



Universidade Federal do Piauí
Centro de Ciências da Natureza
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
OLIMPIADAS DE QUÍMICA



Olímpiada Brasileira de Química 2012 – FASE VI

06.04.2013

Questão 1 (18 pontos)

Os complexos de níquel normalmente se apresentam no estado de oxidação +2. Os amino complexos de níquel são preparados usando-se um sal de níquel +2 e uma solução da amina em questão.

Uma solução aquosa de um sal de níquel +2 foi misturada com uma solução concentrada de amônia + solução amoniacal ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$). Ao se adicionar a solução concentrada de amônia à solução inicial do sal de níquel +2 (complexo A) essa mudou de cor (complexo B).

- a) Escreva a fórmula do complexo A e do complexo B e a equação de obtenção do complexo B.
- b) Explique por que o complexo A mudou de cor.
- c) Os espectros de absorção dos complexos A e B são mostrados na Figura 1. Quais são as cores absorvidas e observadas dos complexos A e B?
- d) Considerando que foram usados 5 g do composto A e que o mesmo possui 12% de impureza, que massa do composto B poderá ser obtida?
- e) 3 mL de etilenodiamina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) a 98% em massa foram adicionadas a uma solução contendo 3 g em 20 mL do composto B. A mistura foi evaporada até se obter um volume de 10 mL e então mais uma gota da solução de etilenodiamina foi adicionada. Essa solução foi resfriada e cristais foram obtidos. Sabendo-se que foram obtidos 3,5 g do composto C, qual foi o rendimento da reação?
- f) Qual a cor absorvida e a cor observada para o complexo C.
- g) Escreva a equação balanceada de obtenção do complexo C, bem como seu nome.
- h) Os complexos A, B e C, podem apresentar algum tipo de isomeria? Se positivo, que tipo de isomeria eles poderão apresentar?
- i) A figura 3 mostra os espectros de IV dos complexos B e C. Quais as principais diferenças que tais espectros apresentam? Justifique sua resposta.

