
PROGRAMA NACIONAL OLIMPIADAS DE QUÍMICA
OLIMPIADA BRASILEIRA DE QUÍMICA

OBQ-2020 FASE VI

Chave de Respostas

Problema 1**14% do total**

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	Total
10	10	20	10	10	20	20	100

1.1. **Calcule** o comprimento de ligação da molécula de $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ em Å.

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu \\ \Delta E &= E_{J+1} - E_J \\ \Delta E &= \frac{h^2}{8\pi^2 I} (J+1)(J+2) - \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \\ \Delta E &= 2(J+1) \times \frac{h^2}{8\pi^2 I}\end{aligned}$$

Para $J = 0$

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2(0+1) \times \frac{h^2}{8\pi^2 I} = h\nu \\ \frac{h}{4\pi^2 \mu R^2} &= \nu \\ R &= \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 \mu \nu}}\end{aligned}$$

Antes de substituir os valores na equação anterior precisamos calcular o valor da massa reduzida do $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \\ \mu &= \frac{1 \times 35}{1 + 35} \times 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ \mu &= 1,62 \times 10^{-27} \text{ kg}\end{aligned}$$

Substituindo agora os valores na equação para a obtenção do raio temos:

$$\begin{aligned}R &= \sqrt{\frac{6,62 \times 10^{-34}}{4\pi^2 \times 1,28 \times 10^{-27} \times 635 \times 10^9}} \\ \mu &= 1,28 \times 10^{-27} \text{ m} = 1,28 \text{ Å}\end{aligned}$$

Comprimento de ligação: **1,28 Å**

1.2. **Calcule** a frequência da absorção rotacional de menor energia para a molécula $^2\text{D}^{35}\text{Cl}$.

$$\mu = \frac{m_D m_{Cl}}{m_D + m_{Cl}}$$

$$\mu = \frac{2 \times 35}{2 + 35} \times 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu = 3,16 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2 \mu R^2}$$

$$\nu = \frac{6,62 \times 10^{-34}}{4\pi^2 \times 3,16 \times 10^{-27} \times (1,28 \times 10^{-10})^2}$$

$$\nu = 3,26 \times 10^{11} \text{ Hz} = 326 \text{ GHz}$$

Frequência = $3,26 \times 10^{11} \text{ Hz}$

1.3. **Mostre** que a função de partição rotacional para uma molécula diatômica é dada por

$$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} g_J e^{-\beta h B J(J+1)}$$

$$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} e^{-E_J/k_B T}$$

$$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} e^{-\frac{1}{k_B T} \times \frac{h^2}{8\pi^2 I} \times J(J+1)}$$

Como para cada valor de J existem $g_J = 2J + 1$ estados, $\beta = 1/k_B T$ e $B = h/8\pi^2 I$ temos:

$$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} g_J e^{-\beta h B J(J+1)}$$

1.4. **Mostre** que θ_{rot} tem unidade de temperatura.

Em primeiro lugar determinamos a unidade de B

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} = \frac{h}{8\pi^2 \mu R^2}$$

Substituindo as unidades temos:

$$\frac{\text{J s}}{\text{kg m}^2} = \frac{\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ s}}{\text{kg m}^2} = \text{s}^{-1}$$

Agora determinamos a unidade de θ_{rot}

$$\theta_{rot} = \frac{h B}{k_B}$$

Substituindo as unidades temos:

$$\frac{\text{J s s}^{-1}}{\text{J K}^{-1}} = \text{K}$$

1.5. **Calcule** a temperatura rotacional para a molécula de $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$.

Em primeiro lugar calculamos o valor da constante rotacional B

$$\Delta E = h\nu = 2 \times \frac{h^2}{8\pi^2 I} (J + 1)$$

$$\nu = 2B(J + 1)$$

$$635 \times 10^9 = 2B \times (0 + 1)$$

$$B = 317,5 \times 10^9 \text{ Hz} = 317,5 \text{ GHz}$$

Agora calculamos a temperatura rotacional

$$\theta_{rot} = \frac{hB}{k_B}$$

$$\theta_{rot} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \times 317,5 \times 10^9}{1,38 \times 10^{-23}}$$

$$\theta_{rot} = 15,23 \text{ K}$$

Temperatura Rotacional: **15,23 K**

1.6. **Calcule** a fração de moléculas que ocupa os 5 primeiros níveis de energia rotacional para o $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ a 25°C .

$$f_J = \frac{(2J + 1)e^{-\beta E_J}}{q_{rot}}$$

$$f_J = \frac{(2J + 1)e^{-\beta E_J}}{T/\theta_{rot}}$$

$$f_J = (2J + 1) \frac{\theta_{rot}}{T} e^{-\beta hBJ(J+1)}$$

Substituindo os valores de $J = 0$ até $J = 4$ temos:

J	f_J
0	0,051
1	0,138
2	0,188
3	0,194
4	0,166

Ocupação dos 5 primeiros níveis: **0,737**

1.7. **Determine** o nível de energia rotacional do $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ com maior fração de ocupação a 25 °C.

