

PROGRAMA NACIONAL OLIMPIADAS DE QUÍMICA

OLIMPIADA BRASILEIRA DE QUÍMICA

OBQ-2015 FASE VI

TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	1 H 1,0																	2 He 4,0
2	3 Li 7,0	4 Be 9,0											5 B 11,0	6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	10 Ne 20,0
3	11 Na 23,0	12 Mg 24,0											13 Al 27,0	14 Si 28,0	15 P 31,0	16 S 32,0	17 Cl 35,5	18 Ar 40,0
4	19 K 39,0	20 Ca 40,0	21 Sc 45,0	22 Ti 48,0	23 V 51,0	24 Cr 52,0	25 Mn 55,0	26 Fe 56,0	27 Co 57,0	28 Ni 59,0	29 Cu 63,5	30 Zn 65,5	31 Ga 69,5	32 Ge 72,5	33 As 75,0	34 Se 79,0	35 Br 80,0	36 Kr 84,0
5	37 Rb 85,5	38 Sr 87,5	39 Y 89,0	40 Zr 91,0	41 Nb 93,0	42 Mo 96,0	43 Tc (97)	44 Ru 101,0	45 Rh 103,0	46 Pd 106,5	47 Ag 108,0	48 Cd 112,5	49 In 115,0	50 Sn 118,5	51 Sb 122,0	52 Te 127,5	53 I 127,0	54 Xe 131,5
6	55 Cs 133,0	56 Ba 137,5	* La	72 Hf 178,5	73 Ta 181,0	74 W 184,0	75 Re 186,0	76 Os 190,0	77 Ir 192,0	78 Pt 195,0	79 Au 197,0	80 Hg 200,5	81 Tl 204,5	82 Pb 207,0	83 Bi 209,0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	** Ac	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (271)	111 Rg (272)							

*SÉRIE DOS LANTANÍDIOS

57 La 139,0	58 Ce 140,0	59 Pr 141,0	60 Nd 144,0	61 Pm (145)	62 Sm 150,5	63 Eu 152,0	64 Gd 157,5	65 Tb 159,0	66 Dy 162,5	67 Ho 165,0	68 Er 167,5	69 Tm 170,0	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

**SÉRIE DOS ACTINÍDIOS

89 Ac (227)	90 Th 232,0	91 Pa (231)	92 U 238,0	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No 259	103 Lr (262)
-------------------	-------------------	-------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	------------------	--------------------

Nº Atômico
SÍMBOLO
Massa Atômica
(arredondada ± 0,5)

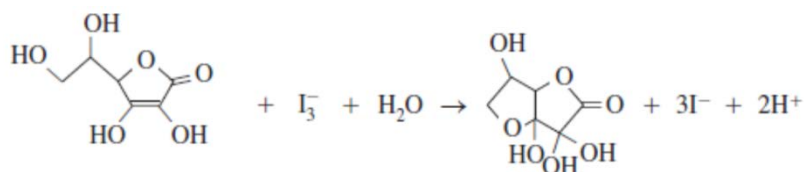
Fonte: IUPAC, 2005.

Constantes físicas, Unidades, Fórmulas e Equações

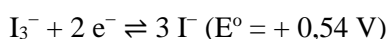
Constante universal dos gases	$R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Pressão padrão	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pressão atmosférica	$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
Zero na escala Celsius	$273,15 \text{ K}$
Massa do elétron.....	$m_e = 9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Pi.....	$\pi = 3,14$
Número de Avogadro	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Energia de Gibbs	$G = H - TS$
Energia de Gibbs	$\Delta G = - RT \cdot \ln K$
Lei de Lambert-Beer.....	$A = \log I_0/I = \varepsilon \cdot c \cdot l$
Elétron-volt.....	$1 \text{ eV} = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ J} = 96485 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

Problema 1. Iodimetria (200 pontos)

