

Código	
--------	--



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

**05/05/2018**

**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-dissertativos. 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**

Item	a	b	c	d	e	Total
Pontos	6	3	2	6	3	20

Nitrato de etilamônio, ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{NO}_3$ ), foi o primeiro líquido iônico a ser descoberto. Seu ponto de fusão de  $12,0\text{ }^\circ\text{C}$  foi reportado em 1914 e tem sido usado como um solvente não poluente para as reações orgânicas.

a) Desenhe as estruturas de Lewis para cada íon no nitrato de etilamônio, indique a carga formal para os átomos C, N, O e mostre a hibridização de todos os átomos de C e N.

Resposta:

b) Nitrato de etilamônio não pode ser usado como solvente para algumas reações porque pode oxidar alguns compostos. Qual íon desse composto é o mais provável de atuar como agente oxidante? Explique sua resposta.

Resposta:

Código	
--------	--

c) Nitrato de etilamônio pode ser preparado pela reação da etilamina gasosa,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ , e o ácido nítrico aquoso. Escreva a equação química para essa reação e informe qual o tipo dessa reação química.

Resposta:

d) Foram borbulhados 2,00 L de etilamina a uma pressão de 0,96 atm e temperatura de 23,2 °C em um recipiente contendo 250,00 mL de uma solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  0,24 mol  $\text{L}^{-1}$ . Foram produzidos 4,10 g de nitrato de etilamônio. Calcule os rendimentos teórico e percentual desse sal.

Resposta:

e) Explique por que as forças que mantêm os íons do nitrato de etilamônio juntos no estado sólido diferem das que mantêm juntos os íons dos sais como  $\text{NaCl}$  ( $T_f = 801$  °C) e  $\text{NaBr}$  ( $T_f = 747$  °C).

Resposta:

Código	
--------	--

## PROBLEMA 2

tem	a	b	c	d	e	Total
Pontos	2	6	6	3	3	20

O mineral wursita é constituído de sulfeto de zinco e ferro, mas também é tido como um óxido de ferro não estequiométrico com fórmula empírica  $Fe_xO$ , onde  $x$  é um número um pouco menor que 1. Este mineral pode ser entendido como um FeO no qual alguns sítios de Fe estão vazios. Sabendo-se que seu *gap* de energia é 3,91 eV, sua densidade é  $5,75 \text{ g cm}^{-3}$ , os átomos de oxigênio apresentam um arranjo do tipo cúbico de face centrada e o comprimento da aresta de sua célula unitária é de 431 pm, responda:

Dados:  $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ;  $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$ ;  $h = 6,64 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ; CFC:  $a = 2r\sqrt{2}$ ;  $d = m/v$ ;  $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ;  $1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$ ;  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

a) Qual o comprimento de onda máximo necessário para promover a condução neste mineral?

Resposta:

Código	
--------	--

b) Qual o valor de  $x$  na fórmula do  $\text{Fe}_x\text{O}$  do mineral em questão?

Resposta:

c) Qual o percentual de Fe (*III*) neste mineral?

Resposta:

Código	
--------	--

d) A wursita é um tipo de óxido de ferro (*II*), que pode ser entendida como um semicondutor no qual alguns íons  $\text{Fe}^{2+}$  foram substituídos por íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Este semicondutor poderia ser descrito como sendo tipo-*p* ou tipo-*n*? Justifique sua resposta.

Resposta:

e) Descreva como ocorre a condução no tipo de semicondutor definido no item anterior.

Resposta:

Código	
--------	--

**PARTE 2**  
**FÍSICO-QUÍMICA**

**PROBLEMA 3**

Item	a	b	c	d	Total
Pontos	4	4	8	4	20

Uma solução **AC** é produzida com a dissolução do soluto **A** em um solvente **C** de natureza desconhecida. Medidas de pressão osmótica e de picnometria foram realizadas para determinar a massa molar do solvente **C**. A 25 °C, a pressão osmótica da solução **AC** e a massa específica do solvente **C** são 0,304 atm e 1,00 g L<sup>-1</sup>, respectivamente. Uma outra solução, **BC**, é produzida com a dissolução do soluto **B** no solvente **C**. Nessa última solução, o coeficiente de atividade e a fração molar do solvente **C** são 0,800 e 0,750, respectivamente. Considerando que o solvente é incompressível, responda:

- a) Mostre a dependência do potencial químico com a pressão quando a solução for submetida a um processo isotérmico, sem trabalho diferente de expansão ( $w_{\text{extra}}$ ) e sem variação na quantidade de matéria.

