



## IV Olimpíada Brasileira do Ensino Superior de Química

### GABARITO

#### QUESTÃO 1

- A) Método 1:  $y = 3,7691 [\text{MVK}] + 0,2168$ ; Método 2:  $y = 4,7214 [\text{MVK}] + 0,4157$
- B) A sensibilidade da curva de uma calibração reflete o quanto de incremento de sinal pode ser observado com o aumento da concentração do analito em solução, este parâmetro pode ser numericamente avaliado pelo coeficiente angular da curva analítica do método. Desta forma, método 2 apresenta a maior sensibilidade para determinação do MKV, uma vez que este apresentou o maior coeficiente angular para a equação analítica.
- C)  $C_{\text{MVK}} = 1,65 \text{ mg L}^{-1}$

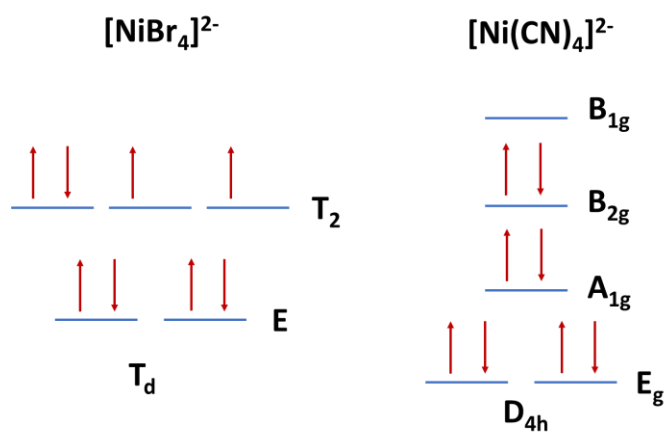
#### QUESTÃO 2

- A) Pressão  $\text{PH}_3 = 0,06 \text{ bar}$ ; Pressão de  $\text{H}_2 = 0,87 \text{ bar}$
- B)  $K = 183$
- C) (i) Nada acontece. Uma vez que o fósforo apresenta-se no estado sólido, este não influencia na constante de equilíbrio e, portanto, não altera a concentração das substâncias.
- (ii) A reação se desloca para formar mais reagente, aumentando a concentração de fosfina.
- (iii) Ao se expandir o recipiente, a reação desloca-se para o sentido onde há a produção de mais moléculas. Assim, como nos reagentes há dois mols de fosfina e nos produtos 3 mols, a reação se desloca para formar mais produtos.

#### QUESTÃO 3

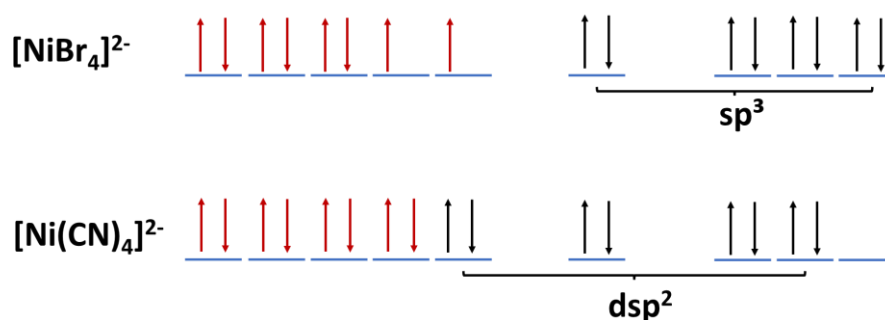
- A)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightarrow$  tetracianidoniquelato(II) (Nomenclatura atual) ou tetracianoniquelato(II)
- $[\text{Ni}(\text{Br})_4]^{2-} \rightarrow$  tetrabromidoniquelato(II) (Nomenclatura atual) ou tetrabromoniquelato(II)

B)



C)

Usado o diagrama da Teoria da Ligação de Valência, temos:



Como o  $\text{Br}^-$  não é capaz de emparelhar os elétrons-d do níquel(II), os ligantes ocuparão os orbitais 4s e 4p, resultando em uma hibridação do tipo  $sp^3$  e, por consequência, uma geometria tetraédrica.