- 1.1. O ácido ascórbico é o principal agente terapêutico utilizado como antioxidante. Pode ser encontrado como uma solução na concentração de $200 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Para análise do teor de ácido ascórbico em medicamentos pode-se utilizar o método iodimétrico em que se utiliza como agente titulante uma solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) de concentração conhecida que foi padronizada pela dissolução de $0,1210 \text{ g}$ de KIO_3 em água em que havia um excesso de KI dissolvido, acidificada com solução de ácido sulfúrico e se utilizou amido como indicador. O iodo liberado requereu $41,64 \text{ mL}$ de tiosulfato de sódio para descolorir a coloração azul do complexo formado pelo iodo/amido. Calcule a concentração da solução de tiosulfato.
- 1.2. Após a padronização do tiosulfato, na questão anterior, procedeu-se à titulação do ácido ascórbico. Na titulação $5,0 \text{ mL}$ do medicamento foi transferido para um erlenmeyer, adicionou-se $0,1718 \text{ g}$ de iodato de potássio (KIO_3), iodeto de potássio em excesso, acidificou-se com solução de ácido sulfúrico e utilizou-se amido como indicador. Titulou-se com a solução de tiosulfato de sódio previamente padronizada, o volume da solução de tiosulfato de sódio gasto até que observou-se mudança de coloração de azul para incolor foi de $15,0 \text{ mL}$. Considerando-se que numa dose infantil se utiliza 10 gotas desse medicamento, calcule a massa de vitamina C é ingerida por cada dose. (Considere 1 mL correspondendo a 20 gotas).



Durante a titulação de uma solução de triiodeto (I_3^-) com uma solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ocorrem as seguintes reações, com seus respectivos potenciais padrão de redução:



2. Escreva a reação global da redução do triiodeto pelo íon tiosulfato e calcule o potencial de redução padrão desta reação.

O íon triiodeto (I_3^-), em solução aquosa, permanece em equilíbrio com o iodo molecular (I_2) e íon iodeto (I^-), de acordo com a **Eq. 1**.



Os dados termodinâmicos, a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, para essas três espécies encontram-se na tabela abaixo.

Espécie	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)
I^-	- 55,2	- 51,6	111,3
I_2	22,5	16,4	137,2
I_3^-	- 51,5	- 51,4	239,3

3. Calcule o valor da constante de equilíbrio, K , para a reação apresentada na **Eq. 1**, utilizando os dados da tabela.

O equilíbrio iodo-iodeto, que leva à formação de íons triiodeto pode ser expresso pela **Eq. 2**, em que $(a - x)$, $(b - x)$ e x são as concentrações de I_2 , I^- e I_3^- , respectivamente, no equilíbrio.



4.1. A constante de equilíbrio para esta reação também pode ser calculada espectrofotometricamente a um comprimento de onda de 350 nm. Uma vez que o iodeto de potássio não absorve neste comprimento de onda, a absorvância total do sistema em equilíbrio, representado na **Eq. 2**, é devido apenas ao iodo e ao triiodeto. Expresse uma equação para absorvância total para esse sistema, utilizando a lei de Lambert-Beer.

4.2. O equilíbrio iodo-iodeto, que leva à formação de íons triiodeto pode ser expresso pela **Eq. 2**. O valor para sua constante de equilíbrio, K_{eq} , pode ser obtido a partir de um gráfico obtido a partir da **Eq. 3**, em que ϵ_a e ϵ_0 são as absorvâncias molares para I_2 e I_3^- , respectivamente.

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}} \approx \left(\frac{1}{\epsilon_0 \cdot K_{eq}} \right) \cdot \left(\frac{1}{b} \right) + \frac{1}{\epsilon_0} \quad \text{Eq. 3}$$

Para se chegar a esta equação foram realizadas duas aproximações ou considerações em cima da **Eq. 4**, abaixo, a partir de comparações dos valores de absorvância molar e de concentração das espécies no equilíbrio. Sendo A = absorvância medida do sistema a 350 nm; a = concentração inicial de I_2 ; e ϵ_a e ϵ_0 são as absorvâncias molares para I_2 e I_3^- , respectivamente.

$$\bar{\epsilon} \equiv \frac{A}{a} = \frac{\epsilon_a + K_{eq} \cdot b \cdot (\epsilon_0 - \epsilon_a)}{[1 + K_{eq} \cdot (a - x) + K_{eq} \cdot b]} \quad \text{Eq. 4}$$

Analizando ambas as equações acima, marque, em cada caso, a opção que indica corretamente as considerações que foram feitas para se chegar à **Eq. 3** a partir da **Eq. 4**.