Dados:

$$dG = -SdT + Vdp + dw_{\text{extra}} + \sum \mu_i dn_i$$

Resposta:

Código	
--------	--

- b) O potencial químico do solvente em solução,  $\mu_C(T, P, a_C)$ , é menor que o potencial químico do solvente puro,  $\mu_C^*(T, P)$ . A aplicação de uma pressão,  $\pi$ , sobre a solução iguala esses potenciais químicos:

$$\mu_C(T, p + \pi, a_C) = \mu_C^*(T, p)$$

Determine a massa molar do solvente **C** sabendo que na solução **AC** o coeficiente de atividade e a fração molar do solvente **C** são respectivamente 1,200 e 0,667.

Dados:

$$\mu_C(T, p + \pi, a_C) = \mu_C^*(T, p + \pi) + RT \ln a_C$$

Resposta:



Código	
--------	--

- c) Se as soluções **AC** e **BC** forem separadas uma da outra por uma membrana semipermeável (que permite apenas a passagem do solvente), qual pressão deve ser aplicada sobre a solução **BC** para que os potenciais químicos do solvente **C**, das soluções **AC** e **BC**, sejam iguais? (considere que a solução **AC** está submetida a uma pressão de 0,304 atm).

Resposta:

Código	
--------	--

- d) As interações soluto-solvente na solução **AC** e na solução **BC** são mais ou menos favoráveis que as interações soluto-soluto e solvente-solvente? Explique.

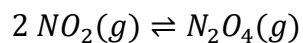
Resposta:

Código	
--------	--

#### PROBLEMA 4

Item	a	B	c	d	Total
Pontos	2	4	6	8	20

O dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) é um gás de cor castanha que dimeriza, formando o tetróxido de dinitrogênio ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), um gás incolor de acordo com a equação abaixo:



- a. Sem fazer contas, preveja se a variação de entropia da reação direta vai ser positiva ou negativa, justificando sua resposta.

Resposta:

- b. Um colega lhe envia os seguintes dados termodinâmicos para o  $\Delta_f \bar{H}^\circ$ ,  $9,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $33,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sem dizer a quem pertence. Sabendo que a reação entra em equilíbrio, associe os valores de entalpia de formação padrão à cada espécie, justificando sua resposta.

Resposta:

Para os itens **c** e **d**, considere o  $\text{NO}_2$  como um gás de van der Waals com constantes  $a = 5,29 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$  e  $b = 0,0443 \text{ L mol}^{-1}$ , sofrendo uma mudança do **estado 1** (16,0 L, 600 K) para o **estado 2** (80,0 L, 400 K).

- c. Deduza a equação do trabalho de expansão isotérmica reversível para o gás de van der Waals e calcule o trabalho realizado por 2,50 mol de  $\text{NO}_2$  expandindo desta forma a 600 K. Considere que nesta temperatura a quantidade de  $\text{N}_2\text{O}_4$  formada é desprezível.

Resposta:

Dados:

$$\Delta S = \frac{q_{Rev}}{T}$$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

Código	
--------	--

- d. Calcule a variação de entropia total do sistema durante a mudança de estado mostrada acima, dada a capacidade calorífica a pressão constante como função da temperatura:

$$\overline{C_p}/\text{K}^{-1} = a + b T + cT^{-1}$$

Onde,  $a = 22,0 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $b = 0,0381 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e  $c = 1105,5 \text{ J K mol}^{-1}$

Resposta:

Código	
--------	--

**PARTE 3**  
**QUÍMICA INORGÂNICA.**

**PROBLEMA 5**

Item	a	b	c	d	e	Total
Pontos	5	3	3	5	4	20

Considerando os itens de a-e, mostre os momentos de dipolo na forma de vetores, indicando o sentido mais negativo de cada ligação química na molécula e o momento de dipolo resultante da molécula. Para tanto, mostrar a forma geométrica da molécula, colocando os átomos nos devidos lugares, indicando com traços a ocorrência das ligações simples, duplas ou triplas, quando for o caso.

a) Ácido bórico

Resposta:

Código	
--------	--

b) Dióxido de enxofre

Resposta:

c) Difluoreto de oxigênio

Resposta:

Código	
--------	--

d) Tetrafluoreto de xenônio

Resposta:

e) Pentafluoreto de bromo

Resposta:



Código	
--------	--

**PARTE 3**  
**QUÍMICA INORGÂNICA**

**PROBLEMA 6**

Item	a	b	c	Total
Pontos	2	9	9	20

O espectro eletrônico de intervalência do complexo,  $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-}4,4'\text{ dipiridina})]^{5+}$  consiste numa absorção em  $\lambda = 1050 \text{ nm}$ . Pergunta-se:

a) Em qual parte do espectro eletromagnético esta absorção aparece?

