

# OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA - 2002

## Fase VI (final)

### QUESTÃO 1

*Boa parte das propriedades dos metais depende da forma como seus átomos encontram-se arranjados no espaço. A maioria dos metais comuns apresenta arranjos atômicos cúbicos. Os sistemas de arranjos cúbicos podem ser classificados em três diferentes tipos de repetição: cúbico simples, o qual não é observado nos metais devido o baixo empacotamento atômico; cúbico de corpo centrado, observado no crômio metálico, por exemplo, e cúbico de faces centradas, observado, por exemplo, no cobre metálico.*

*Uma maneira de se calcular o espaço ocupado em cada célula unitária é através do fator de empacotamento (FE), que pode ser obtido dividindo o volume dos átomos da célula pelo volume da célula unitária.*

a) Sabendo disso, calcule o FE no cobre metálico, raio atômico 1,278 Å. Compare esse valor com o FE do crômio metálico, cujo lado da face da célula unitária apresenta um comprimento de 2,887 Å.

As referidas estruturas cristalinas podem ser determinadas através de análise por raio X. Quando um feixe de raios X é dirigido através de um material cristalino, esses raios são difratados pelos planos dos átomos do cristal. O ângulo de difração depende do comprimento de onda dos raios X e das distâncias entre planos adjacentes. Estas distâncias entre planos adjacentes correspondem aos espaçamentos de repetição dos átomos em uma determinada direção. Os planos podem ser traçados tendo-se como base os eixos x, y, z.

b) Tendo lembrado disso, determine o raio atômico do níquel, que possui estrutura cúbica de faces centradas, sabendo que para se determinar o espaçamento entre os planos 200 no níquel, usam-se raios X de comprimento de onda 0,58 Å e que o ângulo de reflexão é 9,5 °.

### QUESTÃO 2

Uma determinada substância sofre decomposição segundo uma cinética de primeira ordem, e sua dependência em relação à temperatura segue uma lei empírica chamada de equação de Arrhenius. Os tempos de meia-vida determinados a 95°C e 85°C foram 15,4 minutos e 57,8 minutos, respectivamente.

A partir destes dados:

a) Calcule a energia de ativação e, supondo que esta permaneça constante, independente da temperatura, estime o tempo de meia-vida a 25 °C.

b) Estime também a energia de ativação por meio de um gráfico do logaritmo natural da constante de velocidade *versus* o inverso da temperatura (em Kelvin).

Dados: Equação de Arrhenius:

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

### QUESTÃO 3

O lantânio presente em 5,00 g de monazita foi convenientemente extraído na forma de  $\text{La}^{3+}$  e concentrado em 100 mL de solução. Após precipitação quantitativa do metal na forma de oxalato,  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , o sal foi filtrado, lavado e redissolvido em quantidade adequada (~20 mL) de ácido sulfúrico 1,00 mol/L em erlenmeyer de 125 mL. Na titulação desta solução com solução de  $\text{KMnO}_4$  0,0064 mol/L, foram gastos 36,1 mL.

Determine:

a) A concentração de  $\text{La}^{3+}$  na solução inicial

b) O teor de lantânio na monazita

Dados:

Massas atômicas (aproximadas), g/mol:

La = 138,9

Mn = 54,9

K = 39,0

O = 16,0

C = 12,0

S = 32,0

### QUESTÃO 4

O íon  $Fe(III)$  pode formar complexos com as geometrias tetraédrica e octaédrica. Entretanto, a maioria dos complexos de  $Fe(III)$  apresenta geometria octaédrica e são complexos de spin baixo.