Como o  $\text{CN}^-$  emparelha os elétrons-d do níquel(II), os ligantes ocuparão os orbitais 4s e 4p, resultando em uma hibridação do tipo  $dsp^2$  e, por consequência, uma geometria quadrado planar.

D)

Determinação do Grupo Pontual

Grupo pontual  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$  é  $T_d$  (Tetraédrico)

Obtenção de  $\Gamma_\sigma$ :

E: 4 ligações  $\rightarrow$  Valor = 4

$C_3$ : Ao realizar a operação  $C_3$ , 1 ligação fica fixa e 3 mudam de lugar  $\rightarrow$  Valor = 1

$C_2$ : Ao realizar a operação  $C_2$ , nenhuma ligação fica na posição inicial  $\rightarrow$  Valor = 0

$S_4$ : Ao realizar a operação  $S_4$ , nenhuma ligação fica na posição inicial  $\rightarrow$  Valor = 0

$\sigma_d$ : Ao realizar a operação  $\sigma_d$ , duas ligações ficam na posição e inicial e 2 mudam  $\rightarrow$  Valor = 2

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1
$E$	2	-1	2	0	0
$T_1$	3	0	-1	1	-1
$T_2$	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_\sigma$	4	1	0	0	2

Deconvoluindo  $\Gamma_\sigma$  em suas representações irreduzíveis.

$$\text{Ordem} = 1 + 8 + 3 + 6 + 6 = 24$$

$$A_1 = \frac{1}{24} (4 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 8 + 0 \cdot 1 \cdot 3 + 0 \cdot 1 \cdot 6 + 2 \cdot 1 \cdot 6) = 1$$

$$A_2 = \frac{1}{24} [4 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 8 + 0 \cdot 1 \cdot 3 + 0 \cdot (-1) \cdot 6 + 2 \cdot (-1) \cdot 6] = 0$$

$$E = \frac{1}{24} [4 \cdot 2 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 8 + 0 \cdot 2 \cdot 3 + 0 \cdot 0 \cdot 6 + 2 \cdot 0 \cdot 6] = 0$$

$$T_1 = \frac{1}{24} [4 \cdot 3 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 8 + 0 \cdot (-1) \cdot 3 + 0 \cdot 1 \cdot 6 + 2 \cdot (-1) \cdot 6] = 0$$

$$T_2 = \frac{1}{24} [4 \cdot 3 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 8 + 0 \cdot (-1) \cdot 3 + 0 \cdot (-1) \cdot 6 + 2 \cdot (-1) \cdot 6] = 1$$

$$\text{Resposta: } \Gamma_\sigma = A_1 + T_2$$

#### QUESTÃO 4

A) O caráter iônico da ligação aumenta com a diferença de eletronegatividade ( $\Delta\chi$ ) entre o cátion e o ânion.

Os valores de  $\chi(\text{Li}) = 0,98$  e  $\chi(\text{Ag}) = 1,93$

Para o Li, os valores de  $\Delta\chi$  variam de 1,68 à 3,00.

Já para os compostos de prata os valores de  $\Delta\chi$  variam de 0,73 até 2,05.

Devido à essa variação, quando comparamos os haletos é verificado que os compostos de lítio têm maior caráter iônico que os compostos de prata, apresentando menores desvios ( $\Delta U_0$ ) ao modelo de Born-Landé.

Quando comparamos os compostos de mesmo cátion entre si, quanto maior o raio, maior a capacidade da nuvem eletrônica do haleto deformar. Essa propriedade é chamada de polarizabilidade.

Quanto maior for a polarizabilidade do ânion, maior a capacidade da nuvem eletrônica de migrar para o eixo interiônico, aumentando assim o caráter covalente da ligação.

Portanto, quanto maior o raio do haleto, maior serão os desvios ( $\Delta U_0$ ) ao modelo de Born-Landé.

$$Oc (\hat{\text{â}}\text{ion}) = 8 \text{ íons de vértice} \cdot \frac{1}{8} + 6 \text{ íons de face} \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ íons}$$

$$Oc (\text{cátion}) = 1 \text{ íons de centro} \cdot 1 + 12 \text{ íons de aresta} \cdot \frac{1}{4} = 4 \text{ íons}$$

Ou seja, a ocupância é de 4 fórmulas iônicas (MX).