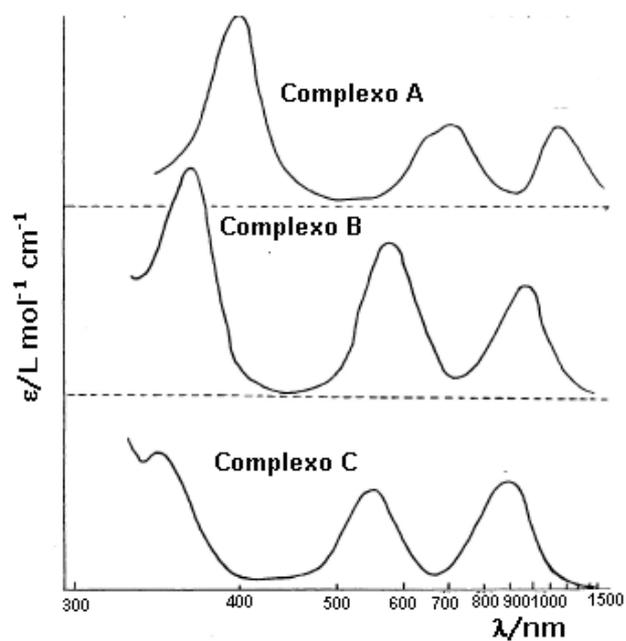


Figura 1 – Espectro de Absorção dos Complexos A, B e C

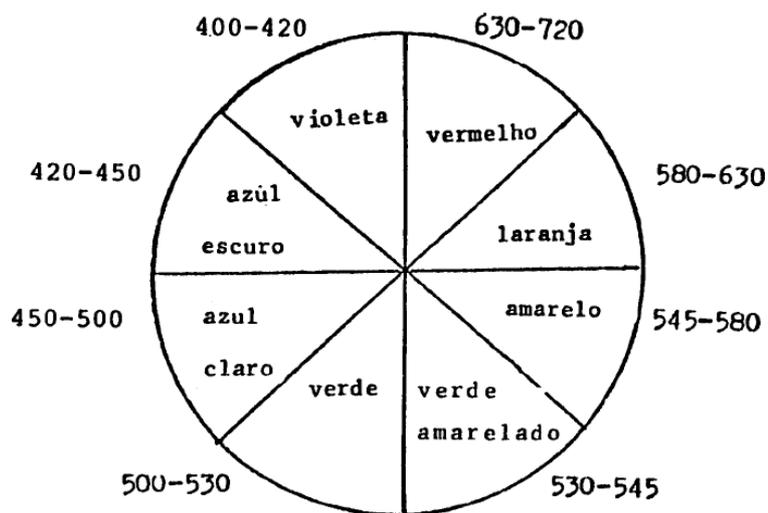


Figura 2 – Disco de Newton

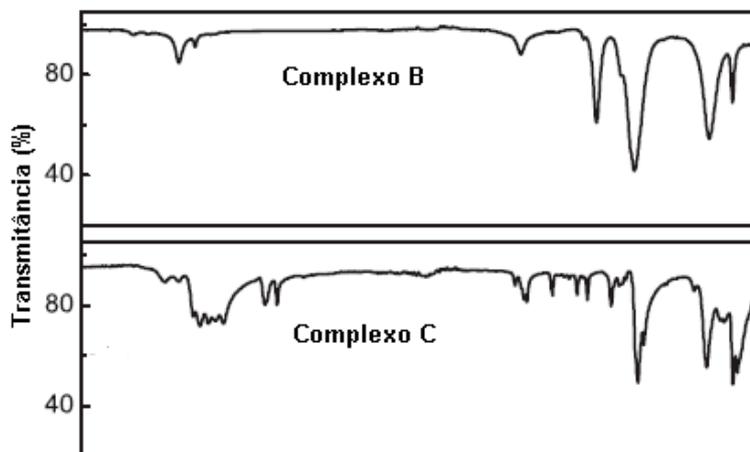


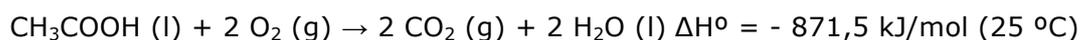
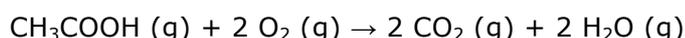
Figura 3 – Espectro de Infravermelho dos complexos B e C

Questão 2 (12 pontos)

A Termodinâmica é uma subárea do conhecimento que fundamenta grande parte dos conhecimentos estudados na Química. Por exemplo, as variações de energia envolvidas nas transformações da matéria podem ser determinadas por meio das três leis da Termodinâmica, possibilitando, assim, uma maior compreensão de tais processos.

Sendo de fundamental importância para a compreensão dos processos químicos, é imprescindível que se tenha conhecimentos básicos sobre as leis da Termodinâmica, para dar continuidade aos estudos dentro da área de Química. Desta forma, responda corretamente as seguintes questões:

- a) Baseado nas informações apresentadas abaixo, determine a variação de entalpia, a 200°C, da reação:



Substância	CH ₃ COOH (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (l)	H ₂ O (g)
Cp/R	14,9	3,53	4,46	9,055	4,038

- b) Calcule a variação de entropia total quando 80 g de água (Cp = 75,5 J/K.mol), a 70 °C, são despejados sobre 100 g de água, a 5 °C, num vaso termicamente isolado.
- c) O tetróxido de nitrogênio está 25% dissociado a 30 °C e 1 atm no equilíbrio: **N₂O₄ (g) ↔ 2 NO₂ (g)**. Baseado nesta informação e sabendo que ΔH° = + 57,2 kJ/mol no intervalo de temperatura considerado, determine a constante de equilíbrio (Kp) da reação a 90 °C.

Questão 3 (16 pontos)

Para colocar o sistema de replicação de *E. coli* (4,6 milhões de pares de bases) em escala humana, vamos imaginar que o DNA-B (3,4 Å/par de base) de 20 Å de diâmetro foi ampliado a 1 m de diâmetro. Se tudo foi expandido proporcionalmente, cada DNA polimerase holoenzima III teria aproximadamente o tamanho de um caminhão.

Em um sistema tão expandido, responda:

- a) Qual a velocidade que cada replissoma se move?

- b) Qual a distância que cada replissoma irá percorrer durante um ciclo de replicação completa?
- c) Qual será o comprimento de um fragmento de Okazaki (1000 a 2000 pares de bases)?
- d) Qual será a distância média percorrida por um replissoma (um erro a cada 10 milhões de bases replicadas corretamente) a cada erro cometido? Forneça suas respostas em **km/h** e em **km**.

Dado: Velocidade do replissoma = 1000 pares de bases/segundo.