Sobre a absorvância molar concluiu-se ou considerou-se que:

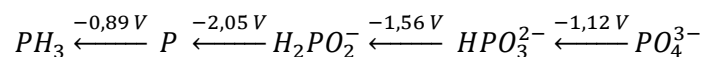
- A absorvância molar de I_2 , ϵ_a , é muito superior à de I_3^- , ϵ_0 .
- A absorvância molar de I_3^- , ϵ_0 , é muito superior à de I_2 , ϵ_a ,

Sobre as concentrações das espécies no equilíbrio, concluiu-se ou considerou-se que:

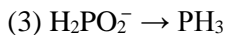
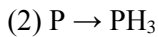
- A concentração de I_2 no equilíbrio, $(a - x)$, é muito superior à concentração inicial de I_2 , a .
 - A concentração inicial de I_2 , a , é muito superior à concentração de I_2 no equilíbrio, $(a - x)$.
-

Problema 2. Ácido fosfórico e sais de fosfato (100 pontos)

Considere o seguinte diagrama (meio básico):



1.1. Escreva as semi-reações balanceadas para as seguintes transformações:



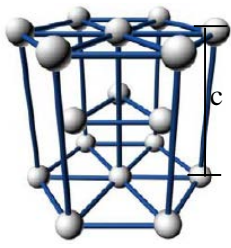
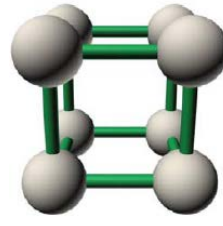
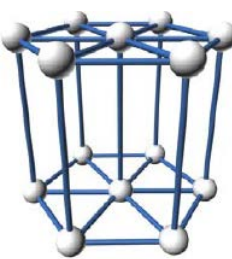
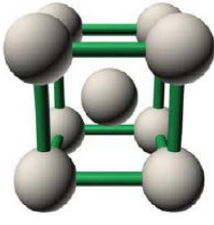
1.2. Calcule o valor de E para a transformação $\text{H}_2\text{PO}_2^- \rightarrow \text{PH}_3$.

2. Considere uma solução de fosfato de sódio com concentração $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calcule a concentração, em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de cada uma das espécies presentes nesse meio. Calcule também o pH dessa solução? ($K_{a1} = 7,46 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,12 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4,8 \times 10^{-13}$ para o H_3PO_4).
3. Se a uma solução de fosfato de sódio for adicionado hidróxido de amônio até $\text{pH} = 10$ e, em seguida, a essa solução forem adicionadas gotas de solução de cloreto de magnésio se formará um precipitado de cor branca, que é um sal duplo. Escreva a fórmula desse composto precipitado, e determine a sua solubilidade, considerando um meio aquoso e a 25°C , para o qual é dado o K_{PS} igual a $2,5 \times 10^{-13}$.

Problema 3. A química do estado sólido (150 pontos)

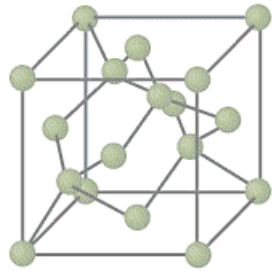
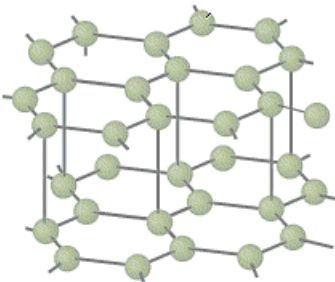
Responda as seguintes questões de acordo com os as informações dos sólidos abaixo. Os cálculos só serão corrigidos mediante o seu desenvolvimento. Utilize duas casas decimais nos arredondamentos.

1. Para produção do defeito pontual intersticial (Ex: Liga Metálica de Aço) em uma rede cristalina é importante sabermos sobre o Fator de Empacotamento Atômico (FEA). Calcule o FEA para cada uma das espécies abaixo e coloque em ordem crescente de FEA os metais abaixo utilizando as informações contidas na tabela.

 <p>a) Magnésio</p>	 <p>b) Polônio</p>	 <p>c) Selênio</p>	 <p>d) Ferro</p>
$c = \sqrt{\frac{8}{3}} 2R$ $\text{Área}_{\text{Hexagono}} = \frac{3a^2\sqrt{3}}{2}$	$V = a^3$	$h = a$	<p>CCC</p>

2. Uma das formas alotrópicas do carbono é o diamante e o grafite. Ao transformar-se de diamante para grafite, ocorre uma variação de volume na estrutura. Utilizando a equação e os dados da tabela abaixo, calcule a porcentagem dessa variação, considerando que o número de átomos permanece o mesmo durante a transformação.



