

Código	
--------	--



**Universidade Federal do Ceará  
Centro de Ciências  
Olimpíada Cearense do Ensino Superior de Química**

**20/05/2017**

**FASE II**

**INSTRUÇÕES**

1. Escreva seu nome e código na primeira página.
2. Escreva o seu código nos locais indicados em **todas** as páginas seguintes.
3. Você tem 4 horas para resolver a prova.
4. A prova consta de **10** problemas analítico-expositivos. Utilize somente o espaço destinado a cada questão para a resolução dos problemas.
5. Se precisar de papel para rascunho, use o verso das folhas de sua prova.
6. Os rascunhos não serão considerados para efeito de pontuação.
7. A pontuação de cada problema é mostrada antes do enunciado. Total: 200 pontos.
8. Use somente caneta preta ou azul e o tipo de calculadora especificada no edital.
9. Se tiver necessidade de ir ao banheiro, levante a mão e então será acompanhado até lá.
10. Ao ser informado do final do período de prova, coloque a prova em cima da mesa e aguarde. Se não atender o aviso de final de prova ficará com zero ponto neste exame.

<b>Nome Completo</b>	<b>Assinatura</b>	<b>Código</b>

Código	
--------	--

**PARTE 1**  
**QUÍMICA GERAL**

**PROBLEMA 1**

Problema	1			Total
	a	b	c	20
Pontos	12	4	4	

Utilizando os dados abaixo ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), construa o Ciclo de Born-Haber para os compostos  $\text{MgCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{MgCl}_3$ .

	Magnésio	Cloro	MgCl	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>3</sub>
Energia de sublimação	$\Delta_{\text{sub}}\text{H}^\circ = + 150$	-	-	-	-
Energia de atomização	-	$\Delta_{\text{at}}\text{H}^\circ = + 121$	-	-	-
1ª Energia de Ionização	$\text{EI}_1 = + 736$	-	-	-	-
2ª Energia de Ionização	$\text{EI}_2 = + 1450$	-	-	-	-
3ª Energia de Ionização	$\text{EI}_3 = + 7740$	-	-	-	-
Afinidade Eletrônica	-	$\text{AE} = -364$	-	-	-
Energia de rede	-	-	$\Delta_{\text{rede}}\text{H} = -752$	-	-
Energia de rede	-	-	-	$\Delta_{\text{rede}}\text{H} = -2502$	-
Energia de rede	-	-	-	-	$\Delta_{\text{rede}}\text{H} = -5440$

a) Determine a entalpia de formação  $\Delta_{\text{F}}\text{H}$  para cada um desses compostos.

Resposta:

Código	
--------	--

Resposta:



Código	
--------	--

b) Qual é o pH da solução após a adição de 15,0 mL da solução aquosa de HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>?

Cálculos:

Resposta:

Código	
--------	--

c) Qual o volume de HCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  é requerido para alcançar o ponto de equivalência? Determine o pH nesse ponto. ( $K_w = K_a \times K_b$ )

Cálculos:

Resposta:

Código	
--------	--

**PARTE 2**  
**QUÍMICA INORGÂNICA**

**PROBLEMA 3**

<b>Problema</b>	<b>3</b>			<b>Total</b>
	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	
<b>Pontos</b>	11	6	3	20

O átomo de fósforo pode gerar compostos conhecidos como fosfinas e óxidos de fosfinas quando reage com oxigênio molecular. Um exemplo de fosfina oxidada é o óxido de fosfina, cuja fórmula molecular é  $H_3PO$ .

- a) Montar o diagrama de orbitais moleculares do óxido de fosfina, utilizando a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM). Indicar em cada ligação no diagrama se é do tipo  $\sigma$  ou do tipo  $\pi$ .

Resposta:

Código	
--------	--

b) Montar o diagrama de orbitais moleculares (TOM) para o oxigênio molecular e desenhar a molécula mostrando suas ligações, identificando-as como  $\sigma$  ou  $\pi$ .

Resposta:



Código	
--------	--

a) Montar um diagrama de Frost com as espécies de cloro em meio ácido.

Resposta:

Código	
--------	--

b) Montar um diagrama de Frost com as espécies de cloro em meio básico.

Resposta:

Código	
--------	--

c) Com base nos diagramas de Frost (respostas **a** e **b** ) obtidos por você, responda em qual meio, (ácido ou básico) deve-se dissolver hipoclorito de sódio para possa ser comercializado com segurança, em frasco plástico, como água sanitária. Responder mostrando as reações químicas e, a partir destas, sua conclusão.