Resposta:

- b) Explique como esta absorção aparece utilizando os diagramas de energia potencial do  $\text{Ru}^{2+}$  e  $\text{Ru}^{3+}$  coordenados, *versus* configuração nuclear, indicando o “caminho” da transferência do elétron por setas (vetores).

Resposta:

- c) Utilizando o princípio de Frank-Condon e o processo térmico de transferência de elétron na molécula  $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-}4,4'\text{dipiridina})]^{5+}$ , mostrar em que região do gráfico de energia potencial *versus* configuração nuclear ocorre a transferência do elétron? (desenhar o gráfico e mostrar o “caminho” do elétron).

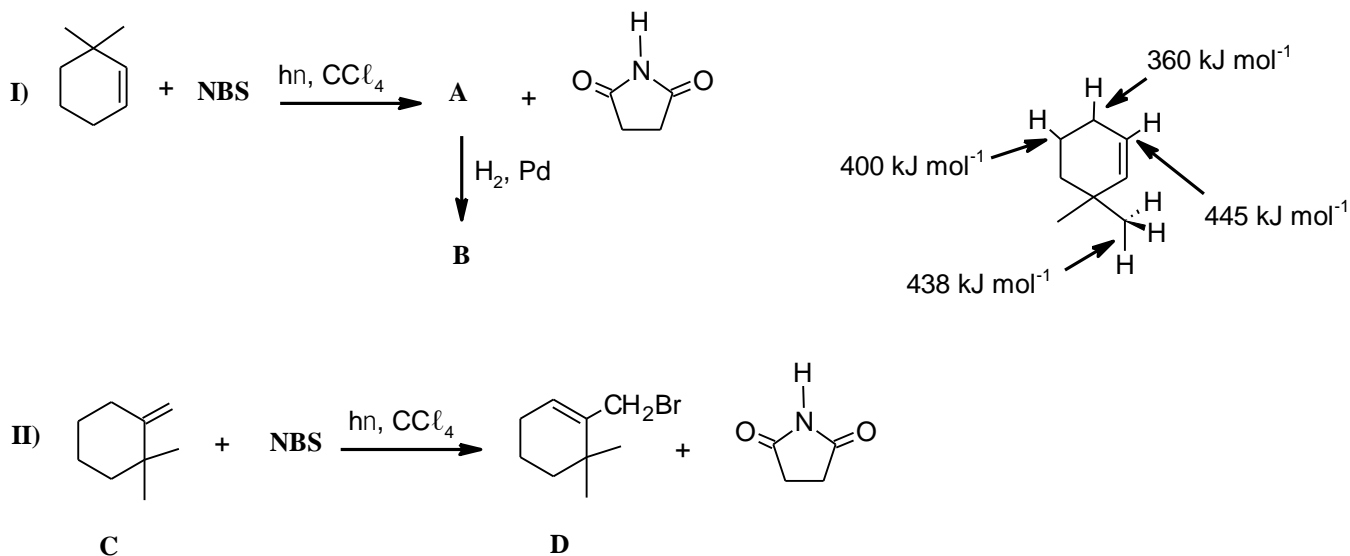
Resposta:

**PARTE 4**  
**QUÍMICA ORGÂNICA**

**PROBLEMA 7**

Item	a	b	c	d	Total
Pontos	4	4	8	8	24

A cadeia lateral na posição benzílica pode ser halogenada a partir da reação de um alquilbenzeno com a *N*-bromossuccinimida (NBS). O mesmo tipo de reação ocorre com os hidrogênios alílicos de alkenos, como por exemplo, o cicloexeno. Observe as equações das reações e as informações das energias de dissociação das ligações mostradas abaixo e responda:



a) Quais as fórmulas estruturais dos compostos **A**, **B** e **NBS**?

