

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**

**OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA 2004**  
**FASE VI**

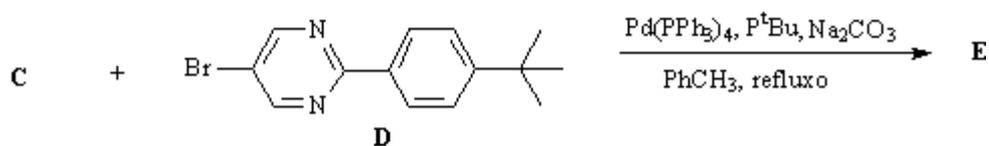
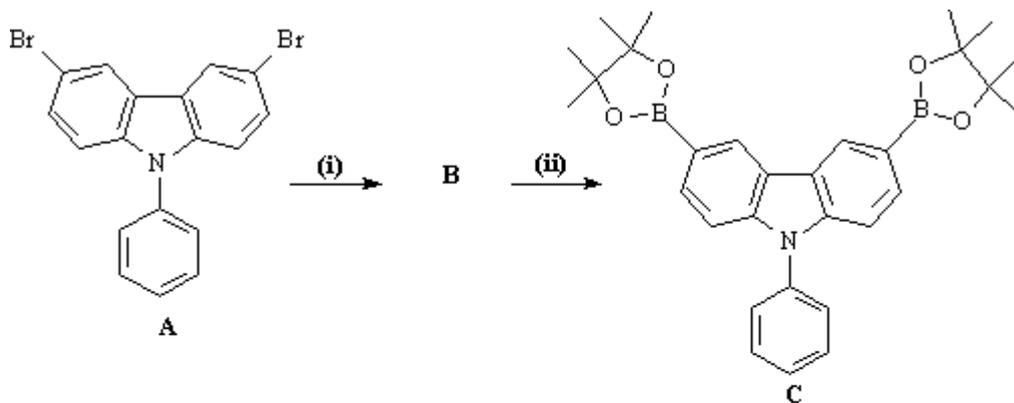
**Questão 1**

Em uma análise química desejava-se determinar o teor percentual de zinco em 96,57g de uma amostra de um sal de  $Zn^{2+}$ . Esta amostra foi solubilizada em 100mL de HCl 1,2 mol/L e diluída para 1 L. Uma alíquota de 100mL desta solução foi retirada e submetida a uma resina de troca catiônica ( $Res^{-}H^{+}$ ), que contém como contra-íon  $H^{+}$ . A solução obtida foi neutralizada por titulação com 154 mL de NaOH 1 mol/L.

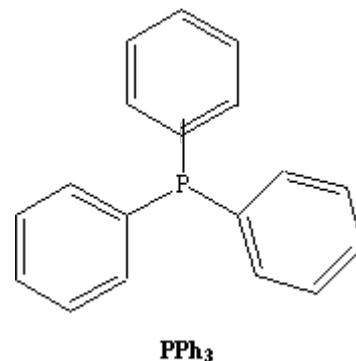
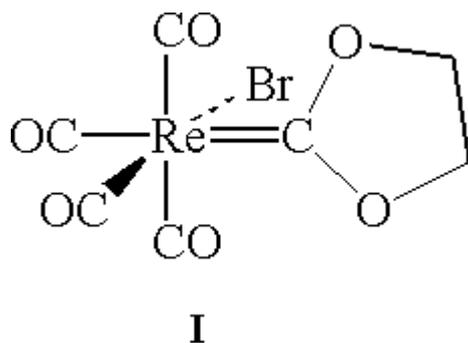
- a) Exprese a equação de troca iônica da resina.
- b) Determine o teor percentual do zinco na amostra.

**Questão 2**

O esquema abaixo representa a síntese de um produto orgânico com características de um OLEDs (Organic Light Emitting Diodes). Proponha as estruturas dos reagentes (i) e (ii), bem como dos compostos B e E.



### Questão 3



Quando o composto **I** é adicionado a uma solução, em tolueno, contendo excesso de trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) e a mistura é aquecida a refluxo, primeiro o composto **II** é formado, e em seguida o composto **III**. O espectro de infravermelho de **II** mostra bandas em 2038, 1958, e 1906  $\text{cm}^{-1}$ , e de **III** mostra bandas em 1944 e 1860  $\text{cm}^{-1}$ . Os dados de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  estão apresentados na tabela abaixo:

Composto	d, ppm <sup>1</sup> H (área)	d, ppm, <sup>13</sup> C
<b>I</b>	4,83 s	224,31 187,21 185,39 184,01 73,33
<b>II</b>	7,62 , 7,41 m (15) 4,19 m (4)	231,02 194,98 189,92 188,98 129,03 – 134,71 (vários picos) 72,76
<b>III</b>	7,70, 7,32 m (15) 3,39 s (2)	237,19 201,85 193,83 127,75 – 134,08 (vários picos) 68,80

s = singleto, m = multipleteo

Informações adicionais úteis: o sinal de <sup>13</sup>C para o composto **I** em 224,31 ppm é similar deslocamento químico de carbonos carbeno em compostos similares; os picos entre **d** 184 e 202 ppm correspondem ao ligante carbonil; e o pico em **d** 73,33 ppm é típico para CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> em ponte nos complexos dioxocarbeno.