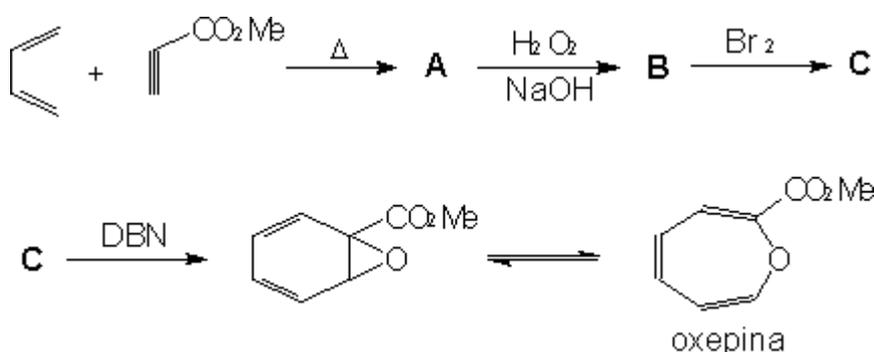
O íon  $Co(III)$  forma complexos apenas octaédricos e, 99% destes, são de spin baixo. Já o íon  $Co(II)$  pode formar complexos tetraédricos e octaédricos de spin alto.

De acordo com as informações acima e baseado na Teoria do Campo Cristalino (TCC), explique essa diferença de comportamento entre esses íons.

### QUESTÃO 5

A oxepina pode ser preparada no laboratório, não por oxidação direta do benzeno, mas, através da seqüência de reações químicas apresentadas abaixo.

Complete esta seqüência, indicando as estruturas, com especificação da estereoquímica, quando for o caso, dos intermediários A, B e C.



DBN = 1,5-diaza-biciclo[4.3.0]nona-5-eno

## QUESTÃO 6

Uma substância X que dá teste positivo com  $\text{FeCl}_3$ , mostra no seu espectro de massa o pico do íon molecular situado a 194 unidades de massa. Sua hidrólise catalisada por ácido fornece a substância Y que é solúvel em solução de  $\text{NaHCO}_3$  a 10%. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  de X, obtido em  $\text{CD}_3\text{OD}$  a 500 MHz, apresenta os seguintes sinais:

$\delta$ (ppm)	MULTIPLICIDADE E J (HZ)	INTEGRAÇÃO
3,75	S	3,12
6,30	D, J=15	1,20
6,75	D, J=8	1,03
6,94	DD, J=2 E 8	1,03
7,03	D, J=2	1,02
7,56	D, J=15	1,00

s = singlete; d = dublete; dd = dublete de dublete.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  normal (desacoplado) de X apresenta dez sinais, o DEPT 135 seis sinais e o DEPT 90 cinco sinais, conforme especificado:

Carbono normal $\delta$ (ppm)	DEPT 135	DEPT 90
52,1	positivo	não aparece
114,9	positivo	positivo
115,3	positivo	positivo
116,6	positivo	positivo
123,1	positivo	positivo

127,8	<i>não aparece</i>	<i>não aparece</i>
146,9	<i>positivo</i>	<i>positivo</i>
147,1	<i>não aparece</i>	<i>não aparece</i>
149,7	<i>não aparece</i>	<i>não aparece</i>
169,9	<i>não aparece</i>	<i>não aparece</i>

Com base nestas informações, responda:

- Qual é a fórmula molecular de **X**?
- Quais as estruturas das substâncias **X** e **Y**?
- Que outra substância, além de **Y**, é formada na hidrólise de **X**?
- Qual(is) do(s) sinal(is) do espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **X** não aparece no espectro de **Y**?

**Dados:**

Alguns valores de deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$

<b>H</b> aromático:	6 - 9 ppm;
<b>H</b> olefínico:	4,2 - 7,6 ppm;
<b>H</b> de ácido carboxílico:	10 - 13 ppm;
$\text{CH}_3\text{-O-}$ :	3,3 - 3,8 ppm;
$\text{RCH}_2\text{-O-}$ :	3,5 - 4,4 ppm;
$\text{R}_2\text{CH-O-}$ :	3,8 - 5,2 ppm;
$\text{R}_2\text{C=CH-CO-}$ :	5,8 - 6,7 ppm;
$\text{RCH=C-CO-}$ ::	6,5 - 7,8 ppm.

Alguns valores de deslocamentos químicos de  $^{13}\text{C}$

<b>C de carbonila:</b>	156 - 220 ppm;
<b>C aromático:</b>	100 - 165 ppm;
<b>C olefínico:</b>	110 - 150 ppm;