Resposta:

Código	
--------	--

- b) Considerando os seguintes compostos: a succinimida formada na reação I e uma amida denominada  $\gamma$ -butirolactama, responda: Qual é o composto mais básico? Escreva as estruturas dos compostos e explique.

Resposta:

- c) Mostre o mecanismo da reação de formação do composto **A** na equação I e justifique a escolha da posição da halogenação.

Resposta:

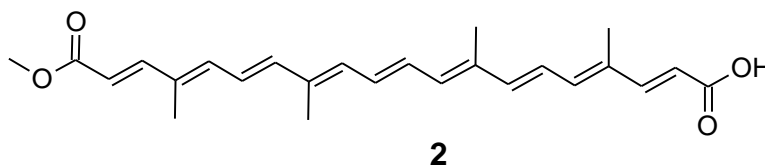
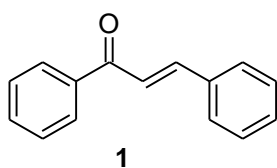
d) Mostre o mecanismo da reação de formação de **D** na equação II. Justifique a formação do produto.

Resposta:

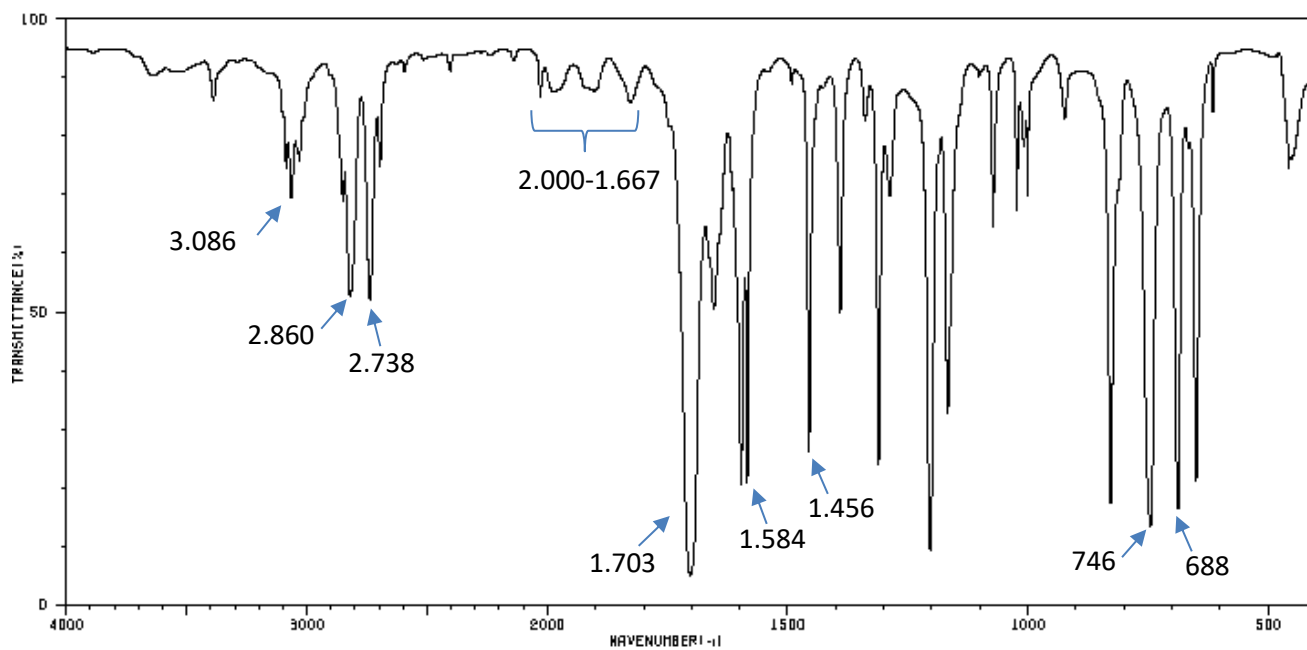
### PROBLEMA 8

Item	a	b	c	Total
Pontos	6	6	4	16

A benzalacetona (**1**) pode ser obtida por reação de Claisen-Schmidt a partir dos compostos **E** e **F** utilizando cachaça como solvente. Este procedimento foi descrito por Cunha e Matos (Quím. Nova, 40 (10), 1253-1258, 2017) como uma proposta de utilização de bebidas alcoólicas como solventes em experimentos de química orgânica, seguindo uma tendência da prática da Química Verde. No mesmo artigo foi citada a extração da bixina (**2**) (394,5 g mol<sup>-1</sup>) das sementes de urucum utilizando solução de hidróxido de sódio 5% em cachaça. Após extração, a solução alcoólica foi acidificada a pH 4 com HCl concentrado.