Identifique os compostos **II** e **III** e compare a intensidade de *backbonding* ReàCO nos dois compostos.

## Questão 4

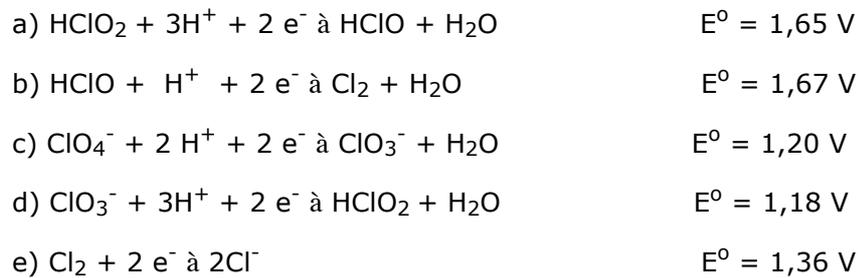
### Item 1 – Diagrama de Fase

a) O que ocorre com a densidade da fase líquida e o que acontece com a densidade da fase gasosa ao percorrer a linha que separa as duas fases na direção do aumento de temperatura?

b) Acima do ponto crítico, como a densidade se apresenta?

## Item 2 – Eletroquímica de Compostos Inorgânicos

Dado os potenciais de redução das semi-reações abaixo em meio ácido, construir o diagrama simples, também conhecido como diagrama de Latimer, que resume os processos:



## Item 3 – Preparação e Aplicações de Radioisótopos

Na série de decaimentos naturais do urânio, o nuclídeo  ${}_{92}\text{U}-238$  decai em uma sucessão de partículas emitidas, até o nuclídeo  ${}_{85}\text{At}-218$ , passando por Th-234, Pa-234, U-234, Th-230, Ra-226, Rn-222 e Po-218. Escreva uma equação mostrando a seqüência de partículas emitidas.

DADOS:

Números atômicos: U - 92; At - 85; Th - 90; Pa - 91; Ra - 88; Rn - 86; Po - 84

## Questão 5

Os elétrons  $n$  de uma molécula X, presente em um material desenvolvido em laboratório, podem ser visualizados como elétrons sujeitos a um potencial de um oscilador harmônico bidimensional. De acordo com esse modelo, a energia do elétron é limitada aos valores

$$E_{n,p} = \frac{h}{2p} w_0 (n + p + 1), \quad n, p = 0, 1, 2, \dots \quad \text{onde } h \text{ é a constante de Planck, } w_0 \text{ é a frequência natural de oscilação do}$$

oscilador e  $n$  e  $p$  são os números quânticos principais.

5-1 Construa um diagrama dos níveis de energia, incluindo os 21 primeiros orbitais.

5-2 Sabendo-se que a molécula possui 26 elétrons, determine o número de elétrons presentes nos orbitais ocupados do nível de mais alta energia do estado fundamental.

5-3 Assumindo que a regra de Hund possa ser aplicada a esse sistema, determine se o