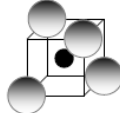


$$\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{V_{\text{diamante}} - V_{\text{grafite}}}{V_{\text{diamante}}} \right) \times 100$$

 <p>Diamante</p> <p>$d_{\text{diamante}} = 3,52 \text{ g/cm}^3$</p>	 <p>Grafite</p> <p>$d_{\text{grafite}} = 2,25 \text{ g/cm}^3$</p>
--	---

3. Sabendo que a densidade atômica planar (d_p) ao longo do plano (110) do Molibidênio é $1,43 \times 10^{15}$ átomos / cm^2 . Calcule o valor do seu raio, em pm, considerando os sistemas cristalinos regulares cúbicos. Considere que a estrutura cúbica do molibidênio possui na direção [111] a sua maior densidade atômica linear (d_l / átomos / cm).
4. Os sólidos iônicos são tipos de estruturas cristalinas, caracterizados por serem formados por espécies carregadas (cátions e ânions). Para essa formação se torna necessário observar a neutralidade de carga e o número de coordenação. Com base na **Tabela 1**, calcule a densidade, em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, dos seguintes sólidos iônicos:

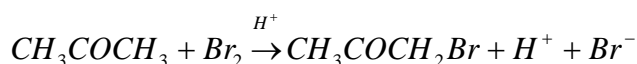
a) Cloreto de Sódio	b) Cloreto de Césio
$R_{\text{Na}^+} = 0,102 \text{ nm}$ $R_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ nm}$	$R_{\text{Cs}^+} = 0,170 \text{ nm}$ $R_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ nm}$

Tabela 1. Número de Coordenação para os Sólidos Iônicos

NC	Localização do interstício	Relação de raios	Representação
2	Linear	0 – 0,155	
3	Centro do triângulo	0,155 – 0,225	
4	Centro do tetraedro	0,225 – 0,414	
6	Centro do octaedro	0,414 – 0,732	
8	Centro do cubo	0,732 – 1	

Problema 4. Leis de velocidade (150 pontos)

A reação de bromação da acetona, catalisada em meio ácido, é dada pela equação abaixo:



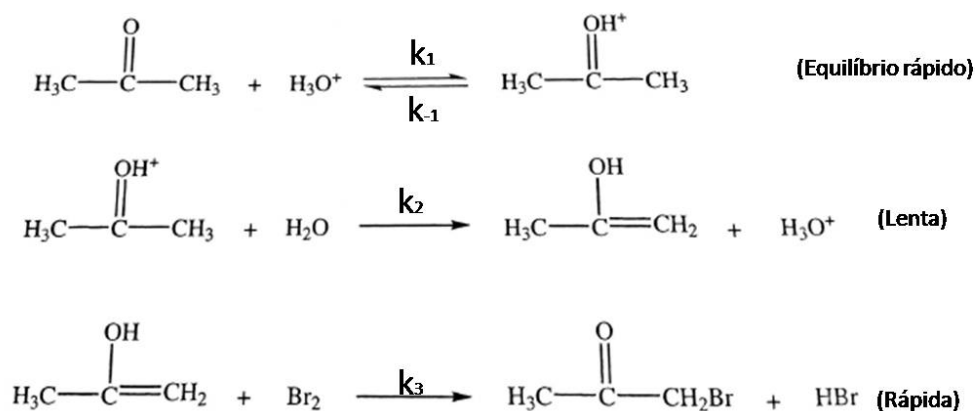
A velocidade de consumo de Br_2 foi medida para várias concentrações diferentes de acetona, íons brometo e íons H^+ a uma certa temperatura.

	$[CH_3COCH_3]/M$	$[Br_2]/M$	$[H^+]/M$	$-\frac{d[Br_2]}{dt}/M.s^{-1}$
(1)	0,30	0,050	0,050	$5,70 \times 10^{-5}$
(2)	0,30	0,10	0,050	$5,70 \times 10^{-5}$
(3)	0,30	0,050	0,10	$1,20 \times 10^{-4}$
(4)	0,40	0,050	0,20	$3,10 \times 10^{-4}$
(5)	0,40	0,050	0,050	$7,60 \times 10^{-5}$

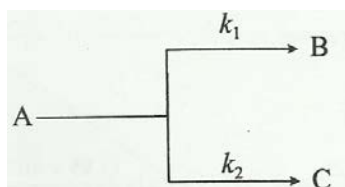
1.1. Expresse a lei de velocidade para a reação.

1.2. Determine a constante de velocidade para a reação.

2. Deduza a lei de velocidade para a reação de acordo com o seguinte mecanismo:



Considere as seguintes reações paralelas:

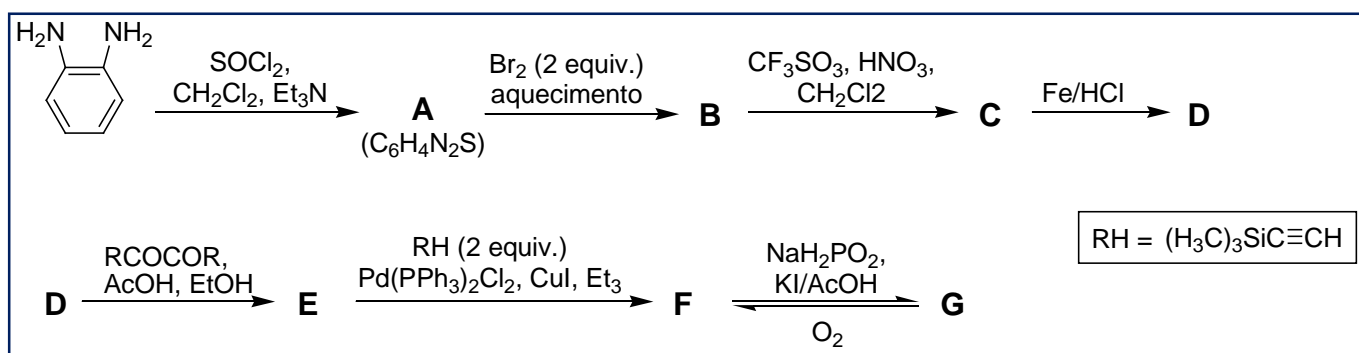


3. As energias de ativação são $45,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para k_1 e $69,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para k_2 . Se as constantes de velocidade são iguais a 320 K, determine a temperatura em que $k_1/k_2 = 2,00$?

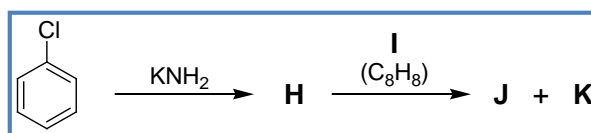
Problema 5. Aromaticidade e anti-aromaticidade dos *nanokids*, e o aroma do vinho a partir de rearranjos de carbocátions (160 pontos)

Historicamente, o termo “aromático” surgiu no meio científico por volta de 1800 para classificar substâncias e óleos essenciais oriundos de plantas medicinais, tendo sido relatado na literatura especializada apenas em 1855 por Hofmann, sendo hoje um dos termos mais recorrentes da química moderna. Certamente, o benzeno é o representante aromático mais conhecido e a “regra de Hückel” uma das ferramentas mais comumente empregada na identificação preliminar de compostos aromáticos.

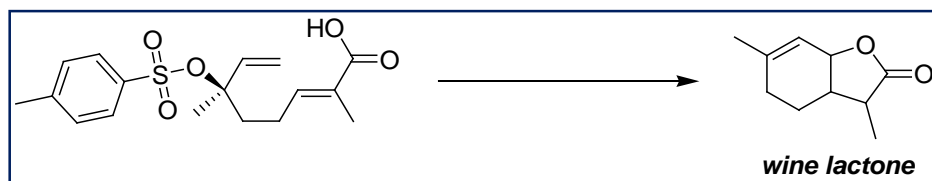
No intuito de se entender mais a fundo a natureza aromática dos compostos orgânicos e buscar aplicações para os mesmos em diversas áreas, a síntese orgânica tem sido vista como uma ferramenta fundamental para o avanço na área. Considere os esquemas reacionais apresentados a seguir, onde os *nanokids* **F** e **G** são interconvertidos via processo de oxi-redução (observação: composto **C** é uma espécie gerada por um processo de *o*-dinitração e apresenta simetria):



1. Desenhe a estrutura dos compostos **A-G**.
2. Indique, segundo a regra de Hückel, se as estruturas **A**, **F** e **G** são condizentes com a de compostos aromáticos ou não-aromáticos?
3. O clorobenzeno sofre ação de amideto de potássio para gerar um intermediário reativo **H**, que então reage com o hidrocarboneto **I** via cicloadição 4+2, podendo gerar um composto aromático **J** e um anti-aromático **K**. Dê as estruturas de **H**, **I**, **J** e **K**.

