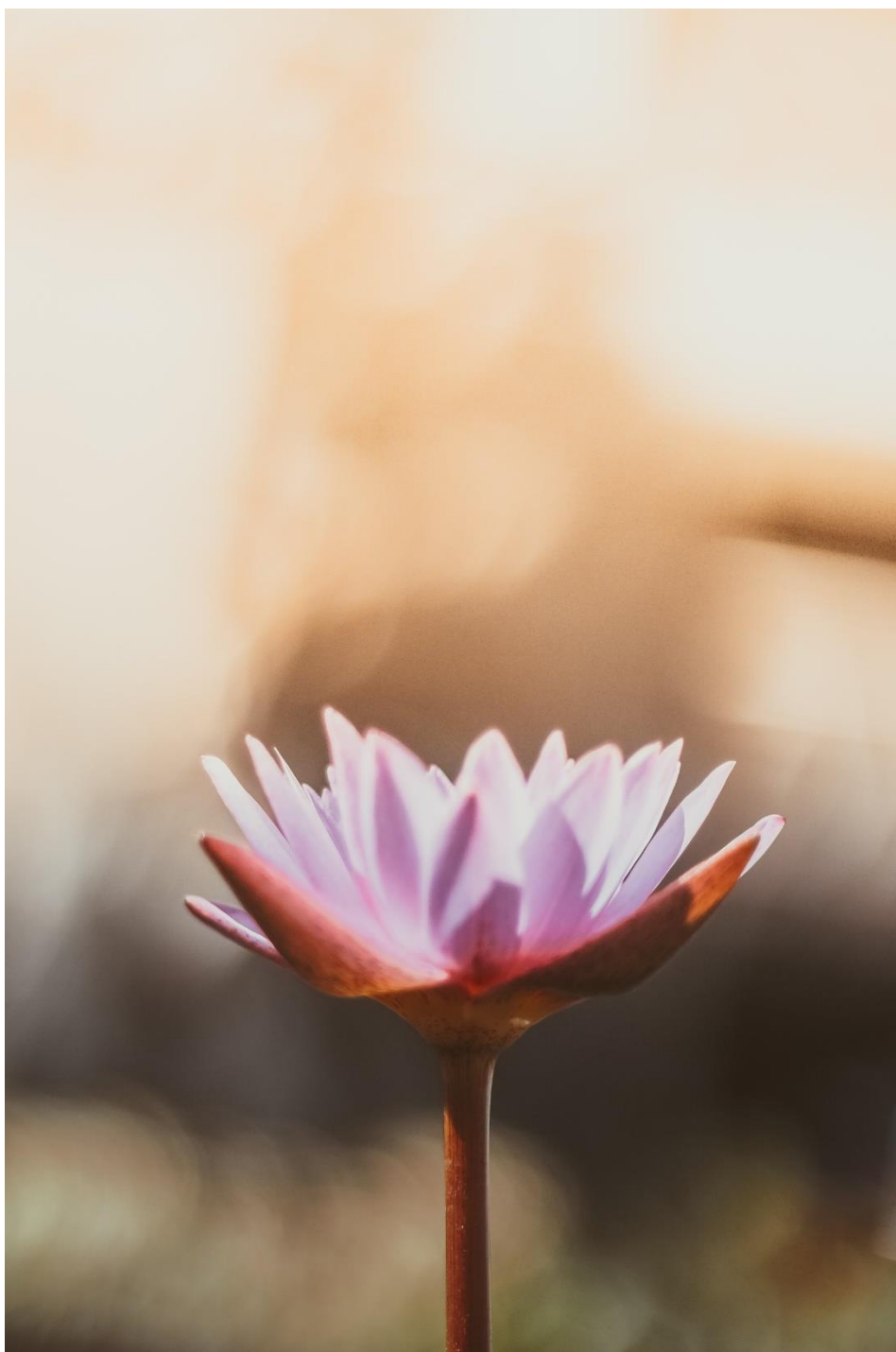




Problemas Avançados de Química

VOLUME 1

Camilo L. M. Moraes

Problemas Avançados de Química

Volume 1

Camilo L. M. Morais

*Tradução e adaptação dos problemas preparatórios da
46^a Olimpíada Internacional de Química*



**Attribution
CC BY**

cdlmedeiros-de-morai@uclan.ac.uk

Sumário

1. Moléculas polares e não-polares	2
2. Cálculos de energia reticular para compostos iônicos	4
3. Quantização.....	7
4. Partículas em caixas bi- e tridimensionais	9
5. Cabo-de-guerra.....	11
6. Termodinâmica aplicada	12
7. Reações de complexação.....	14
8. Chumbo	17
9. Eletroquímica Aplicada.....	19
10. Ácido Fosfórico.....	21
11. Cinética Química.....	22
12. Decomposição do Peróxido de Hidrogênio	24
13. Imidazol	25
14. Não há perfume sem Jasmim.....	27
15. Cefalotina	30

1. Moléculas polares e não-polares

Em Química, uma molécula é considerada não-polar quando seu centro de carga positiva e centro de carga negativa coincidem, isto é, quando a distribuição de carga é simétrica na molécula. Por outro lado, quando a molécula possui dois centros de carga positiva e negativa distintos (não coincidentes), ela é considerada polar.

Esta propriedade de distribuição de carga é medida por uma quantidade chamada de momento de dipolo ($\vec{\mu}$), a qual é definida como o produto da magnitude de carga q pela distância $\vec{l}$ entre as cargas:

$$\vec{\mu} = q\vec{l}$$

Por convenção, em física, o momento de dipolo é um vetor entre o centro de carga negativo (origem) e o centro de carga positivo (destino). Contudo, em alguns livros de Química, tem-se o inverso: o vetor $\vec{\mu}$ partindo do centro de carga positivo (origem) para o centro de carga negativo (destino). Aqui, a segunda convenção é usada.

O momento de dipolo é geralmente expressado em debyes (D). A relação entre debyes (D) e coulomb metros (C m) em unidades SI é: $1 \text{ D} = 3.33 \times 10^{-30} \text{ C m}$.

1.1 O momento de dipolo é intrinsecamente relacionado com a geometria molecular. Para se calcular o momento de dipolo resultante μ de uma molécula multi-atômica, nós podemos somar os vetores de momento de dipolo individuais para cada ligação. Neste caso, cada ligação individual possui seu próprio momento de dipolo chamado de momento de ligação.

Para uma molécula não-linear com três átomos, ABC, o momento de dipolo resultante μ pode ser calculado somando os vetores $\vec{\mu}_1$ (momento de ligação AB) e $\vec{\mu}_2$ (momento de

ligação AC). Levando em consideração que α é o ângulo entre a ligação AB e AC, deduza a equação geral para calcular o momento de dipolo resultante μ para um molécula ABC.

1.2 Levando em consideração os momentos de ligação individuais para cada molécula, resolva:

a) A molécula de CO_2 é linear. Calcule o momento de dipolo resultante μ para esta molécula.

b) Um molécula não-linear no formato A_2B , tal como H_2S , tem um momento de dipolo resultante $\mu \neq 0$. Determine μ para H_2S se $\mu_{\text{SH}} = 2.61 \times 10^{-30} \text{ C m}$ e o ângulo de ligação é $\alpha = 92.0^\circ$.

1.3 O ângulo de ligação HCH na molécula de formaldeído é determinado experimentalmente como sendo aproximadamente 120° ; e os momentos de ligação C-H e C-O são $\mu_{\text{CH}} = 0.4 \text{ D}$ e $\mu_{\text{CO}} = 2.3 \text{ D}$, respectivamente.

a) Determine os orbitais hibridizados dos átomos C e O, e desenhe os orbitais se superpondo na molécula de formaldeído.

b) Calcule μ para o formaldeído em debyes (D). Leve em consideração a ordem de eletronegatividade $\chi_{\text{O}} > \chi_{\text{C}} > \chi_{\text{H}}$.

1.4 Os momentos de dipolo resultante para água e dimetil éter no estado gasoso são iguais a 1.84 D e 1.29 D, respetivamente. O ângulo de ligação formado pelas duas ligações OH na molécula de água é 105° . O ângulo de ligação formado pelas duas ligações OC na molécula de éter é 110° . Calcule os ângulos de ligação OH e CO na molécula de metanol, dado que o momento de dipolo resultante da molécula de metanol é 1.69 D. Para esse problema, leve em consideração que momentos de ligações individuais não mudam para moléculas diferentes.

2. Cálculos de energia reticular para compostos iônicos

2.1 Lítio é o metal mais leve, e não existe em sua forma pura na natureza devido a sua alta reatividade com água e oxigênio. Lítio rapidamente forma um íon com carga +1 quando reage com não-metais. Escreva as seguintes reações químicas em temperatura ambiente:

a) Lítio reage com água.

b) Lítio reage com Cl_2 .

c) Lítio reage com ácido sulfúrico diluído, e com ácido sulfúrico concentrado.

2.2 A variação de entalpia de uma dada reação é a mesma independentemente do número de etapas (Lei de Hess). Usando os dados a seguir:

Entalpia de sublimação do Li(s) , $\Delta_s H = 159 \text{ kJ/mol}$.

Energia de ionização do Li(s) , $I = 5.40 \text{ eV}$.

Entalpia de dissociação do $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\Delta_D H = 242 \text{ kJ/mol}$.

Electroafinidade do Cl(g) , $E = -3.84 \text{ eV}$.

Entalpia de formação do LiCl(s) , $\Delta_f H = -402.3 \text{ kJ/mol}$.

$$r_{\text{Li}^+} = 0.62 \text{ \AA}; r_{\text{Cl}^-} = 1.83 \text{ \AA}; N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

a) Desenhe o ciclo de Born-Haber para formação do cristal de cloreto de lítio.

b) Calcule a energia reticular U_o (kJ/mol) usando o ciclo de Born-Haber.

2.3 Em prática, além do ciclo de Born-Haber, dados experimentais podem ser empregados para se calcular energia reticulares. Uma das fórmulas semi-empíricas para se calcular a energia reticular U_o de um composto iônico foi proposta por Kapustinskii, como:

$$U_o = -287.2 \frac{Z_+ Z_- \sum v}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{0.345}{r_+ + r_-} \right)$$

onde, v é o número de íons na fórmula empírica do composto iônico; r_+ e r_- são os raios do cátion e ânion em Å, respectivamente; Z_+ e Z_- são as cargas do cátion e ânion, respectivamente; e U_o é a energia reticular em kcal/mol.

Use a fórmula de Kapustinskii para calcular U_o (em kJ/mol) do cristal LiCl, dado que 1 cal = 4.184 J.

2.4 Baseado nos resultados dos dois métodos de cálculo em **2.2** e **2.3**, e dado que $U_{LiCl} = 849.04 \text{ kJ/mol}$, escolha a afirmativa correta:

- i) De acordo com ciclo de Born-Haber e a fórmula de Kapustinskii para o cristal de cloreto de lítio, ambos os métodos resultam em valores de energia reticular próximos ao valor experimental.
- ii) Apenas o resultado obtido pelo ciclo de Born-Haber é próximo ao valor experimental.
- iii) Apenas o resultado obtido pela fórmula de Kapustinskii é próxima ao valor experimental.

2.5 Na formação do cristal de LiCl é observado que o raio do cátion de lítio é menor que o ânion cloreto. Portanto, os íons de lítio ocupam as posições octaédrais entre seis íons cloretos que o circundam. O comprimento da borda da célula cúbica unitária do LiCl é 5.14 Å.

- a) Calcule o raio iônico do Li^+ e Cl^- .
- b) Compare o valor do raio calculado com os raios experimentais ($\text{Li}^+ = 0.62 \text{ Å}$, $\text{Cl}^- = 1.83 \text{ Å}$) e escolha a afirmativa correta:

- i) Ambos os raios calculados para o Li^+ e Cl^- são próximos aos valores experimentais.
- ii) Apenas o raio calculado para o Li^+ é próximo do valor experimental.
- iii) Apenas o raio calculado para o Cl^- é próximo ao valor experimental.

3. Quantização

Os níveis de energia para um elétron em uma caixa unidimensional é dado por:

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

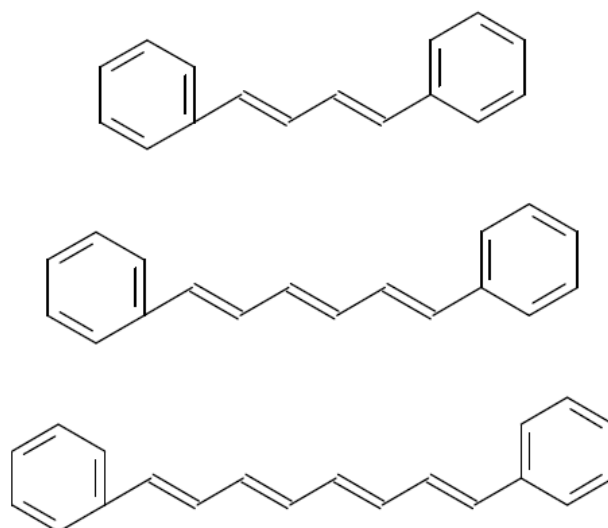
onde h é a constante de Planck, m é a massa do elétron, e L é o comprimento da caixa.

3.1 Os elétrons π numa molécula conjugada linear neutra são tratados como partículas individuais em uma caixa unidimensional. Assuma que os elétrons π são deslocados ao longo do comprimento molecular com um número total de N elétrons π e que seu arranjo é governado pelos princípios da mecânica quântica.

a) Proponha a expressão geral para $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ quando um elétron é excitado do orbital HOMO para o LUMO.

b) Determine a expressão para se obter o comprimento de onda λ de absorção entre os orbitais HOMO e LUMO.