Resposta:

Código	
--------	--

**PARTE 3**  
**QUÍMICA ORGÂNICA**

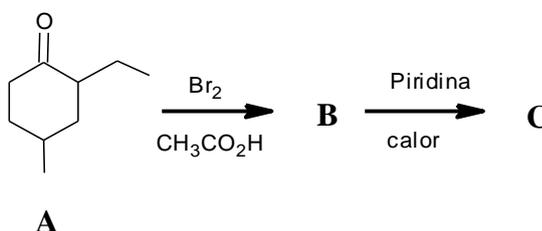
**PROBLEMA 5**

Problema	5			Total
	a	b	c	
Pontos	3	8	4	15

O hidrogênio ligado ao carbono  $\alpha$  a uma carbonila é ácido suficiente para que ocorra interconversão entre as formas ceto e enólica num tipo de isomerismo conhecido como tautomerismo ceto-enólico. A maioria dos compostos carbonílicos existe como formas ceto no equilíbrio. O tautomerismo ceto-enólico pode ser catalisado por ácidos ou bases.

A halogenação de aldeídos e cetonas na posição  $\alpha$  ocorre com  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  ou  $\text{I}_2$ , em solução ácida quando se quer obter um produto monohalogenado e em solução básica para produtos polihalogenados.

Na reação abaixo, o composto A reage com  $\text{Br}_2$  em ácido acético para formar o produto B, que por conseguinte é transformado no produto de eliminação C através de aquecimento em piridina. Observe a sequência reacional abaixo e responda:



a) Escreva as estruturas dos composto B e C.

Resposta:

Código	
--------	--

b) Escolha dentre os testes de caracterização de grupos funcionais: teste de Tollens, teste da 2,4-dinitrofenilhidrazina, teste de Lucas, teste do iodofórmio, teste de bromo, teste do ácido hidroxâmico e teste de Baeyer, quais poderiam ser utilizados para identificar os compostos A e C. Explique mostrando as equações das reações.

Resposta:

c) Proponha estruturas para todos os estereoisômeros possíveis para o composto A, indicando a configuração absoluta de cada centro estereogênico como *R* ou *S*. Escreva a nomenclatura de todos os estereoisômeros propostos.

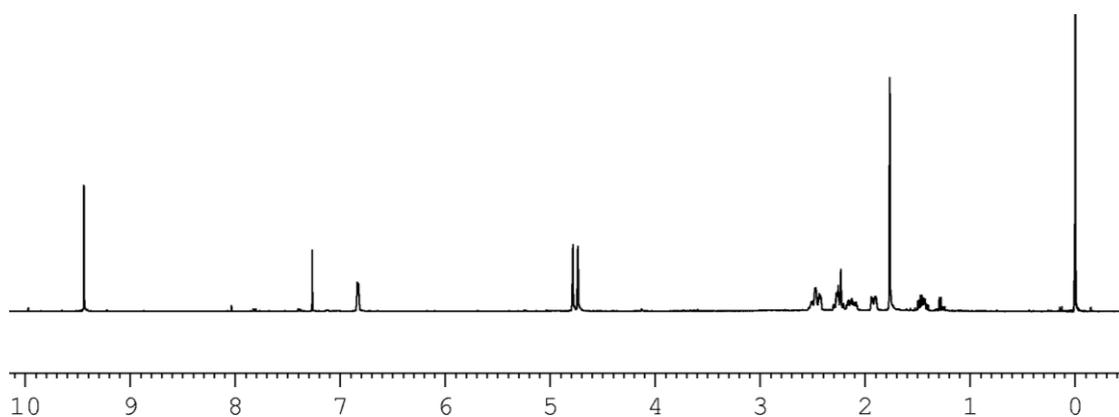
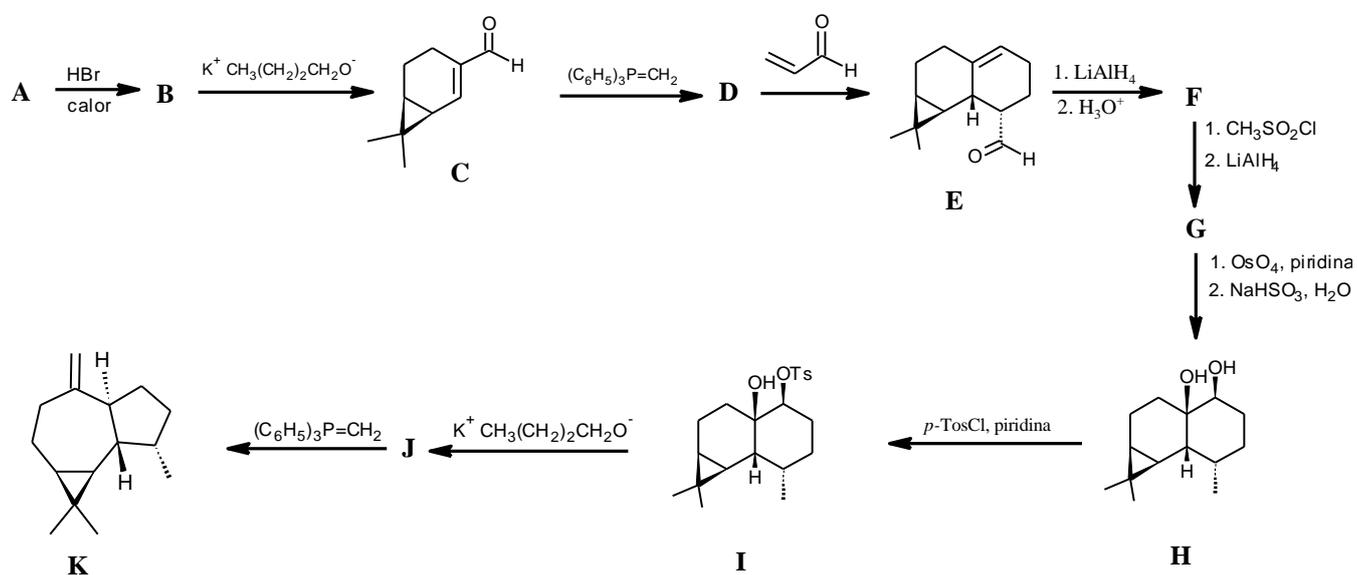
Resposta:

Código	
--------	--

**PROBLEMA 6**

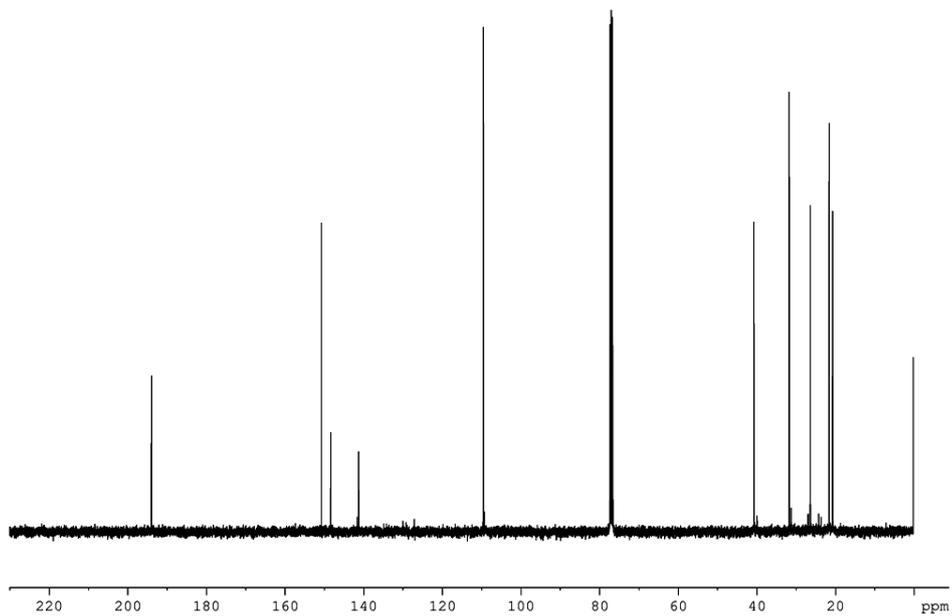
Problema	6						Total
	a	b	c	d	e	f	
Pontos	2	6	3	3	5	6	25

O aromadendreno, um sesquiterpeno bastante encontrado em óleos essenciais, pode ser sintetizado à partir do (*S*)-(-)-4-(1-metiletenil)ciclohex-1-eno-1-carbaldeído, denominado também de (*S*)-(-)-perilaldeído (**A**). Observe a sequência reacional de obtenção do aromadendreno e os espectros de RMN de (**A**) mostrados abaixo. Responda o que se pede.

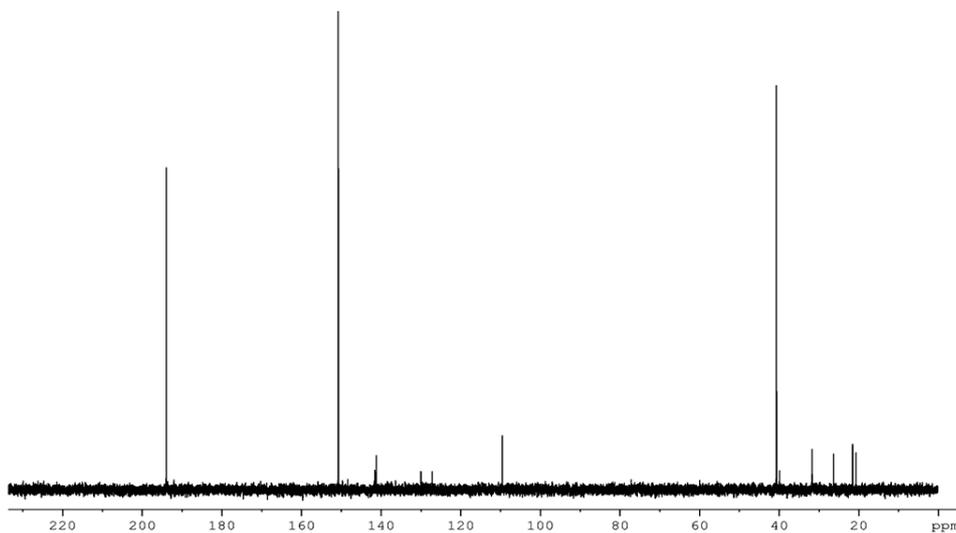


Espectro de RMN  $^1H$  de **A** (400 MHz,  $CDCl_3$ )