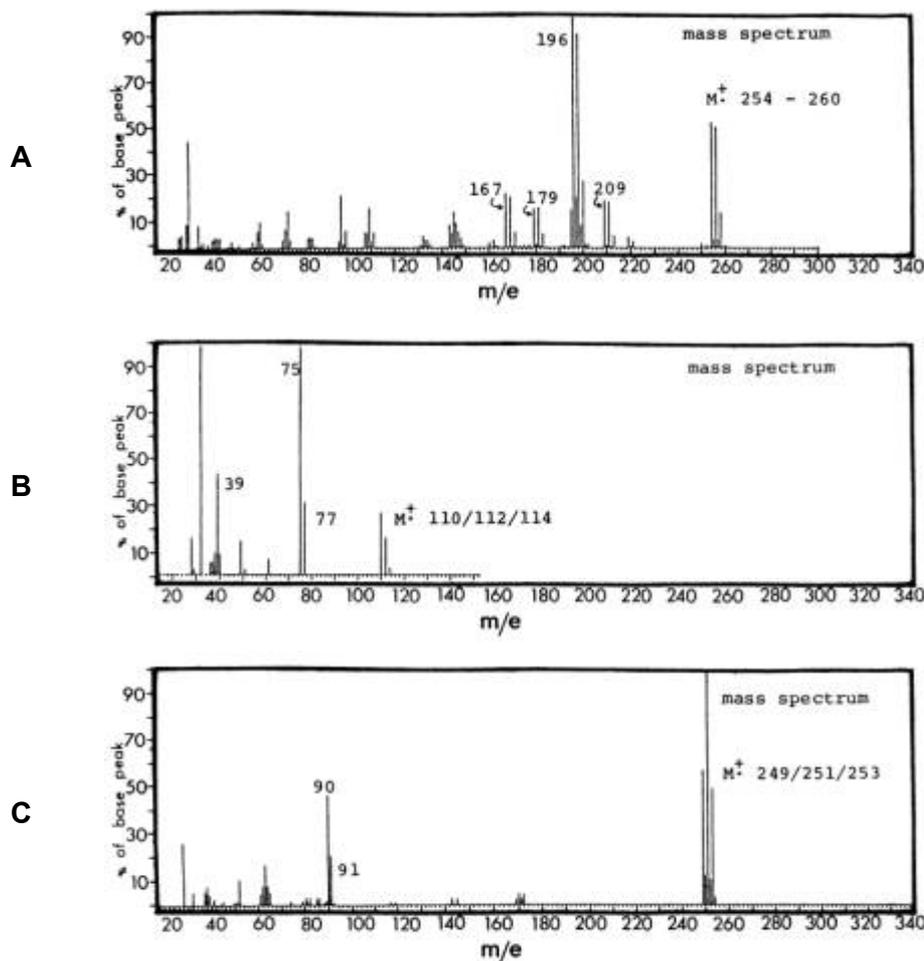
sistema é paramagnético ou diamagnético. Justifique a sua resposta.

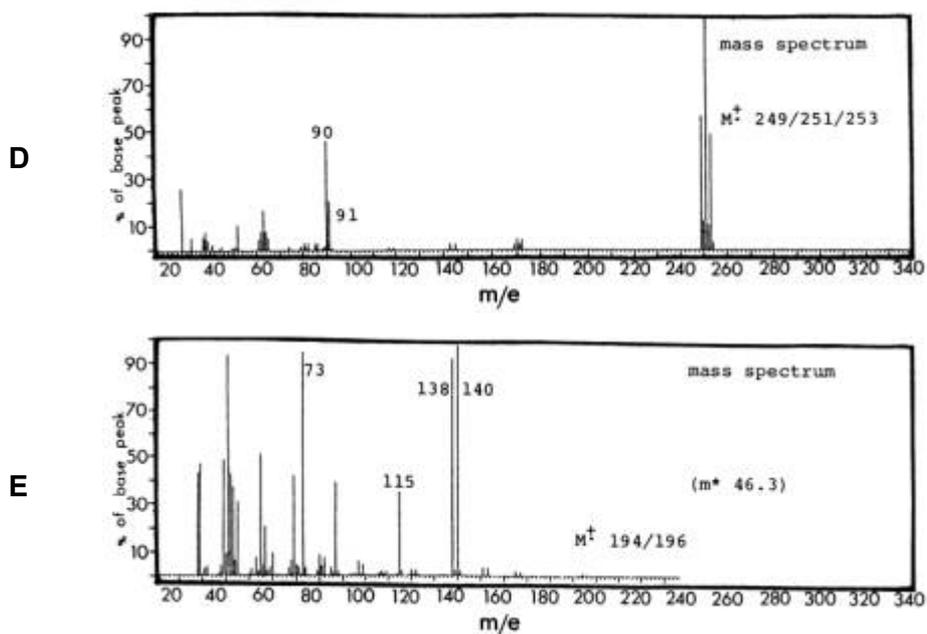
5-4 Luz é absorvida somente quando a condição  $h\nu = \Delta E$  é satisfeita. Qual é o maior comprimento de onda da luz que pode levar a molécula do estado fundamental a um estado excitado?

## Questão 6

### Item 1

Abaixo são dados os espectros de massa de cinco compostos orgânicos halogenados, A-E. Dadas as porcentagens relativas dos isótopos de Cloro ( $^{35}\text{Cl}$  75,77%;  $^{37}\text{Cl}$  24,23%) e de Bromo ( $^{79}\text{Br}$  50,7%;  $^{81}\text{Br}$  49,3%) em sua abundância natural, pede-se, com base na intensidade conferida pela contribuição isotópica para o íon molecular, o tipo e o número de halogênio(s) presente em cada substância.