O espectro na região do infravermelho do composto **E** é mostrado a seguir.



a) Escreva a reação e o mecanismo de preparação da benzalcetona (**1**). Identifique os compostos **E** e **F**.

Resposta:

Código	
--------	--

b) Identifique os tipos de vibrações destacadas no espectro na região do infravermelho do composto **E**.

Resposta:

c) A extração da bixina (**2**) das sementes de urucum é realizada rotineiramente no laboratório de Química Orgânica utilizando solução aquosa de hidróxido de sódio 5%. A solução alcalina das sementes de urucum obtida é acidificada a pH 1 com solução de HCl 10%, e em seguida, extraída com diclorometano em funil de separação.

Escreva as reações envolvidas na extração da bixina descrita.

Resposta:

Código	
--------	--

## PARTE 5

### QUÍMICA ANALÍTICA

#### PROBLEMA 9

Item	a	b	c	Total
Pontos	2	4	9	15

As águas do rio Negro são escuras devido às elevadas concentrações de ácidos (húmicos e fúlvicos) liberados nos processos de decomposição de sedimentos orgânicos (grande quantidade de restos de folhas, arbustos e troncos da floresta amazônica). Ainda por causa da presença dos ácidos acima citados nas águas do rio em questão, o pH médio é em torno de 4,7. Um químico precisa determinar a concentração de cloretos nas águas do rio Negro. Com base nessas informações e nos dados do quadro a seguir, responda:

Dados: Quadro – Soluções disponíveis para análise

K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 5%	HNO <sub>3</sub> 6 mol.L <sup>-1</sup>
NaCl 0,100 mol L <sup>-1</sup>	HCl 1:1
AgNO <sub>3</sub> 0,100 mol L <sup>-1</sup>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,100 mol L <sup>-1</sup>
Fenolftaleína alcoólica 1%	KI 20%
EDTA 0,100 mol L <sup>-1</sup>	Solução tampão pH 10
Fe(NH <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .12 H <sub>2</sub> O 10%	KSCN 0,100 mol L <sup>-1</sup>
NaOH 0,100 mol L <sup>-1</sup>	Alaranjado de metila 1%
Negro de eriocromo-T	CaCO <sub>3</sub> 0,01 mol L <sup>-1</sup>

- a) Dentre os métodos clássicos, qual método o químico deve usar? Justifique sua escolha. (Obs.: A amostra deve ser analisada *in natura*, ou seja, sem passar por qualquer tratamento prévio que modifique suas propriedades físicas e químicas).

Resposta:



Código	
--------	--

- b) De acordo com a resposta do item “a”, selecione as soluções (ver quadro de soluções disponíveis) que devem ser utilizadas pra realizar a análise.

Resposta:

- c) Com base nas respostas dos itens “a” e “b” e supondo que o químico analisou uma alíquota de 50 mL da água (*in natura*) do rio que foi tratada com 15 mL de solução padrão (dentre as escolhidas no item anterior) e, encontrou uma concentração de 175 ppm de cloreto. Qual o volume (mL) de solução titulante (dentre as escolhidas no item anterior) foi gasto nessa análise?

Resposta:

Código	
--------	--

### PROBLEMA 10

Item	a	b	c	d	Total
Pontos	4	7	7	7	25

Uma solução contém íons cloreto na concentração de  $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$  e outra solução, íons cromato na concentração de  $0,0020 \text{ mol L}^{-1}$ . Misturam-se estas duas soluções e acrescenta-se lentamente solução de nitrato de prata. [Dados:  $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$ ;  $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9,0 \times 10^{-12}$ . Pergunta-se:

- a) Escreva as reações iônicas essenciais ou representativas dos precipitados que se formam.

Resposta:

- b) Qual o sal que precipita primeiro? Justifique após fazer os devidos cálculos.

Resposta:

Código	
--------	--

c) Determine a concentração do íon cloreto quando o cromato de prata começar a precipitar.

Resposta:

d) Calcular a porcentagem de íons cloreto em solução quando se iniciar a precipitação do cromato de prata.

Resposta:

