	+96,2
Ag ⁺ (aq)	+105,6	+77,1	+72,7
Cl ⁻ (aq)	-167,2	-131,2	+56,5
NaCl (s)	-411,1	-384,1	+72,1
Na ⁺ (aq)	-240,1	-261,9	+59

b) Utilizando somente as informações da variação de entropia do processo de solubilização e da vizinhança, explique a diferença de solubilidade desses compostos.

c) O ciclo de Born-Haber pode ser utilizado para o cálculo da entalpia de formação de um composto sólido.



Quais etapas do ciclo de Born-Haber que são determinantes para a diferença observada na entalpia de formação do NaCl e AgCl?

d) Explique por que a energia do retículo do NaCl é menor do que a do AgCl.

e) As diferenças dos valores calculados teóricos e os experimentos das energias dos retículos do NaCl são maiores do que as observadas para o AgCl. Explique a razão desta diferença.

Composto	Energia do retículo (kJ mol ⁻¹)	
	Experimental Born-Haber	Teórico
AgCl	905	770
NaCl	771	766

QUESTÃO 5

(pontos)

Um experimento calorimétrico foi realizado para a determinação do calor de combustão completa do antraceno. Esta substância é um hidrocarboneto aromático sólido, de massa molar 178,23 g mol⁻¹, incolor mas que apresenta uma fluorescência azul quando irradiado por uma fonte de radiação ultravioleta.

O calorímetro utilizado, uma bomba calorimétrica adiabática, é tem como componentes principais um vaso de reação construído com aço inoxidável com suas paredes espessas e rígidas para suportar uma pressão de oxigênio até 20 atm e um sistema elétrico de ignição das amostras a serem investigadas. Todo experimento calorimétrico realizado no interior deste calorímetro é feito sob o regime de volume constante. A alta pressão de gás oxigênio no vaso de reação é necessária para que seja assegurada a combustão completa das amostras estudadas.

A reação de combustão neste equipamento é iniciada ao passar uma corrente elétrica através de um pequeno fio fino de ferro que é mantido em contato com a amostra. O vaso de reação é imerso em um banho de água que é mantido isolado das vizinhanças. O calorímetro utilizado é do tipo adiabático, isto é, todo o calor liberado pela reação permanece no calorímetro; nada é perdido para as vizinhanças. O calor liberado na reação de combustão é absorvido pela massa do banho de água e outras partes do calorímetro. Este processo causa um aumento na temperatura interna no calorímetro. O aumento da temperatura no interior deste calorímetro é medida por um termômetro sensível previamente adaptado ao sistema.

Utilizando um calorímetro adiabático como descrito acima, uma amostra de 1,228 g de antraceno foi queimada em um calorímetro com um banho de água de 2 L. A pressão de O_2 no início da reação marcava 20 atm. Um fio de ferro de 10,00 cm foi utilizado inicialmente na ignição do sistema e, após o experimento, 0,65 cm intacto restante deste fio foi coletado. Neste experimento a temperatura medida no termômetro imerso no banho da água utilizada registrou uma variação do ser valor inicial de $23,74^\circ C$ até o valor final constante de $30,28^\circ C$.

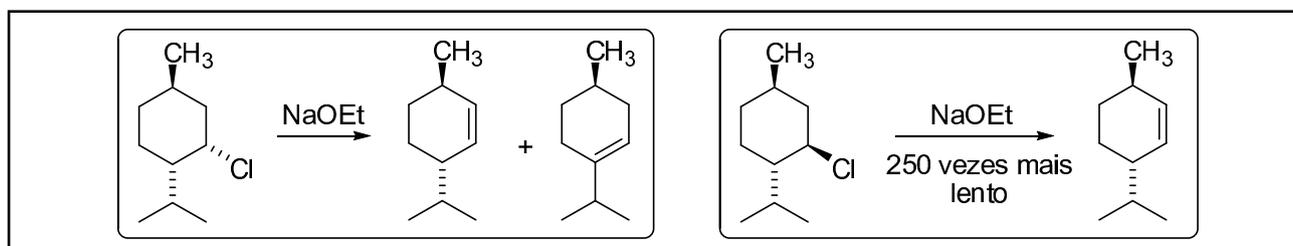
Considerando os valores aproximados para a capacidade térmica específica e densidade da água como $c(H_2O,l)=1,0 \text{ cal g}^{-1} \text{ grau}^{-1}$ e $\rho(H_2O,l)=1,0 \text{ g ml}^{-1}$. A capacidade térmica do calorímetro adiabático utilizado vale $C^{cal}=881 \text{ J grau}^{-1}$ e o calor de combustão linear por comprimento de fio de ferro vale $Q_{comb}^{linear} (\text{E}) = 0,1 \text{ J m}^{-1}$.

Sabe-se também que $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ e que a constante dos gases ideais tem o valor de $R=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Utilizando os dados acima, determine a entalpia de combustão completa ΔH_{comb} do antraceno.

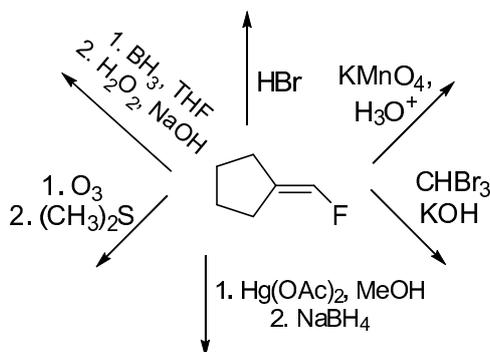
QUESTÃO 6

(pontos)

A) Explique as observações abaixo. Mostre o mecanismo e as conformações em cadeira envolvidas.



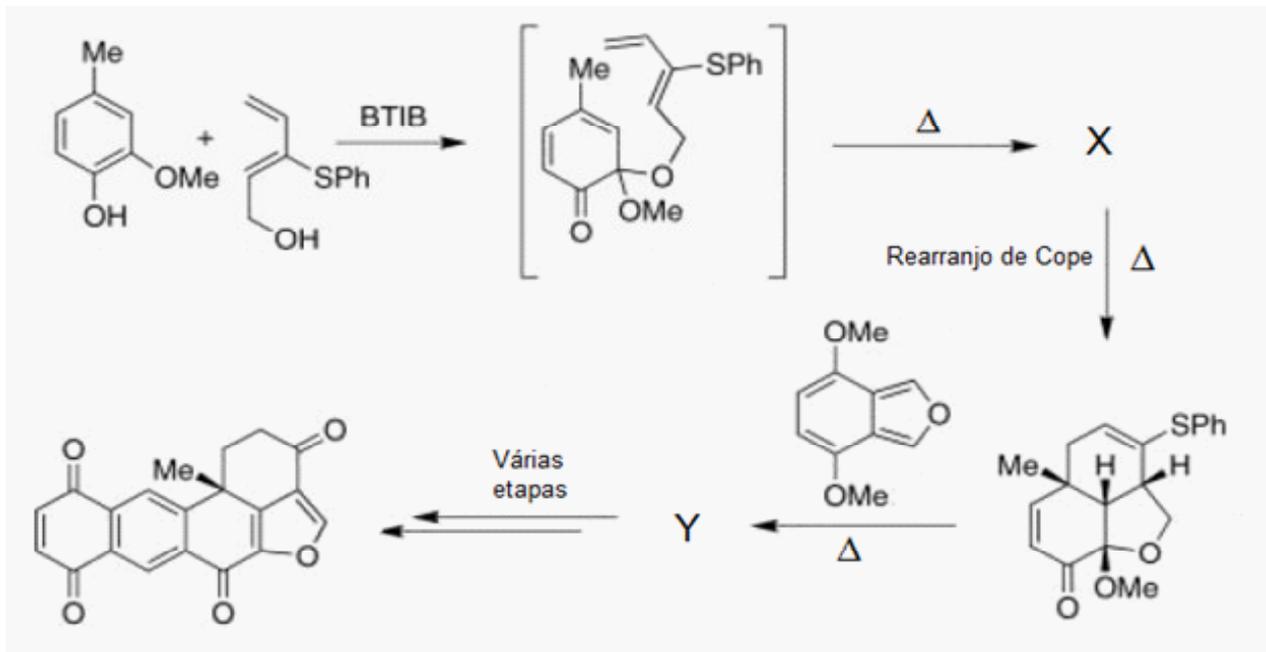
B) Dê o produto formado nas reações abaixo. Inclua a estereoquímica.



QUESTÃO 7

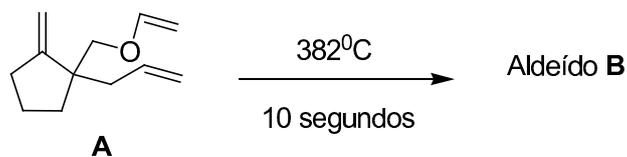
(pontos)

A) Na síntese da halenaquinona, realizada por Rodrigo et AL (J. Or. Chem. 66, 3639-3641, 2001), esquema abaixo, as etapas que levam á formação dos compostos X e Y, envolvem reações de Diels-Alder.



Desenhe as estruturas dos compostos X e Y, incluindo a correta estereoquímica.

B) Entre as classes de reações pericíclicas tem-se os rearranjos sigmatrópicos. A seguir está representada uma reação, realizada sob aquecimento, que envolve dois rearranjos sigmatrópicos e conduz também a um aldeído cíclico de cinco membros como produto principal. Represente a estrutura deste aldeído.



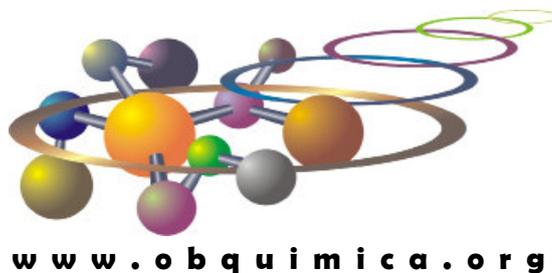
Olimpíada Brasileira de Química
OBQ - 2011 FASE VI

Seletiva para a 44th International Chemistry Olympiad

Washington - USA

17.03.2012

Sigilo: _____ **Questão** _____



Folha de resposta