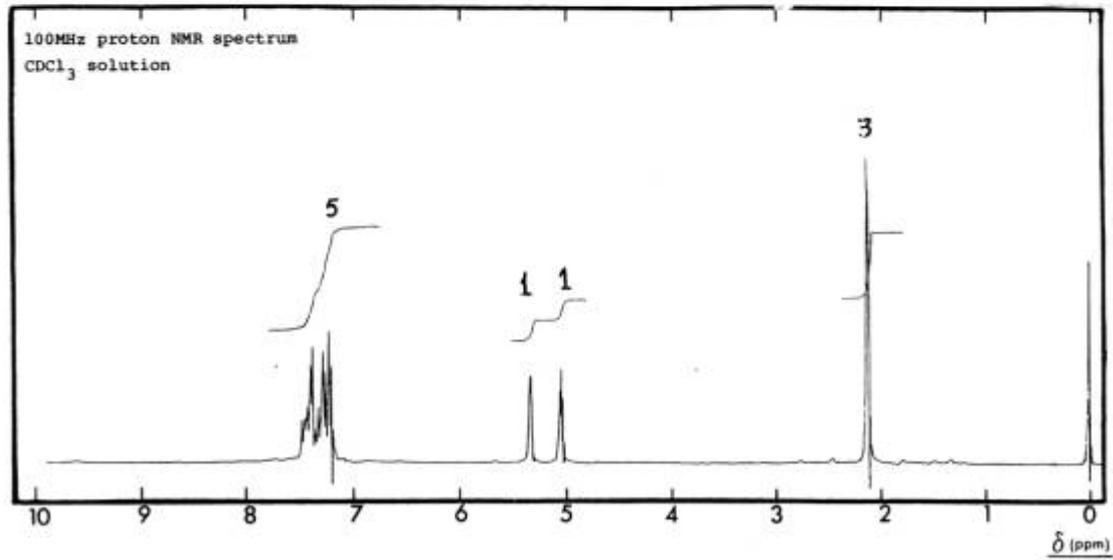
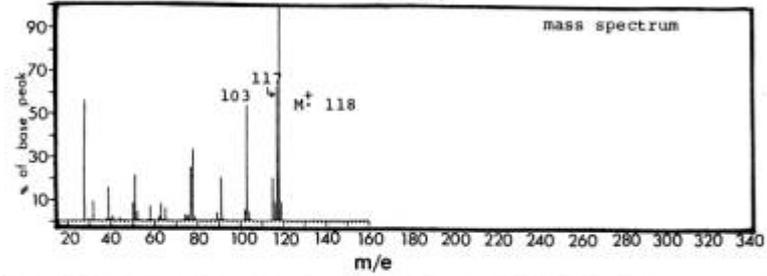
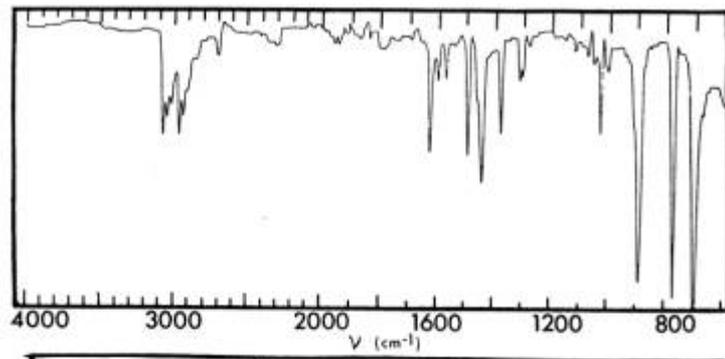




## Item 2

Abaixo são dados os espectros de massa (70eV), infravermelho (filme) e RMN <sup>1</sup>H (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) das substâncias F (91,5% C; 8,5% H) e G (80,0% C; 6,7% H). Com relação a isto pede-se:

- Escrever as fórmulas moleculares de F e G;
- Escrever as estruturas químicas de F e G;
- Escolher, para cada substância, somente duas bandas quaisquer acima de 1200 cm<sup>-1</sup>, e duas abaixo, para indicar o número de onda e o tipo de vibração responsável pela absorção;
- Escrever a estrutura (pelo menos três unidades) do produto de policondensação da substância F, em meio ácido;
- Escrever a estrutura (pelo menos três unidades) de qualquer produto de copolimerização de G e F, em meio ácido.
- Escrever a estrutura do produto acetilado pelo tratamento do copolímero do item "e" com anidrido acético/piridina.

**F**

**G**