$$a = 2 \cdot r_{\text{cátion}} + 2 \cdot r_{\text{ânion}} = 2 \cdot (0,82 \text{ \AA} + 1,19 \text{ \AA}) = 4,02 \text{ \AA} = 4,02 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Utilizando a relação da densidade:

$$d = \frac{Oc \cdot MM}{N_A \cdot a^3}$$

Rearranjando a equação, temos:

$$MM = \frac{d \cdot N_A \cdot a^3}{Oc}$$

Substituindo os valores:

$$MM = \frac{2,65 \text{ g cm}^{-3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (4,02 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3}{4}$$

$$MM = 25,92 \text{ mol}^{-1}$$

Composto	LiF	LiCl	LiBr	LiI	AgF	AgCl	AgBr	AgI
Massa Molar/ g mol <sup>-1</sup>	25,94	42,39	86,84	133,85	126,87	143,32	187,77	234,77

A partir dos valores de massa molar é possível concluir que o composto em questão é o LiF.

## QUESTÃO 5

A) Qual é a expressão para o trabalho realizado na expansão do estado ( $p_i, V_i$ ) para o estado ( $p_f, V_f$ )?

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

No caso do trabalho adiabático,

$$p = \frac{c}{V^\gamma}$$

Ou simplesmente,

$$p = c \cdot V^{-\gamma}$$

Substituindo a relação entre pressão e volume na equação do trabalho, temos:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} c \cdot V^{-\gamma} dV$$

Desenvolvendo a integração, temos:

$$w = - c \cdot \int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma} dV$$

$$w = - c \cdot \left. \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right|_{V_i}^{V_f}$$

$$w = - c \cdot \frac{V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

$$w = \frac{c \cdot V_f^{1-\gamma} - c \cdot V_i^{1-\gamma}}{\gamma - 1}$$

Como  $c = pV^\gamma$ , podemos substituir  $c$  por  $p_f \cdot V_f^\gamma$  e  $p_i \cdot V_i^\gamma$ :

$$w = \frac{p_f \cdot V_f^\gamma \cdot V_f^{1-\gamma} - p_i \cdot V_i^\gamma \cdot V_i^{1-\gamma}}{\gamma - 1}$$

Simplificando, temos:

$$w = \frac{p_f \cdot V_f^\gamma \cdot V_f^{1-\gamma} - p_i \cdot V_i^\gamma \cdot V_i^{1-\gamma}}{\gamma - 1}$$

$$w = \frac{p_f \cdot V_f - p_i \cdot V_i}{\gamma - 1}$$

OBS: Com não há consenso entre os autores sobre a convenção do sinal do trabalho, também será considerado o desenvolvimento a partir da equação:

$$w = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

Desde que chegue na relação:

$$w = \frac{p_i \cdot V_i - p_f \cdot V_f}{\gamma - 1}$$

B) Substituindo os valores na equação do item (A)

$$w = \frac{2,00 \cdot 10^5 Pa \cdot 3,16 \cdot 10^{-3} m^3 - 1,00 \cdot 10^6 Pa \cdot 1,00 \cdot 10^{-3} m^3}{1,41 - 1}$$

$$w = -897,6 J$$

R: O sistema realiza um trabalho de 897,6 J sobre a vizinhança

OBS: Com não há consenso entre os autores sobre a convenção do sinal do trabalho, também será considerado correto o valor de:

$$w = +897,6 J$$

C) Neste caso a energia proveniente do trabalho do sistema de expansão se converterá em energia potencial gravitacional:

$$w = mgh$$

Desta forma, a altura máxima (considerando que não há perda de energia) atingida por esse corpo é dada pela relação:

$$h = \frac{w}{mg}$$

Substituindo os valores numéricos:

$$h = \frac{897,6 J}{0,100 kg \cdot 9,81 m s^{-2}}$$

$$h = 915 m$$

R: Logo, a altura máxima desse objeto é de 915 metros.