Código	
--------	--

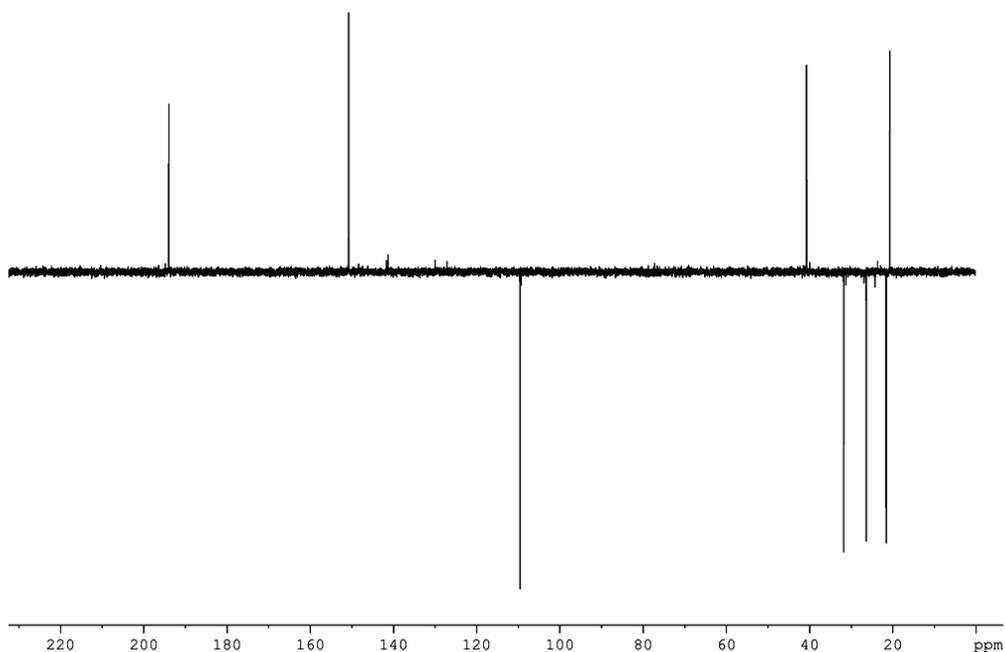


Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -CPD de A (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT 90 de A (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Código	
--------	--



**Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT 135 de A (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

a) Escreva a estrutura do compostos A.

Resposta:

b) Escreva as estruturas dos compostos B, D, G, F, I e J.

Resposta:

Código	
--------	--

c) Escreva o mecanismo da formação do composto D a partir do composto C.

Resposta:

d) Escreva o mecanismo da formação do composto J a partir do composto I.

Resposta:

Código	
--------	--

e) Quais as informações podem ser obtidas de espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -CPD, DEPT 135 e DEPT 90 do perilaldeído A?. Por que o sinal em  $\delta$  77,0 aparece como um tripleto no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -CPD? Explique.

Resposta:

f) Os sinais que aparecem em  $\delta$  6,84; 1,77; 4,79; 4,74 e 9,41 no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do perilaldeído referem-se a quais hidrogênios na molécula? Explique.

Resposta:

Código	
--------	--

**PARTE 4**  
**QUÍMICA ANALÍTICA**

**PROBLEMA 7**

Problema	7			Total
	a	b	c	20
Pontos	10	5	5	

1. Algumas reações químicas favorecem a formação dos produtos, como a reação da sacarose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ), com o clorato de potássio ( $KClO_3$ ), que ocorre rapidamente. Com relação a esta reação química, responda às seguintes indagações:

a) Qual a equação química ajustada da reação da sacarose com o clorato de potássio que forma 3 produtos com as seguintes características: gás essencial na realização de fotossíntese das plantas, sal inorgânico e um líquido abundante em nosso planeta. Cite os estados físicos dos reagentes e dos produtos a 25 °C.

Resposta:

b) Justifique qual dos reagentes atua como agente redutor e o que atua como agente oxidante

Resposta:

Código	
--------	--

c) Cite e explique 2 (dois) tipos de reação que são favoráveis à formação dos produtos .

Resposta:

Código	
--------	--

### PROBLEMA 8

Problema	8			Total
	a	b	c	
Pontos	7	7	6	20

Deseja-se verificar o teor de ácido em um vinagre que foi obtido em uma indústria de fermentação, de acordo com o procedimento: inicialmente foi pesado 15,3525 g de uma amostra de vinagre e diluído com 100 mL de água em um balão volumétrico. A seguir foi retirada uma alíquota de 25,0 mL, a qual foi transferida para um erlenmeyer e titulada com uma solução de hidróxido de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo gastos 32,8 mL. Responda às seguintes indagações:

a) Escreva a equação química ajustada da reação. Qual o indicador usado nesta titulação? Justifique.