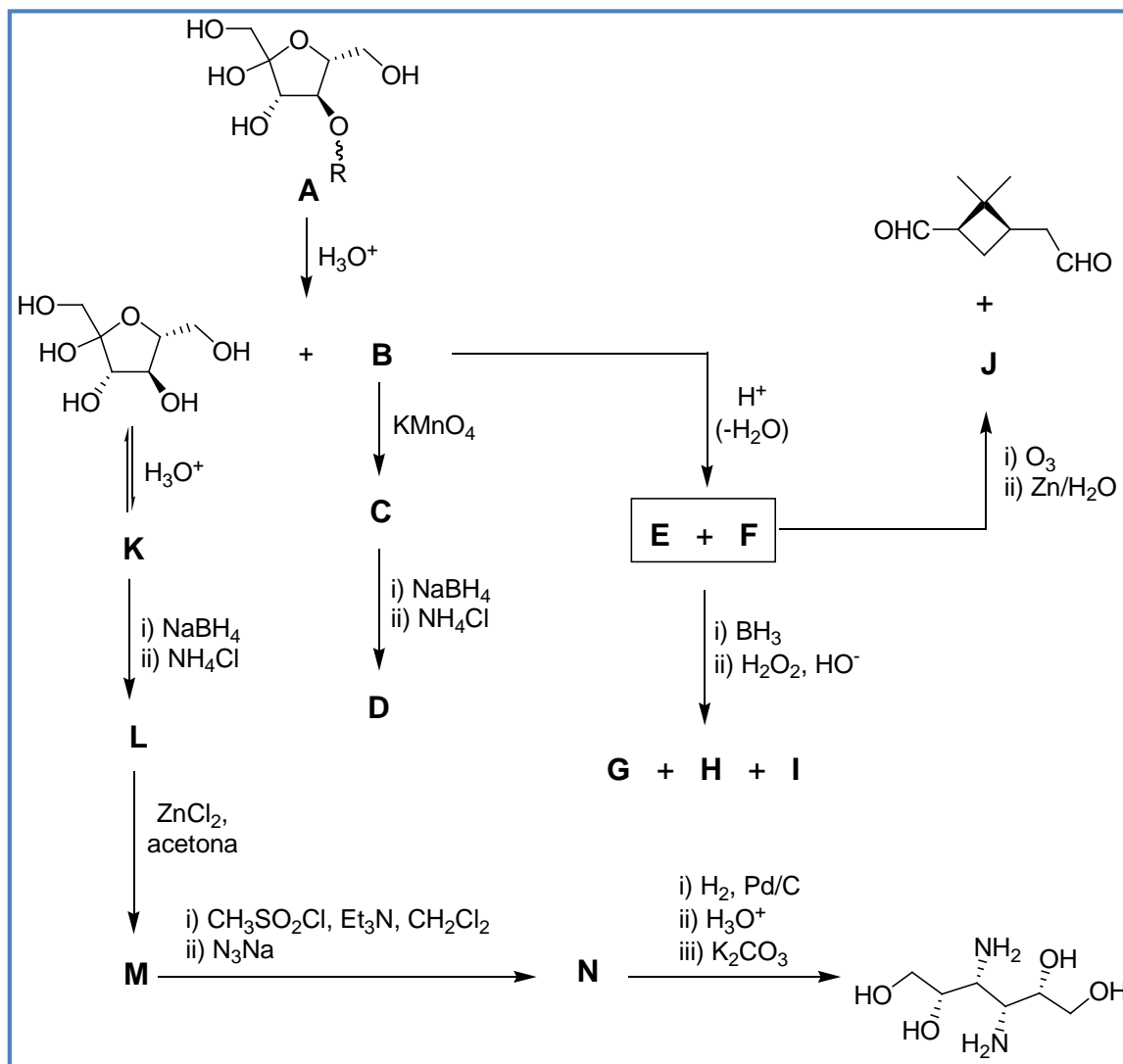


4. Carbocátions são intermediários reativos usualmente existentes em diversos tipos de reações orgânicas, tais como substituição nucleofílica unimolecular, adição eletrofílica polar, substituição eletrofílica aromática, substituição nucleofílica na carbonila. Os carbocátions costumeiramente se rearranjam, seja para buscar a formação de um intermediário reativo mais estável, ou de um produto favorecido do ponto de vista termodinâmico. O esquema abaixo diz respeito à conversão de um ácido carboxílico bem elaborado em um produto final conhecido como *wine lactone*. Apresente o mecanismo completo desta conversão.