### QUESTÃO 6

A) Utilizando a equação de Kapustinskii

$$E = K \frac{v \cdot z^+ \cdot z^-}{r^+ + r^-} \left( 1 - \frac{d}{r^+ + r^-} \right)$$

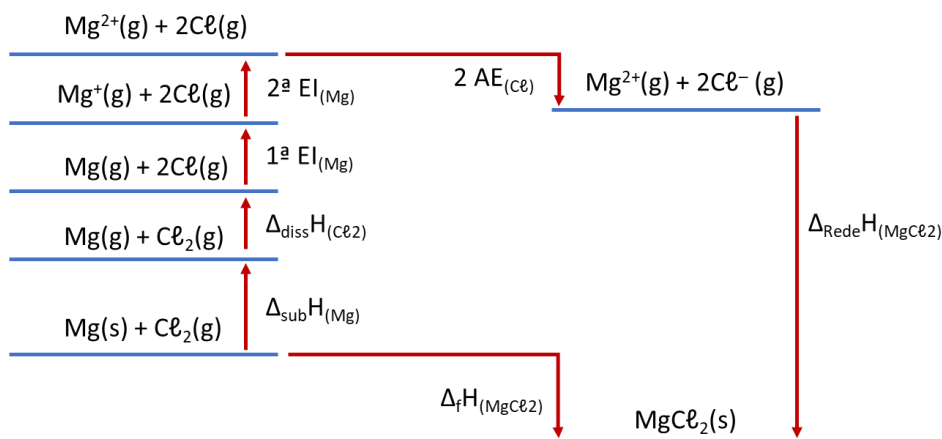
E substituindo os valores

$$E = 1,202 \cdot 10^{-4} J m mol \frac{3 \cdot 2 \cdot 1}{6,6 \cdot 10^{-11} m + 1,81 \cdot 10^{-10} m} \left( 1 - \frac{3,45 \cdot 10^{-11} m}{6,6 \cdot 10^{-11} m + 1,81 \cdot 10^{-10} m} \right)$$

$$E = 2,512 \cdot 10^6 J \text{ ou } 2512 kJ$$

Temos que a energia de rede seja 2512 kJ.

B)



Através da análise do ciclo, podemos chegar na seguinte relação:

$$\Delta_f H_{(MgCl_2)} = \Delta_{sub}H_{(Mg)} + \Delta_{diss}H_{(Cl_2)} + 1^a EI_{(Mg)} + 2^a EI_{(Mg)} + 2 \cdot AE_{(Cl)} + \Delta_{rede}H_{(MgCl_2)}$$

Conversões de Unidades:

$$1^{\text{a}} \text{ EI (Mg)}: 7,646 \text{ eV} \rightarrow 737,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$2^{\text{a}} \text{ EI (Mg)}: 15,035 \text{ eV} \rightarrow 1450,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{AE (Cl)}: -3,78 \text{ eV} \rightarrow -364,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Substituindo os valores:

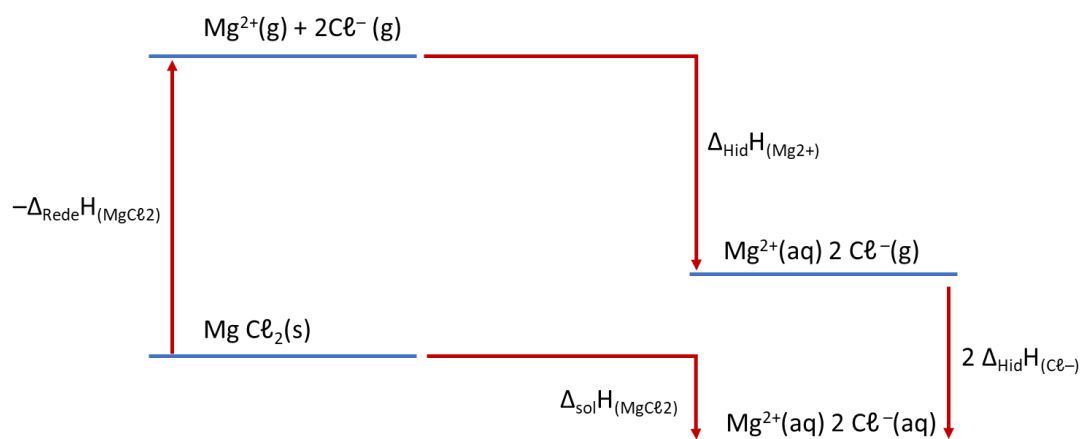
$$\frac{\Delta_f H_{(\text{MgCl}_2)}}{\text{kJ mol}^{-1}} = 167,2 + 241,6 + 737,7 + 1450,7 + 2 \cdot (-364,7) + (-2512)$$

$$\frac{\Delta_f H_{(\text{MgCl}_2)}}{\text{kJ mol}^{-1}} = -644,2$$

Resposta

A entalpia de formação do  $\text{MgCl}_2$  é de  $-644,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