Para encontrar o valor de J para o qual a fração de ocupação é máxima, tratamos J como uma variável contínua e derivamos f_J em relação a J e igualamos a zero.

$$\begin{aligned} \frac{df_J}{dJ} &= 0 \\ 2 \times \frac{\theta_{rot}}{T} e^{-\beta h B J(J+1)} - (2J+1)^2 \frac{\theta_{rot}}{T} \beta h e^{-\beta h B J(J+1)} \\ \frac{\theta_{rot}}{T} e^{-\beta h B J(J+1)} [2 - \beta h B (2J+1)^2] &= 0 \\ 2 - \frac{\theta_{rot}}{T} (2J+1)^2 &= 0 \\ \frac{\theta_{rot}}{T} (2J+1)^2 &= 2 \\ (2J+1)^2 &= \frac{2T}{\theta_{rot}} \\ 2J+1 &= \left(\frac{2T}{\theta_{rot}} \right)^{1/2} \\ J &= \left(\frac{T}{2\theta_{rot}} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \\ J &= \left(\frac{298,15}{2 \times 15,23} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \\ J &= 2,63 \simeq 3 \end{aligned}$$

OBS: Quem concluiu que $J = 3$ analisando os valores calculados no item anterior receberá 12 pontos nesse item.

Problema 2**17% do total**

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	2.10	2.11	Total
10	10	5	5	5	12	5	12	12	12	12	100

2.1. Sabendo que a constante da lei de Henry em termos da molalidade para o CO₂ em água a 25°C é igual 3,01 x 10³ kPa kg mol⁻¹, **determine** a solubilidade em mol L⁻¹ do CO₂ em água, a 25 °C, e sob a pressão parcial de 35 Pa, que é a pressão parcial do CO₂ na atmosfera ao nível do mar. (Admita que a densidade da solução é aproximadamente igual à densidade da água a 25 °C, d = 0,997 kg dm³)

$$P = k_b b$$

$$35 = 3,01 \times 10^6 \times b$$

$$b = 1,16 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$[\text{CO}_2] = b\rho$$

$$[\text{CO}_2] = 1,16 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1} \times 0,997 \text{ kg dm}^{-3}$$

$$[\text{CO}_2] = 1,16 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Solubilidade: $1,16 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

2.2. Determine o coeficiente da lei de Henry em termos de fração molar, k_H , para o CO₂ em água a 25°C.

$$P = k_H x$$

Na solução temos $1,16 \times 10^{-5}$ mol de CO₂ em 1 kg de H₂O. Em 1 kg de H₂O temos:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ mol}$$

$$x = \frac{1,16 \times 10^{-5}}{55,56 + 1,16 \times 10^{-5}} = 2,09 \times 10^{-7}$$

$$35 = k_H \times 2,09 \times 10^{-7}$$

$$k_H = 1,67 \times 10^8 \text{ Pa}$$

k_H : $1,67 \times 10^8 \text{ Pa}$

2.3. Marque a alternativa que completa corretamente a seguinte frase:

“A fração molar de CO₂ dissolvido em água a 50 °C é _____ que a mesma grandeza a 25 °C.

<input checked="" type="checkbox"/>	Menor
<input type="checkbox"/>	A mesma
<input type="checkbox"/>	Maior

2.4. Marque a alternativa que completa corretamente a seguinte frase:

“A constante da lei de Henry do CO₂ dissolvido em água a 50 °C é _____ que a mesma grandeza a 25 °C.

<input type="checkbox"/>	Menor
<input type="checkbox"/>	A mesma
<input checked="" type="checkbox"/>	Maior

2.5. Marque a alternativa que completa corretamente a seguinte frase:

“A entropia de um sistema fechado contendo do CO₂ dissolvido em água a 50 °C é _____ que a mesma grandeza a 25 °C.

<input type="checkbox"/>	Menor
<input type="checkbox"/>	A mesma
<input checked="" type="checkbox"/>	Maior

2.6. **Mostre** que $\theta = \frac{KP}{1+KP}$

$$\begin{aligned}
 r_a &= k_a P N (1 - \theta) \\
 r_d &= k_d N \theta \\
 r_a &= r_d \\
 k_a P N (1 - \theta) &= k_d N \theta \\
 \frac{k_a}{k_d} P (1 - \theta) &= \theta \\
 KP - KP\theta &= \theta \\
 \theta + KP\theta &= KP \\
 \theta(1 + KP) &= KP \\
 \theta &= \frac{KP}{1 + KP}
 \end{aligned}$$

2.7. **Mostre** que K tem como unidade o inverso da unidade de pressão.

Unidade

$$K = \frac{1}{P_{A(g)}}$$

$$\frac{1}{\text{unidade de pressão}}$$

2.8. **Escreva** a expressão para θ em uma adsorção com dissociação em função de K e P .

A probabilidade de os dois fragmentos A encontrarem sítios é proporcional ao quadrado do número de sítios vagos. Assim temos

$$r_a = k_a P [N(1 - \theta)]^2$$

A velocidade de dessorção é de segunda ordem no número de átomos presentes

$$r_d = k_d (N\theta)$$

Assim temos

$$r_a = r_d$$

$$k_a P [N(1 - \theta)]^2 = k_d (N\theta)$$

$$\frac{k_a}{k_d} P N^2 (1 - \theta)^2 = n^2 \theta^2$$

$$K P (1 - \theta)^2 = \theta^2$$

$$(K P)^{1/2} (1 - \theta) = \theta$$

$$(K P)^{1/2} = (K P)^{1/2} \theta + \theta$$

$$\theta = \frac{(K P)^{1/2}}{1 + (K P)^{1/2}}$$

2.9. O volume do CO_2 gasoso, medido a 0°C e 101 kPa, adsorvido em 1,00 g de um carvão ativado, a 0°C , é de $0,284\text{ cm}^3$ a 142,4 Torr e $1,480\text{ cm}^3$ a 760 Torr. **Calcule** o valor de V_∞ . (A adsorção do CO_2 não ocorre com dissociação).