Questão 4 (12 pontos)

Uma amostra de soro fisiológico (NaCl 0,9% m/v em água) está sendo investigada, sob a suspeita de contaminação com KNO₃. Enviada ao laboratório de controle de qualidade, o analista não encontrou sequer traços de potássio ou íon nitrato. Uma alíquota de 20 mL da amostra foi tratada com um excesso confiável de AgNO₃, precipitando todo o Cl⁻ (do NaCl) na forma de cloreto de prata sólido. Com base no exposto responda:

- a) Qual deve ser a massa de AgCl produzido na reação, para que a suspeita de contaminação seja considerada improcedente?
- b) Supondo que a formulação indicada no rótulo (0,9%) esteja correta, qual seria o volume mínimo de AgNO₃ 0,10 mol/L, necessário para que o resultado encontrado esteja correto?
- c) Que titulante padrão deve ser usado na determinação do excesso de íon prata?

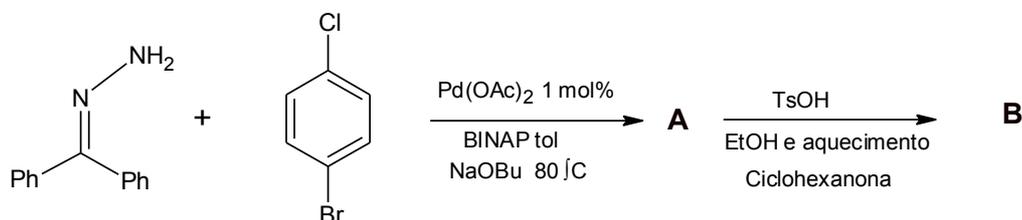
Questão 5 (20 pontos)

a) 1,2-dióis são oxidados em cetonas e/ou aldeídos por ácido periódico (HIO₄) quando reage com o diol para formar um intermediário cíclico. A reação ocorre porque o iodo está num estado de oxidação altamente positivo (7+) de modo que facilmente aceita elétrons. Quando o carbono que está ligado a um grupo OH está também ligado a dois grupos R, o produto será uma cetona. Se o carbono está ligado a um R e um H, o produto será um aldeído. Esta reação de oxidação, onde o reagente corta a molécula em duas partes, é chamada de uma clivagem oxidativa.

Um alceno (**X**) é tratado com OsO₄ seguido por H₂O₂. Quando o diol resultante é tratado com HIO₄, o único produto obtido é uma cetona com a fórmula molecular C₆H₁₀O. Qual é a estrutura do alceno (**X**)?

- b) Quando pirrol é adicionado a uma solução diluída de D₂SO₄ em D₂O, o 2-deuteriopirrol é formado. Propor um mecanismo para explicar a formação deste composto (2-deuteriopirrol).
- c) Desenhar um segmento de 4 monômero do polímero formado a partir de polimerização catiônica de 3,3 dimetiloxaciclobutano com BF₃.
- d) Quando o fenol é tratado com Br₂ uma mistura de monobromo, dibromo e tribromofenol são obtidos. Faça o mecanismo da reação de síntese que possa obter apenas *orto*-bromofenol.

- e) Buchwald e colaboradores utilizaram o paládio para catalisar acoplamento de hidrazonas com brometos de arila formando *N*-arilhidrazonas como na reação de indolização de Fischer formando (**A**), conforme a equação química abaixo. A subsequente hidrólise de **A** na presença uma cetona, em condições ácidas, leva ao indol. Dê as fórmulas estruturais de **A** e **B**.



Questão 6 (12 pontos)

O volume molar de um determinado sólido é $161,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a $1,00 \text{ atm}$ e sua temperatura de fusão é $350,75 \text{ K}$. O volume molar de um líquido nessa temperatura e pressão é $163,30 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Em 100 atm a temperatura de fusão muda para $351,26 \text{ K}$. Calcule:

- A entalpia de fusão do sólido.
- A entropia de fusão do sólido.
- O ponto normal de fusão.
- O ponto de fusão do sólido sob a pressão de 150 bar , assumindo que a densidade do sólido nessa condição é aproximadamente $0,9 \text{ g/cm}^3$ e do líquido $1,12 \text{ g/cm}^3$.

Questão 7 (10 pontos)

a) A $0,5$ gramas de uma mistura que contém bicarbonato de sódio, carbonato de sódio e cloreto de potássio foi adicionado 50 mL de água até completa dissolução da mistura. Após iniciar uma titulação da mistura com ácido clorídrico $0,115$ molar, a solução teve uma queda acentuada de pH após a adição de 11 mL do ácido. A segunda queda acentuada do pH ocorreu após a adição de 35 mL do ácido. Calcule a porcentagem de cada componente na mistura analisada.

b) Uma amostra de 2.198 g contém uma mistura de XO e X_2O_3 , requer $0,015 \text{ mol}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para oxidar completamente a amostra para formar XO_4^- e Cr^{3+} . Se $0,0187 \text{ mol}$ de XO_4^- é formado, qual é a massa atômica de X?