C)



Através da análise do ciclo, podemos chegar na seguinte relação:

$$\Delta_{\text{sol}}H_{(\text{MgCl}_2)} = -\Delta_{\text{rede}}H_{(\text{MgCl}_2)} + \Delta_{\text{Hid}}H_{(\text{Mg}^{2+})} + 2 \cdot \Delta_{\text{Hid}}H_{(\text{Cl}^-)}$$

Rearranjando a solução para isolar o termo da entalpia de hidratação do  $\text{Mg}^{2+}$ , fica:

$$\Delta_{\text{Hid}}H_{(\text{Mg}^{2+})} = \Delta_{\text{sol}}H_{(\text{MgCl}_2)} + \Delta_{\text{rede}}H_{(\text{MgCl}_2)} - 2 \cdot \Delta_{\text{Hid}}H_{(\text{Cl}^-)}$$

Substituindo os valores numéricos:

$$\frac{\Delta_{\text{Hid}}H_{(\text{Mg}^{2+})}}{\text{kJ mol}^{-1}} = -150,5 + (-2512) - 2 \cdot (-383,7)$$

$$\frac{\Delta_{\text{Hid}}H_{(\text{Mg}^{2+})}}{\text{kJ mol}^{-1}} = -1895,1$$

Resposta:

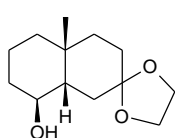
A entalpia de hidratação do  $\text{Mg}^{2+}(\text{g})$  é  $-1895,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

## QUESTÃO 7

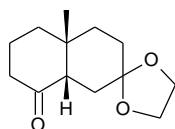
- A) Dentre os grupos citados os hidrocarbonetos apresentariam maior  $R_f$  em um eluente de baixa polaridade, pois são os compostos de menor polaridade, considerando as três classes citadas.
- B) Os compostos que seriam revelados com vapor de iodo e a 2,4-DNFH são o geranial e o neral. O vapor de iodo é usado na revelação de compostos insaturados e a 2,4-DNFH na revelação de aldeídos e cetonas.
- C) O reagente de Tollens é usado na identificação de aldeídos, dentre os compostos citados o geranial e o neral apresentam grupo aldeídico.
- Geranial: (*E*)-3,7-dimetilocta-2,6-dienal
- Neral: (*Z*)-3,7-dimetilocta-2,6-dienal
- D) A obtenção do acetato de linalina a partir do linalol pode ser realizada através de uma reação de acetilação.

## QUESTÃO 8

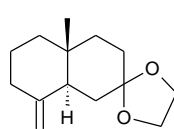
- A)  $R_1 = \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



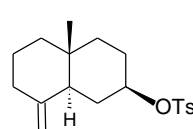
B



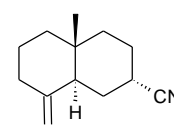
C



E

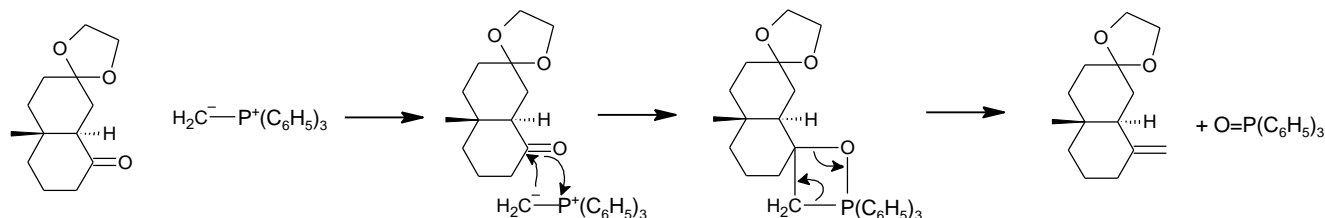


G

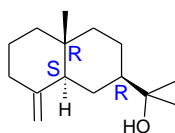


H

B)



C)



I

- D) O composto B por formar ligações de hidrogênio intermoleculares.