Resposta:

b) Qual a concentração em quantidade de matéria ( $\text{mol L}^{-1}$ ) do ácido acético nesta solução ?

Resposta:

Código	
--------	--

c) Calcule a porcentagem em massa de ácido acético na amostra de vinagre analisada da indústria.

Cálculos:

Resposta:

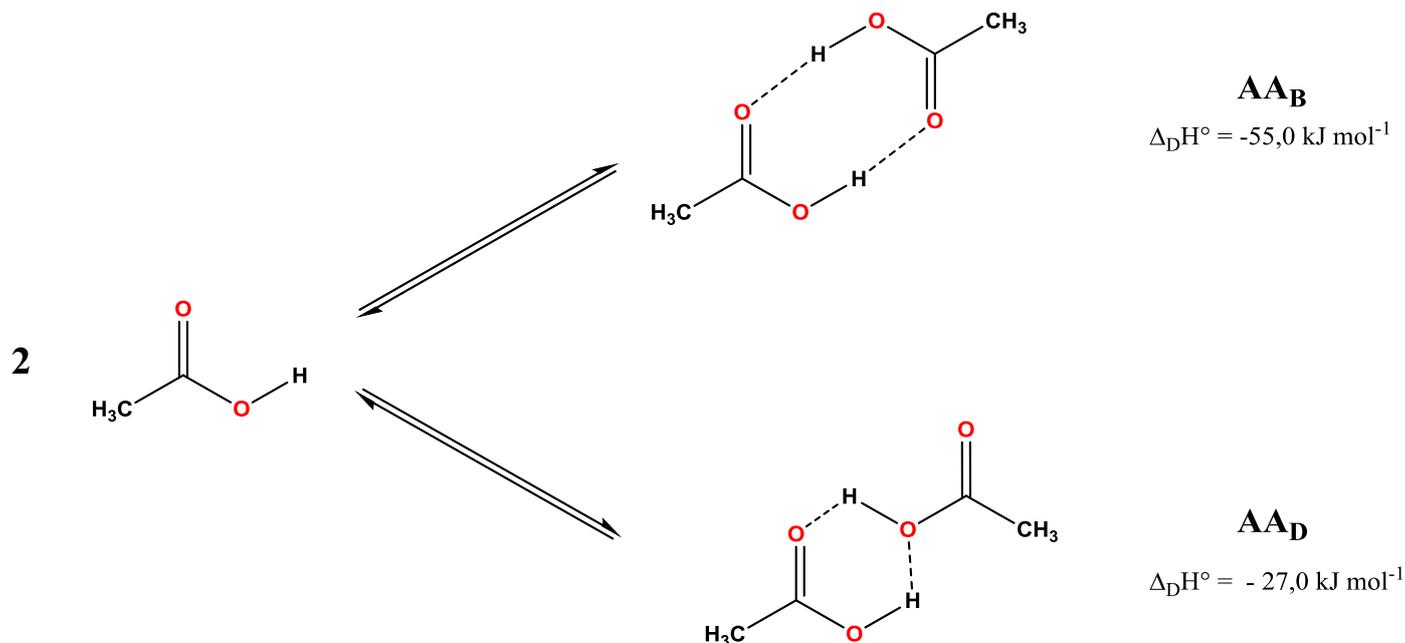
Código	
--------	--

**PARTE 5**  
**FÍSICO-QUÍMICA**

Problema	9				Total
	a	b	c	d	
Pontos	8	4	4	4	20

**PROBLEMA 9**

O ácido acético é um composto orgânico de massa molar  $60,05 \text{ g mol}^{-1}$ , capaz de formar dímeros na forma gasosa através de ligações de hidrogênio. Um estudo intitulado “*A chemical approach towards the spectroscopy of carboxylic acid dimer isomerism*” de Emmeluth e Suhm (2003), sugere que a dimerização pode acontecer de formas distintas, dentre as quais duas são mostradas abaixo, juntamente com a energia de formação da ligação:



Um estudo realizado por Ritter e Simons (1944) intitulado “*The molecular state of acid acetic vapor*”, obteve a massa específica do gás em função da pressão nas temperaturas de  $84,65 \text{ }^\circ\text{C}$  e a  $109,18 \text{ }^\circ\text{C}$  mostrou os seguintes resultados mostrados na forma de Tabela e de Gráfico:

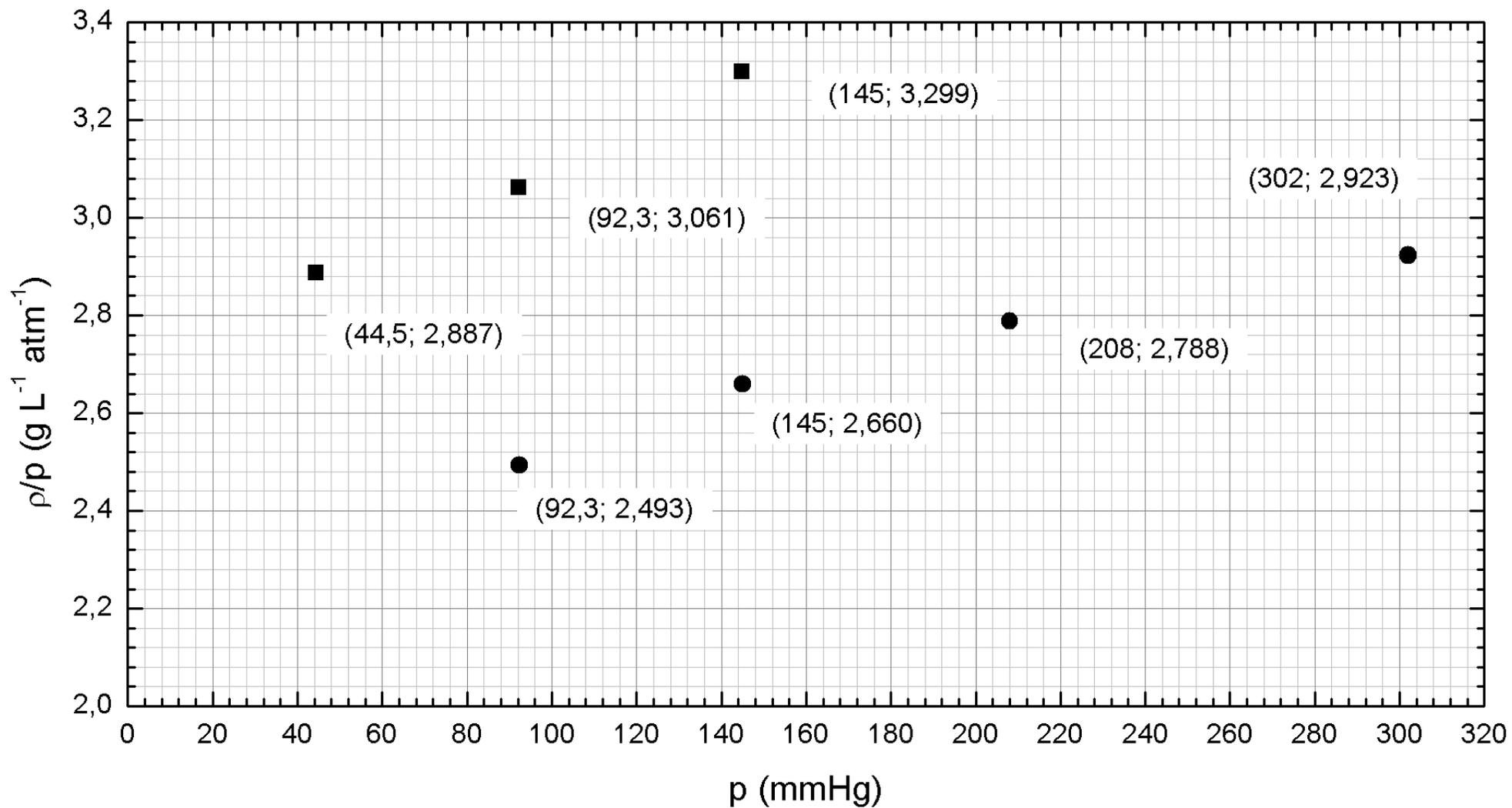
**Tabela 1.** Valores de massa específica em função da pressão a  $109,18 \text{ }^\circ\text{C}$

p (torr)	$\rho/p \text{ (g L}^{-1} \text{ atm}^{-1}\text{)}$
92,3	2,493
145,0	2,660
208,0	2,788
302,0	2,923

**Tabela 2.** Valores de massa específica em função da pressão a  $84,65 \text{ }^\circ\text{C}$

p (torr)	$\rho/p \text{ (g L}^{-1} \text{ atm}^{-1}\text{)}$
44,5	2,887
92,3	3,061
145,0	3,299

Código	
--------	--



Código	
--------	--

A partir destes dados, determine:

- a) A fração molar do monômero e do dímero nas duas temperaturas de estudo.

Resposta:

Código	
--------	--

Resposta:

Código	
--------	--

- b) A constante de equilíbrio ( $K_p$ ) de dimerização a  $84,65\text{ }^\circ\text{C}$  e a  $109,18\text{ }^\circ\text{C}$ , quando a pressão total for de 1,00 bar.

Resposta:

- c) Calcule o valor da entalpia padrão de dimerização em  $\text{kJ mol}^{-1}$  e mostre qual das estruturas diméricas é a que está em maior quantidade. Considere que a entalpia de ligação de hidrogênio não varia com a temperatura.

$$\text{Dado: } \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Resposta:

Código	
--------	--

Resposta:

- d) Supondo que a temperatura não varie com a altitude, o que ocorre com a fração molar do dímero a medida que a altitude aumente?

Dado:  $P_h = P_0 e^{-mgh/RT}$

Resposta:

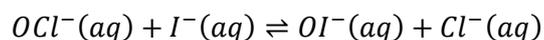
Código	
--------	--

Resposta:

### PROBLEMA 10

Problema	10				Total
	a	b	c	d	
Pontos	6	4	4	6	20

O íon iodeto pode ser oxidado a hipiodito na presença de hipoclorito de sódio, de acordo com a equação abaixo:



Foram obtidos os seguintes dados de velocidades de reação iniciais para esta reação catalisada por base:

$[OCl^-]/\text{mol dm}^{-3}$	$[I^-]/\text{mol dm}^{-3}$	$[OH^-]/\text{mol dm}^{-3}$	$v_0/\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$
$4,05 \times 10^{-3}$	$4,05 \times 10^{-3}$	1,30	$7,65 \times 10^{-4}$
$4,05 \times 10^{-3}$	$7,20 \times 10^{-3}$	1,30	$1,36 \times 10^{-4}$
$6,78 \times 10^{-3}$	$4,05 \times 10^{-3}$	2,10	$7,92 \times 10^{-4}$
$4,05 \times 10^{-3}$	$7,20 \times 10^{-3}$	2,28	$7,77 \times 10^{-4}$

*Adaptado McQuarrie, D. A., Simon, J. D., Physical Chemistry a Molecular Approach*

Código	
--------	--

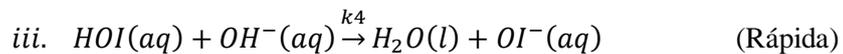
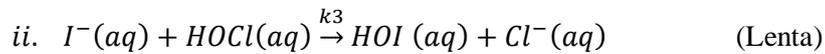
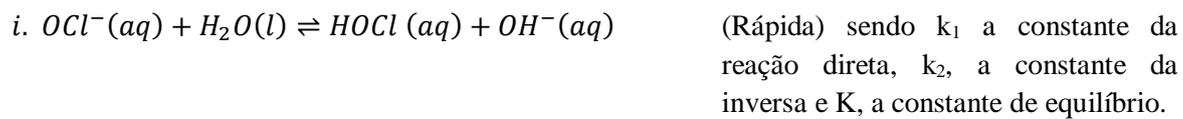
- a) A partir destes dados, determine a lei de velocidade experimental para a reação, bem como obtenha a constante de velocidade;

Resposta:

Código	
--------	--

Resposta:

b) Sabendo que o mecanismo aceito para essa reação consiste das seguintes etapas:



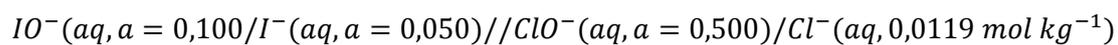
Explique a partir deste mecanismo, a lei de velocidade obtida no item a.

Resposta:

- c) Sabendo que  $E^\circ$  para  $\text{IO}^-/\text{I}^-$  em meio básico é 0,49 V e, utilizando o diagrama de Latimer do Problema 4, determine a constante de equilíbrio para a reação de oxidação do iodeto pelo hipoclorito.

Resposta:

- d) Determine o coeficiente de atividade do íon cloreto a 298,15 K para a seguinte célula:



Sabendo que que o potencial medido para esta célula é de 0,44 V.

Dado que  $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$ , sendo  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$  e  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Resposta:

Código	
--------	--

Resposta:

# Classificação Periódica dos Elementos

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
<b>H</b> Hidrogênio 1,0079	<b>Li</b> Lítio 6,941(2) 9,0122	<b>Be</b> Berílio 9,0122	<b>B</b> Boro 10,811(7)	<b>C</b> Carbono 12,011	<b>N</b> Nitrogênio 14,007	<b>O</b> Oxigênio 15,999	<b>F</b> Fluor 18,998	<b>Ne</b> Neônio 20,180	<b>Na</b> Sódio 22,990	<b>Mg</b> Magnésio 24,305	<b>Al</b> Alumínio 26,982	<b>Si</b> Silício 28,086	<b>P</b> Fósforo 30,974	<b>S</b> Enxofre 32,065(5)	<b>Cl</b> Cloro 35,453(2)	<b>Ar</b> Argônio 39,948	<b>He</b> Hélio 4,0026
<b>K</b> Potássio 39,098	<b>Ca</b> Cálcio 40,078(4)	<b>Sc</b> Escândio 44,956	<b>Ti</b> Titânio 47,867	<b>V</b> Vanádio 50,942	<b>Cr</b> Cromio 51,996	<b>Mn</b> Manganês 54,938	<b>Fe</b> Ferro 55,845(2)	<b>Co</b> Cobalto 58,933	<b>Ni</b> Níquel 58,693	<b>Cu</b> Cobre 63,546(3)	<b>Zn</b> Zinco 65,38(2)	<b>Ga</b> Gálio 72,64	<b>Ge</b> Germânio 72,64	<b>As</b> Arsênio 74,922	<b>Se</b> Selênio 78,96(3)	<b>Br</b> Bromo 79,904	<b>Kr</b> Criptônio 83,798(2)
<b>Rb</b> Rubídio 85,468	<b>Sr</b> Estrôncio 87,62	<b>Y</b> Ítrio 88,906	<b>Zr</b> Zircônio 91,224(2)	<b>Nb</b> Níbio 92,906	<b>Mo</b> Molibdênio 95,96(2)	<b>Tc</b> Técnetio 97,907*	<b>Ru</b> Rutênio 101,07(2)	<b>Rh</b> Ródio 102,91	<b>Pd</b> Paládio 106,42	<b>Ag</b> Prata 107,87	<b>Cd</b> Cádmio 112,41	<b>In</b> Índio 114,82	<b>Sn</b> Estanho 118,71	<b>Sb</b> Antimônio 121,76	<b>Te</b> Telúrio 127,60(3)	<b>I</b> Iodo 126,90	<b>Xe</b> Xenônio 131,29
<b>Cs</b> Césio 132,91	<b>Ba</b> Bário 137,33	<b>La-Lu</b> 57 a 71	<b>Hf</b> Háfnio 178,49(2)	<b>Ta</b> Tântalo 180,95	<b>W</b> Tungstênio 183,84	<b>Re</b> Rênio 186,21	<b>Os</b> Ósmio 190,23(3)	<b>Ir</b> Íridio 192,22	<b>Pt</b> Platina 195,08	<b>Au</b> Ouro 196,97	<b>Hg</b> Mercúrio 200,59(2)	<b>Tl</b> Tálio 204,38	<b>Pb</b> Chumbo 207,2	<b>Bi</b> Bismuto 208,98	<b>Po</b> Polônio 209,98*	<b>At</b> Astato 209,99*	<b>Rn</b> Radônio 222,02*
<b>Fr</b> Frâncio 223*	<b>Ra</b> Rádio 226*	<b>Ac-Lr</b> 89 a 103	<b>Rf</b> Rúterfórdio 261*	<b>Db</b> Dúbnio 262*	<b>Sg</b> Seabórgio 266*	<b>Bh</b> Bório 264*	<b>Hs</b> Hássio 277*	<b>Mt</b> Meitnério 268*	<b>Darmstádio</b> 271*	<b>Roentgênio</b> 272*	<b>Unúmbio</b> 285*	<b>Unútrio</b> 284*	<b>Ununquádio</b> 288*	<b>Ununpêntio</b> 288*	<b>Ununsexto</b> 288*	<b>Ununseptio</b> 288*	<b>Ununoctio</b> 288*

Peças atômicas IUPAC 2009  
\* SBQ 2010: Todos os direitos reservados

**SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**  
 Pedidos à:  
 Sociedade Brasileira de Química - Edições SBQ  
 Caixa Postal 26037 - CEP: 05513-970 - São Paulo (SP) - Brasil  
 Fone (11) 3032-2299 - Fax (11) 3814-3602  
 E-mail: [diretoria@sbq.org.br](mailto:diretoria@sbq.org.br) - Home Page: [www.sbq.org.br](http://www.sbq.org.br)



57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
<b>La</b> Lantânio 138,91	<b>Ce</b> Cério 140,12	<b>Pr</b> Praseodímio 140,91	<b>Nd</b> Neodímio 144,24(3)	<b>Pm</b> Promécio 145	<b>Sm</b> Samário 150,36(2)	<b>Eu</b> Europio 151,96	<b>Gd</b> Gadolínio 157,25(3)	<b>Tb</b> Térbio 158,93	<b>Dy</b> Disprósio 162,50(3)	<b>Ho</b> Hólmio 164,93	<b>Er</b> Érbio 167,26(3)	<b>Tm</b> Túlio 168,93	<b>Yb</b> Íterbio 173,05	<b>Lu</b> Lutécio 174,97
<b>Ac</b> Actínio 227*	<b>Th</b> Tório 232,04*	<b>Pa</b> Protactínio 231,04*	<b>U</b> Urânio 238,05*	<b>Np</b> Netúnio 237*	<b>Pu</b> Plutônio 244*	<b>Am</b> Americó 243*	<b>Cm</b> Cúrio 247*	<b>Bk</b> Berquélio 247*	<b>Cf</b> Califórnio 251*	<b>Es</b> Einstênio 252*	<b>Fm</b> Férmio 257*	<b>Md</b> Mendelévio 258*	<b>No</b> Nobelio 259*	<b>Lr</b> Laurencio 262*

**14** **Si**  
 Número atômico: 14  
 Símbolo: Si  
 Nome: Silício  
 Massa atômica relativa (A<sub>r</sub>): 28,086

Méssas atômicas relativas (A<sub>r</sub>) em (C). A incerteza no último dígito é <-> e está sempre indicado entre parênteses. Os valores com \* referem-se ao isótopo mais estável.