$$\theta = \frac{K P}{1 + K P}$$

$$K P = \theta + \theta K P$$

Dividindo a equação anterior por $K V$ temos

$$\frac{P}{V} = \frac{\theta}{K V} + \theta \frac{P}{V}$$

Como $\theta = V/V_\infty$

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{K V_\infty} + \theta \frac{P}{V_\infty}$$

Substituindo os valores de P e V dados nos dois casos montamos o seguinte sistema de equações

$$\begin{cases} \frac{142,4}{0,284} = \frac{1}{K V_\infty} + \frac{142,4}{V_\infty} \\ \frac{760}{1,480} = \frac{1}{K V_\infty} + \frac{760}{V_\infty} \end{cases}$$

cuja solução nos leva a

$$V_\infty = 45,70\text{ cm}^3$$

2.10. Calcule a área superficial do catalisador em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ de carvão ativado. Admita que o volume de gás desorvido corresponde ao volume de gás que estava adsorvido em uma camada monomolecular.

$$PV = nRT$$
$$1 \times 45,70 \times 10^{-3} = n \times 0,082 \times 273,15$$
$$n = 2,04 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$N = nN_A$$
$$N = 2,04 \times 10^{-3} \times 6,022 \times 10^{23}$$
$$N = 1,23 \times 10^{21} \text{ moléculas}$$

$$A = N \times A_{\text{molécula}}$$
$$A = 1,23 \times 10^{21} \times 0,197$$
$$A = 2,42 \times 10^{20} \text{ nm}^2 = 242 \text{ m}^2$$

Área Superficial: 242 m^2

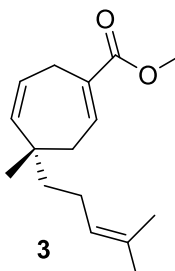
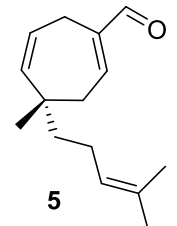
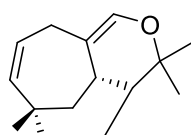
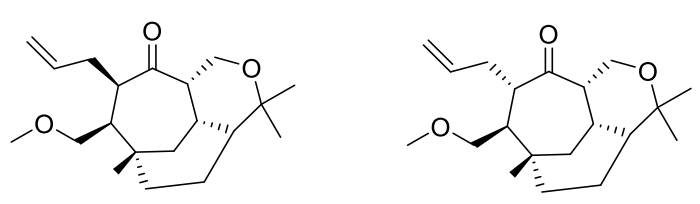
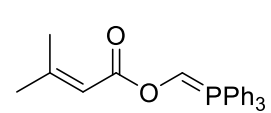
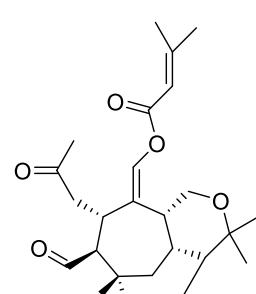
2.11. Sabendo que a constante de equilíbrio da adsorção do CO_2 nesse carvão ativado a 25°C é $1,111 \text{ atm}^{-1}$, **determine** o volume de CO_2 adsorvido a 25°C e 1 atm de pressão.

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} = \frac{V}{V_\infty}$$
$$\frac{1,111 \times 1}{1 + 1,111 \times 1} = \frac{V}{45,70}$$
$$V = 24,05 \text{ cm}^3$$

Volume: $24,05 \text{ cm}^3$

Problema 3**14% do total**

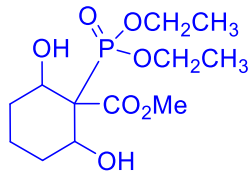
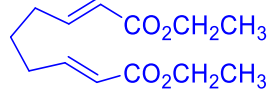
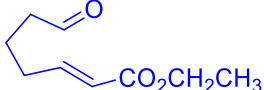
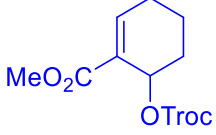
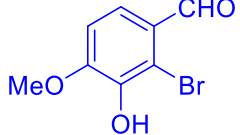
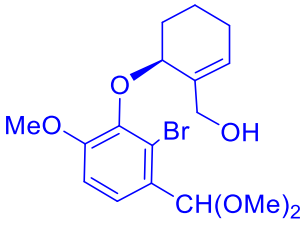
3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Total
10	10	20	10	20	10	20	100

<p>3.1.</p>  <p>3</p>	<p>3.2.</p>  <p>5</p>										
<p>3.3.</p>  <p>6</p>	<p>3.4</p> <table border="1" data-bbox="798 985 1340 1321"> <tbody> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>i) MeLi; ii) H₂C=CH₂CH₂Br</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>i) EtLi; ii) H₃CCH₂CH₂Br</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>i) MeOH; ii) H₂C=CH₂CH₂</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>i) MeLi; ii) H₂C=CH₂CH₂OH</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>i) EtLi; ii) H₂C=CH₂CH₂Cl</td> </tr> </tbody> </table>	<input checked="" type="checkbox"/>	i) MeLi; ii) H ₂ C=CH ₂ CH ₂ Br	<input type="checkbox"/>	i) EtLi; ii) H ₃ CCH ₂ CH ₂ Br	<input type="checkbox"/>	i) MeOH; ii) H ₂ C=CH ₂ CH ₂	<input type="checkbox"/>	i) MeLi; ii) H ₂ C=CH ₂ CH ₂ OH	<input checked="" type="checkbox"/>	i) EtLi; ii) H ₂ C=CH ₂ CH ₂ Cl
<input checked="" type="checkbox"/>	i) MeLi; ii) H ₂ C=CH ₂ CH ₂ Br										
<input type="checkbox"/>	i) EtLi; ii) H ₃ CCH ₂ CH ₂ Br										
<input type="checkbox"/>	i) MeOH; ii) H ₂ C=CH ₂ CH ₂										
<input type="checkbox"/>	i) MeLi; ii) H ₂ C=CH ₂ CH ₂ OH										
<input checked="" type="checkbox"/>	i) EtLi; ii) H ₂ C=CH ₂ CH ₂ Cl										
<p>3.5</p>  <p>10 11</p>											
<p>3.6</p> 	<p>3.7</p> 										

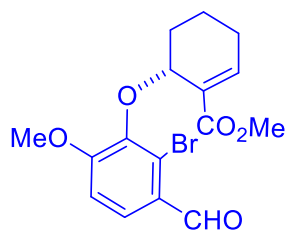
Problema 4

17% do total

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	4.13	4.14	4.15	Total
5	10	5	10	10	5	5	5	5	5	10	5	5	5	10	100

<p>4.1.</p> <table border="1"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>i) O₃; ii) Me₂S</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>i) O₃; ii) Ph₃P</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>i) O₂ ii) Me₂S</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>i) O₃; ii) NaBH₄</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>i) O₃; ii) H₂O₂</td> </tr> </table>	<input checked="" type="checkbox"/>	i) O ₃ ; ii) Me ₂ S	<input checked="" type="checkbox"/>	i) O ₃ ; ii) Ph ₃ P	<input type="checkbox"/>	i) O ₂ ii) Me ₂ S	<input type="checkbox"/>	i) O ₃ ; ii) NaBH ₄	<input type="checkbox"/>	i) O ₃ ; ii) H ₂ O ₂	<p>4.2.</p>  <p>10a (C₁₂H₂₃O₇P)</p> <p>Grupo funcional: O grupo OH é responsável pela banda indicada.</p>
<input checked="" type="checkbox"/>	i) O ₃ ; ii) Me ₂ S										
<input checked="" type="checkbox"/>	i) O ₃ ; ii) Ph ₃ P										
<input type="checkbox"/>	i) O ₂ ii) Me ₂ S										
<input type="checkbox"/>	i) O ₃ ; ii) NaBH ₄										
<input type="checkbox"/>	i) O ₃ ; ii) H ₂ O ₂										
<p>4.3.</p>  <p>11 C₁₃H₂₀O₄</p>	<p>4.4.</p>  <p>12 C₉H₁₄O₃</p>										
<p>4.5.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="510 1288 726 1456">  <p>6</p> </div> <div data-bbox="845 1288 1085 1467">  <p>14 (C₈H₇BrO₃)</p> </div> </div>											
<p>4.6.</p> <table border="1"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>PTSA (cat.), CH(OMe)₃, MeOH</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>PTSA (cat.), CH(OEt)₃, EtOH</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>NaOH (cat.), CH(OMe)₃, MeOH</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>HCl (cat.), CH(OMe)₃, MeOH</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>PTSA, CH(OEt)₃, Tolueno</td> </tr> </table>	<input checked="" type="checkbox"/>	PTSA (cat.), CH(OMe) ₃ , MeOH	<input type="checkbox"/>	PTSA (cat.), CH(OEt) ₃ , EtOH	<input type="checkbox"/>	NaOH (cat.), CH(OMe) ₃ , MeOH	<input checked="" type="checkbox"/>	HCl (cat.), CH(OMe) ₃ , MeOH	<input type="checkbox"/>	PTSA, CH(OEt) ₃ , Tolueno	<p>4.7.</p>  <p>17 (C₁₇H₂₃BrO₅)</p>
<input checked="" type="checkbox"/>	PTSA (cat.), CH(OMe) ₃ , MeOH										
<input type="checkbox"/>	PTSA (cat.), CH(OEt) ₃ , EtOH										
<input type="checkbox"/>	NaOH (cat.), CH(OMe) ₃ , MeOH										
<input checked="" type="checkbox"/>	HCl (cat.), CH(OMe) ₃ , MeOH										
<input type="checkbox"/>	PTSA, CH(OEt) ₃ , Tolueno										

4.8

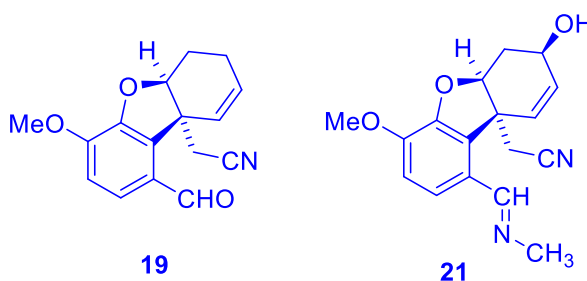


4.9 → S

4.10

<input checked="" type="checkbox"/>	PTSA (cat.), THF, H ₂ O
<input type="checkbox"/>	PTSA 10 equiv., EtOH
<input type="checkbox"/>	H ₂ SO ₄ conc. a quente
<input type="checkbox"/>	NaOH _(aq.) a quente
<input type="checkbox"/>	LiAlH ₄ , seguido de HCl _(aq.)

4.11



Obs.: O isômero *E* de **21** pode ser uma alternativa.

4.12

<input checked="" type="checkbox"/>	DIBAL-H, seguido de NaH ₂ PO _{4(aq.)}
<input type="checkbox"/>	DIBAL-H, seguido de H ₂ SO ₄ conc., a quente
<input type="checkbox"/>	H ₂ SO ₄ conc. a quente, seguido de LiAlH ₄
<input type="checkbox"/>	NaOH _(aq.) a quente
<input type="checkbox"/>	LiAlH ₄ (2 equiv.), seguido de HCl _(aq.)

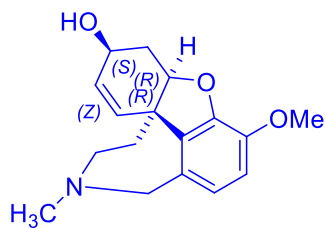
4.13

<input checked="" type="checkbox"/>	SeO ₂ , NaH ₂ PO ₄ , dioxano, sob aquecimento.
<input type="checkbox"/>	MnO ₂ , seguido de H ₂ SO ₄ conc., a quente
<input type="checkbox"/>	KMnO ₄ em meio ácido a quente.
<input type="checkbox"/>	OsO ₄ , seguido de Na ₂ SO ₃ (aq.)
<input type="checkbox"/>	SeO ₂ , KMnO ₄ , em tolueno a frio.

4.14

- | | |
|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | i) DMSO, (COCl) ₂ , DCM, -50 °C;
ii) Et ₃ N, 0 °C |
| <input type="checkbox"/> | i) KMnO ₄ a quente; ii) NaOH |
| <input type="checkbox"/> | i) OsO ₄ ; ii) seguido de Na ₂ SO ₃ (aq.) |
| <input type="checkbox"/> | i) Ácido <i>m</i> -cloroperbenzoico (2 equiv.) |
| <input type="checkbox"/> | i) H ₂ O ₂ ; ii) H ₃ O ⁺ |

4.15



Problema 5**14% do total**

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Total
10	10	20	20	20	20	100

5.1. Calcule a absorvidade molar para a espécie **protonada** no comprimento de onda de maior sensibilidade (apresente as unidades).

Resposta = $A_{\text{RCOOH}, 240\text{nm}} = E_{\text{RCOOH}} \cdot b \cdot C_{\text{RCOOH}} \Rightarrow b = 1,00 \text{ cm}$; Do gráfico(continua), $A_{240\text{nm}} = 1$. Com $\text{pH} \lll \text{pKa}$, toda a espécie encontra-se protonada, portanto $C = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Assim:

$$1 = E_{\text{RCOOH}, 240\text{nm}} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow E_{\text{RCOOH}, 240\text{nm}} = 5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Absorvidade molar: $5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

5.2. Calcule a absorvidade molar para a espécie **desprotonada** no comprimento de onda de maior sensibilidade (apresente as unidades).

Resposta = $A_{\text{RCOO}^-, 570\text{nm}} = E_{\text{RCOO}^-} \cdot b \cdot C_{\text{RCOO}^-} \Rightarrow b = 1,00 \text{ cm}$; Do gráfico(“dupla”): $A_{570\text{nm}} = 0,6$. Com $\text{pH} \ggg \text{pKa}$, toda a espécie encontra-se desprotonada, portanto $C = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Assim:

$$0,6 = E_{\text{RCOO}^-, 570\text{nm}} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow E_{\text{RCOO}^-} = 3000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Absorvidade molar: $3000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

5.3. **Calcule** o valor de pKa para o referido ácido.

Verifica-se que a partir de ~ 430 nm a espécie protonada não absorve radiação. Assim, pode-se calcular pela curva tracejada (pH = 7) diretamente a “ C_{RCOO^-} , 570 nm”:

$$A_{\text{RCOO}^-, 570\text{nm}} = E_{\text{RCOO}^-, 570\text{nm}} \cdot b \cdot C_{\text{RCOO}^-} \rightarrow 0,37 = 3000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1\text{cm} \cdot C_{\text{RCOO}^-}$$

$$C_{\text{RCOO}^-} = \underline{1,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}$$

$$C_{\text{RCOOH}} = C_{\text{total}} - C_{\text{RCOO}^-} = 1,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} - 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = \underline{0,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}$$

Assim:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{RCOO}^-] / [\text{RCOOH}] \rightarrow 7 = \text{pKa} + \log 1,2 \cdot 10^{-4} / 0,80 \cdot 10^{-4}$$

Portanto:

pKa = Aceitar entre 6,75 e 6,85 devido ao erro na leitura do gráfico.

pKa: _____

5.4. **Calcule** a quantidade de matéria do ácido RCOOH adicionado.

Resposta = Verifica-se pelo gráfico que a partir de ~ 290 nm a solução tampão não absorve radiação (T = 100%). Assim, é possível avaliar o ácido RCOOH sem interferência.

Do gráfico do item anterior, vê-se que em 375 nm encontra-se um ponto isobéptico, com absorvidade molar calculada de 1350 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Assim, neste ponto é possível calcular a C_{total} do ácido pelo valor de transmitância:

$$A_{375 \text{ nm}} = -\log T_{375 \text{ nm}}$$

$$A_{375 \text{ nm}} = -\log 0,55$$

$$A_{375 \text{ nm}} = 0,2596$$

$$A_{375 \text{ nm}} = E_{375 \text{ nm}} \cdot b \cdot C_{\text{total}}$$

$$0,2596 = 1350 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \cdot C_{\text{total}}$$

$$C_{\text{total}} = 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Numero de mols} = 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,0100 \text{ L}$$

$$\underline{\text{Número de mols} = 1,92 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}$$

Quantidade de matéria: **1,92 . 10⁻⁶ mol**

5.5. Calcule o pH da solução tampão.

Tem-se $E_{570\text{ nm}}$ para a espécie desprotonada. Como nesse comp. de onda não há interferência do tampão nem da espécie protonada, é possível calcular diretamente a C_{RCOO^-} :

$$T_{570\text{ nm}} = 0,8$$

$$A_{570\text{ nm}} = -\log 0,8 = 9,7 \cdot 10^{-2}$$

$$A_{570\text{ nm}} = E_{570\text{ nm}} \cdot b \cdot C_{\text{RCOO}^-}$$

$$9,7 \cdot 10^{-2} = 3000 \cdot 1 \cdot C_{\text{RCOO}^-} \rightarrow \underline{C_{\text{RCOO}^-} = 3,23 \cdot 10^{-5}}$$

A partir daí, seguem as demais contas:

$$C_{\text{RCOOH}} = C_{\text{total}} - C_{\text{RCOO}^-} = 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} - 3,23 \cdot 10^{-5} = 1,597 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} = 6,8 + \log \frac{3,23 \cdot 10^{-5}}{1,597 \cdot 10^{-4}}$$

$$\text{pH} = 5,3$$

pH: **5,3**

5.6. Indique qual das curvas do caderno de questões poderia representar essa titulação.

Curva **A**

Problema 6

10% do total

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Total
30	15	30	15	10	100

6.1. **Calcule** a energia de rede do MgCl_2 .

Iniciando e terminando o ciclo no $\text{MgCl}_2(\text{s})$ tem-se:

$$-(-641) + 146 + 121 + 737 + 1451 - 2 \times 349 + \Delta_{\text{rede}}\text{H}^\circ(\text{MgCl}_2) = 0$$

Logo $\Delta_{\text{rede}}\text{H}^\circ(\text{MgCl}_2) = -2398 \text{ kJ mol}^{-1}$

OBS: Por um erro de digitação na prova, foi informado o $\Delta_f\text{H}^\circ$ como se fosse do MgCl e não MgCl_2 , portanto, o aluno que fez toda as etapas para o MgCl e se deparou com a falta de dados para terminar o exercício, receberá a pontuação total, se todas as etapas estiverem corretas.

6.2. **Assinale** as alternativas corretas em relação a Constante de Madelung:

- () considera apenas as interações de atração entre íons vizinhos mais próximos;
- (X) o valor da constante específico para o tipo de estrutura, ou seja, a estrutura de Sal gema terá o mesmo valor da constante, independente do composto ser o NaCl ou AgBr ;
- () na estrutura do NaCl , considera-se apenas 6 Cl^- , 12 Na^+ ;
- (X) é uma consideração de todos os fatores geométricos que ocorrem nas distâncias crescentes entre íons até que essas interações se tornem insignificantes.

6.3. Considerando um sólido metálico, composto por esferas rígidas e que se tocam, (a) **prove** a partir do cálculo do Fator de Empacotamento Atômico de uma célula unitária que a estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC) é mais densa que a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), e (b) então **escreva qual é o número de coordenação** dos átomos nas duas estruturas.

$$\text{Fator de Empacotamento (FEA)} = \frac{V_{\text{átomos}}}{V_{\text{célula unitária}}}$$

Cubo de corpo centrado (CCC), átomos se tocam na diagonal do cubo e $4r = a\sqrt{3}$ e $a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$, logo

$$V_{\text{CCC}} = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 \text{ e } V_a = \frac{4}{3}\pi r^3. \text{ Numa célula CCC existem 2 átomos, logo}$$

$$\text{FEA(CCC)} = \frac{2 \times \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} \text{ e, portanto, FEA} = 8,38/12,32 = 0,68.$$

Cubo de face centrada (CFC), átomos se tocam nas faces e $4r = a\sqrt{2}$ e $a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$, logo

$$V_{\text{CFC}} = \left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3 \text{ e } V_a = \frac{4}{3}\pi r^3.$$

Numa célula CFC existem 4 átomos, logo $\text{FEA(CFC)} = \frac{4 \times \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3}$ e, portanto, $\text{FEA} = 16,75/22,63 = 0,74$.

CFC é mais compacto que CCC.

CCC NC= 8 CFC NC = 12

6.4. Marque as alternativas corretas sobre compostos de coordenação;

- (X) ao solubilizar o sal cloreto de ferro (III) em água um composto de coordenação é formado;
- () na teoria do campo cristalino, o composto de coordenação é resultado da interação atrativa entre o metal e os ligantes, e, também, da atração deste ligantes pelos orbitais d do metal ;
- (X) os orbitais **d** não sentem as mesmas influências pela aproximação dos ligantes, e assim têm sua degenerescência orbital quebrada;
- () na teoria do campo cristalino, ao calcular a energia de estabilização do campo cristalino, considera a energia dos orbitais d em relação ao baricentro do íon metálico isolado (livre de qualquer campo).

6.5. Calcule a Energia de Estabilização do Campo Cristalino para um complexo octaédrico de Fe^{2+} ($Z = 26$).

Campo Forte	Campo Fraco
$\text{— — — } (+0,6 \Delta_o)$	$\underline{1} \quad \underline{1} \quad (+0,6 \Delta_o)$
$\underline{1\downarrow} \quad \underline{1\downarrow} \quad \underline{1\downarrow} \quad (-0,4 \Delta_o)$	$\underline{1\downarrow} \quad \underline{1} \quad \underline{1} \quad (-0,4 \Delta_o)$
$\text{EECC} = - 2,4 \Delta_o$	$\text{EECC} = - 0,4 \Delta_o$

Problema 7**14% do total**

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	Total
12	12	15	12	14	20	15	100

7.1. Calcule a entalpia necessária para quebrar as quatro ligações C-H no CH₄ e C-F no CF₄ e **indique** qual dos dois deve apresentar maior facilidade para entrar em combustão.

Entalpia para quebrar 4 ligações C-H = $4 \times 413 = 1652 \text{ kJ mol}^{-1}$

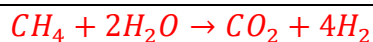
Entalpia para quebrar 4 ligações C-F = $4 \times 440 = 1760 \text{ kJ mol}^{-1}$

Entalpia CH₄: 1652 kJ mol^{-1} Entalpia CF₄: 1760 kJ mol^{-1} Composto com maior facilidade: **CH₄**

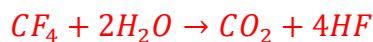
7.2. Escreva as reações balanceadas de hidrólise completa do CH₄ e CF₄.

CH ₄ :	$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$
CF ₄ :	$CF_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4HF$

7.3. Calcule a entalpia das duas reações e **indique** qual deve ser mais favorável.



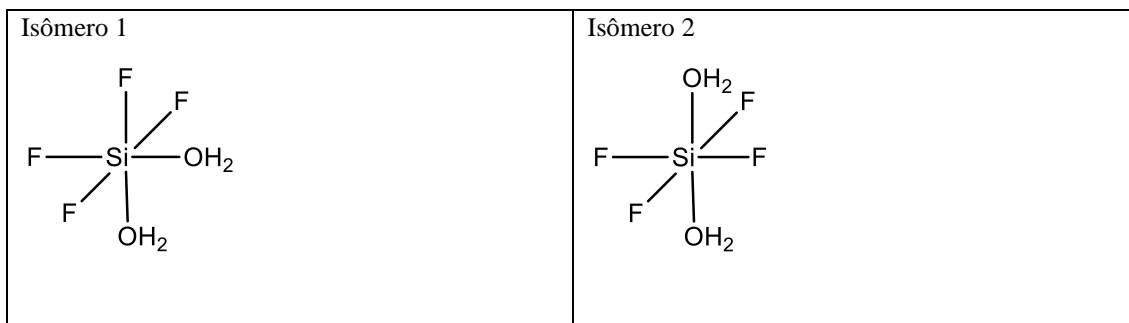
$$\Delta H = 4x(413) + 4x(467) - 2x(532) - 4x(435) = 716 \text{ kJ mol}^{-1}$$



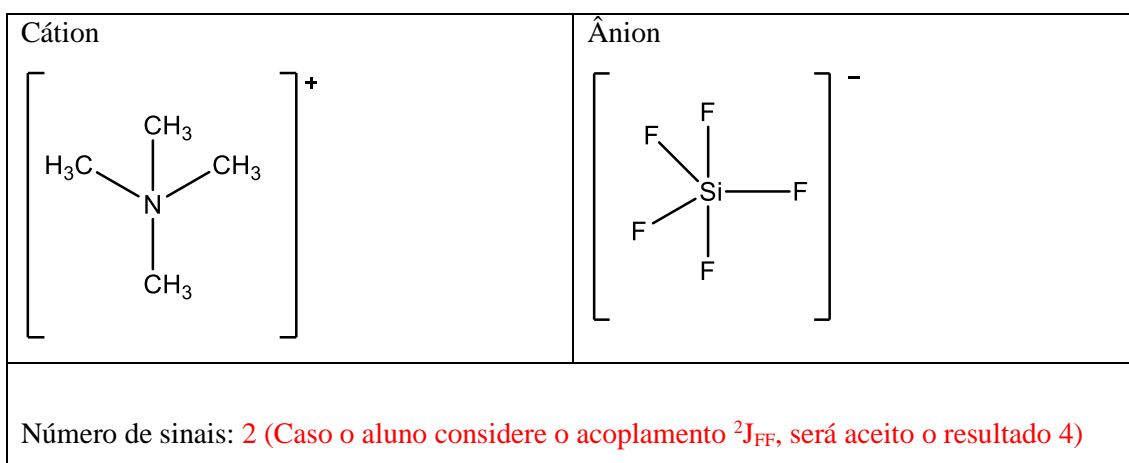
$$\Delta H = 4x(440) + 4x(467) - 2x(532) - 4x(569) = 288 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Entalpia CH₄: 716 kJ mol^{-1} Entalpia CF₄: 288 kJ mol^{-1} Mais Favorável: **CF₄**

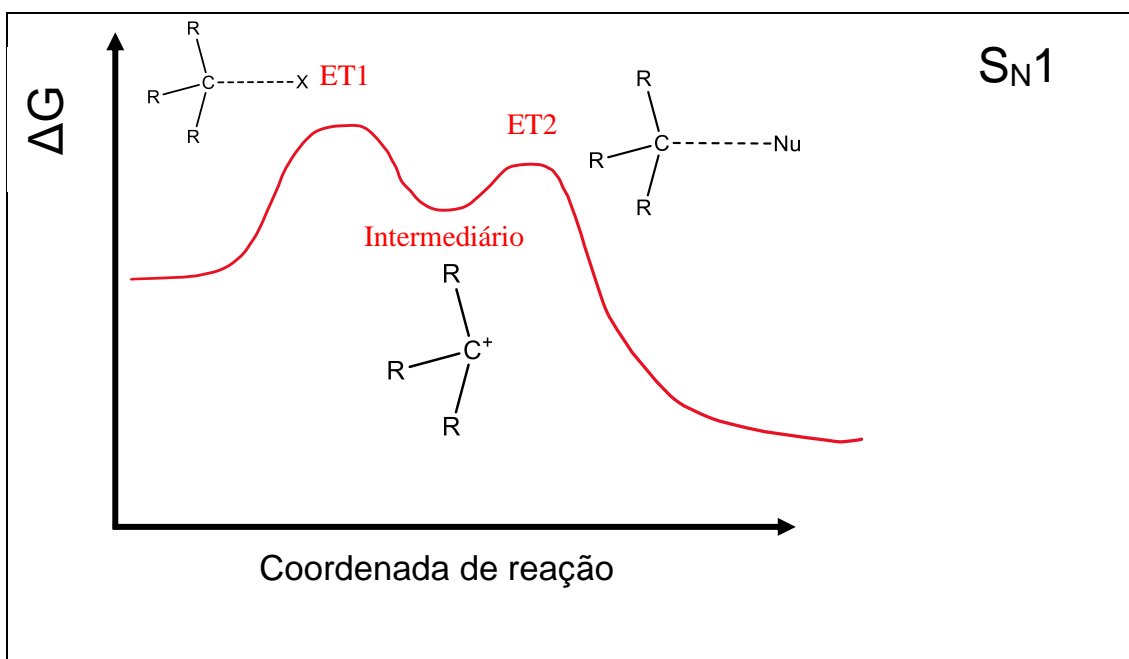
7.4. **Desenhe** as estruturas de Lewis (levando em conta a geometria) dos dois isômeros desse intermediário.

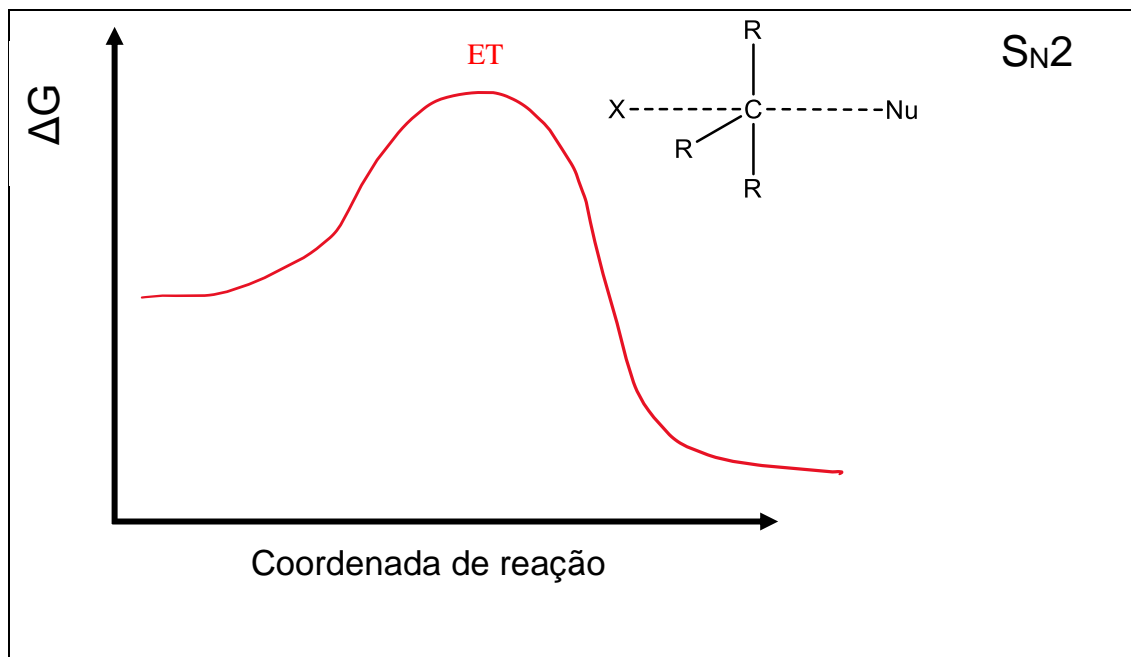


7.5. **Desenhe** a estrutura de Lewis do cátion e ânion desse produto e **responda** quantos sinais no espectro de RMN de ^{19}F seriam esperados para esse composto.



7.6. **Esboce** o diagrama de coordenada de reação para os dois mecanismos, **indique claramente** no diagrama a posição dos estados de transição e intermediários de reação e **desenhe** suas estruturas. Considere ambas as reações exotérmicas.





7.7. **Determine** qual curva no gráfico do caderno de perguntas corresponde à reação S_N2 de cada um dos três halogenoalcanos.

Halogenoalcano	Curva do Gráfico
R_3CX	1
R_2HCX	2
RH_2CX	3