Problema 6. A natureza é assimétrica! E a síntese orgânica também pode ser! (140 pontos)

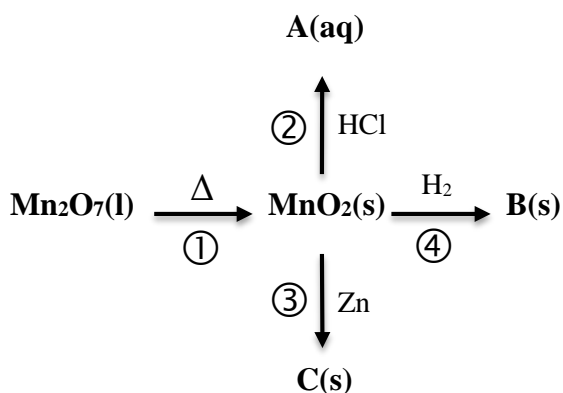
Considere um produto natural hipotético **A**, o qual tem a configuração de um dos seus carbonos indefinida. O composto **A** é convertido em D-frutofuranose e um composto **B** pelo tratamento com solução aquosa ácida. O composto **B** é oxidado à **C**, e seguidamente reduzido estereosseletivamente, gerando **D** como produto majoritário. Ainda, **B** sofre desidratação para gerar quantidades equimolares dos estereoisômeros **E** e **F**. Essa mistura é convertida estereosseletivamente nos compostos **G**, **H** e **I**, os quais são os produtos principais da reação especificada. Ainda, a mistura **E** e **F** sofre ozonólise para gerar dois dialdeídos enantioméricos (sendo um destes o composto **J**). No outro lado do esquema de síntese, o carboidrato em questão se isomeriza ao composto **K**, que é seguidamente reduzido a **L**, e então convertido a **M** pela ação de ZnCl_2 em acetona (solvente, em excesso). Por fim, **M** pode ser convertido em **N**, e este transformado no derivado amino-alcoólico final.



Forneça as estruturas dos compostos **A-N**, levando em consideração os aspectos estereoquímicos envolvidos.

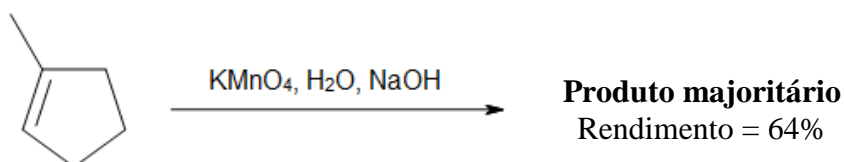
Problema 7. A química do manganês: de agente oxidante a nanotubos (100 pontos)

O óxido de manganês(VII), Mn_2O_7 , é um forte agente oxidante, porém se decompõe facilmente, sob aquecimento em temperaturas brandas e controladas, em um óxido estável, o óxido de manganês(IV), liberando um gás. O óxido de manganês(IV), por sua vez, pode sofrer diversas transformações, gerando outros importantes compostos de manganês, como exemplificado no Esquema abaixo.



- 1.1. Desenhe a estrutura de Lewis para o óxido de manganês(VII).
- 1.2. Identifique os compostos A-C.
- 1.3. Escreva as equações balanceadas para as reações 1-4.

Uma das aplicações mais comuns para o manganês é sua utilização como agente oxidante, sob a forma de permanganato de potássio, $KMnO_4$.



2. Forneça a estrutura do produto majoritário formado na reação acima.

Uma recente e promissora aplicação de sais e óxidos de manganês é a sua utilização como nanotubos, os quais podem ser preparados a partir da reação entre 6,01 g de $MnCl_2 \cdot xH_2O$ com excesso de uma solução de carbonato de sódio, gerando 3,52 g de um sal precipitado contendo o metal manganês. Na sequência, esse sal é lavado, filtrado e seco, e posteriormente, submetido a aquecimento a $620^\circ C$, na presença de ar, liberando um gás e gerando um pó preto que contém 34,80% em massa de manganês.

- 3.1. Determine o valor de x em $MnCl_2 \cdot xH_2O$.
- 3.2. Escreva equações balanceadas para todas as reações mencionadas durante a obtenção de nanotubos de manganês.