3.2 Aplique o modelo de elétrons π numa caixa unidimensional para três moléculas de corantes com as estruturas abaixo. Assuma que os elétrons π são deslocados no espaço entre os dois grupos fenil, com comprimento L de aproximadamente $(2k + 1)(0.140)$ nm, em que k é o número de ligações duplas.



a) Determine o nome de acordo com as normas da IUPAC para cada um dos corantes (1, superior; 2, centro; 3, inferior).

b) Calcule o comprimento L da caixa ($\text{\AA}$) para cada um dos corantes.

c) Determine o comprimento de onda λ (nm) de absorção para cada um dos corantes.

3.3 Recalcule o comprimento L da caixa ($\text{\AA}$) para os três corantes, levando em consideração que os elétrons π são deslocados sobre uma cadeia linear conjugada. O ângulo da ligação C-C é 120° e o comprimento médio da ligação C-C é 0.140 nm .

3.4 Dado os valores experimentais do comprimento de onda λ de absorção abaixo, calcule:

	Corante 1	Corante 2	Corante 3
λ (nm)	328.5	350.9	586.1

a) O comprimento L da caixa ($\text{\AA}$) da cadeia conjugada linear para cada um dos corantes.

b) Compare os resultados obtidos em **3.2** e **3.3**. Qual método se adequa melhor aos resultados experimentais.

4. Partículas em caixas bi- e tridimensionais

4.1 Baseado na equação para uma partícula na caixa unidimensional do problema **Q3**, leve em consideração um elétron numa caixa unidimensional de tamanho 10 nm sendo excitado do estado fundamental para um estado mais alto de energia ao absorver um fóton com comprimento de onda de 1.374×10^{-5} m.

- Qual a diferença de energia (ΔE) entre o estado fundamental e excitado?
- Qual o nível de energia final após a transição eletrônica?

4.2 O tratamento de uma partícula numa caixa unidimensional pode ser estendido para uma caixa bidimensional com dimensões L_x e L_y gerando a seguinte expressão:

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$$

Os dois números quânticos independentemente podem apenas assumir valores inteiros. Considere um elétron confinado numa caixa bidimensional com tamanho $L_x = 8.00$ nm na direção x, e $L_y = 5.00$ nm na direção y.

- Quais são os números quânticos permitido para os três primeiros níveis de energia? Calcule os três primeiros níveis de energia, E, e os ordenes em ordem crescente de energia.
- Calcule o comprimento de onda de luz necessário para mover um elétron do primeiro estado excitado para o segundo estado excitado.

4.3 De maneira semelhante, o tratamento de uma partícula numa caixa unidimensional pode ser estendido para uma caixa tridimensional retangular com dimensões L_x , L_y e L_z , gerando a seguinte expressão:

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Os três números quânticos n_x , n_y e n_z independentemente podem apenas assumir valores inteiros. Uma molécula de oxigênio é confinada numa caixa cúbica com volume de 8.00 m^3 . Assuma que essa molécula tem uma energia, E , de $6.173 \times 10^{-21} \text{ J}$, a uma temperatura de 298 K . Em uma aproximação para se estimar a diferença entre os níveis de energia do sistema, assuma que os dois estados de energia mais próximos correspondem a n e $n+1$.

a) Qual o valor de $n = \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right)^{\frac{1}{2}}$ para essa molécula?

b) Qual a diferença de energia entre os níveis n e $n+1$?

4.4 Em mecânica quântica, um nível de energia é dito degenerado quando ele possui dois ou mais estados quânticos diferentes. Considerando uma partícula numa caixa cúbica, qual a degenerescência do nível de energia 7 vezes maior que o estado fundamental?

5. Cabo-de-guerra

A tabela a seguir contém a energia molar de Gibbs para diferentes temperaturas de reação:

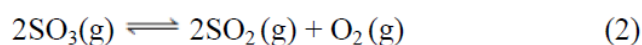
$$\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \quad (1)$$

T/°C	527	552	627	680	727
$\Delta_r G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	21.704	20.626	14.210	9.294	4.854

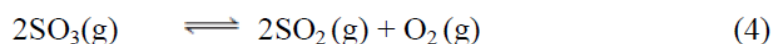
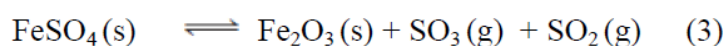
5.1 Use a equação de Van Hoff para calcular o $\ln K_{p1}$ para cada temperatura.

5.2 Plot o $\ln K_{p1}$ versus $1/T$ para determinar o valor de $\Delta_r H^\circ$ em kJ/mol.

5.3 Usando a equação da reta do plot entre $\ln K_{p1}$ versus $1/T$, determine K_{p2} para a seguinte reação a 651.33 °C:



5.4 15.19 g de $\text{FeSO}_4(\text{s})$ foi aquecido a 651.33 °C em uma caixa de 1.00 L totalmente selada e a vácuo. As seguintes reações ocorrer na caixa:



Quando o sistema atinge o equilíbrio, a pressão parcial de oxigênio é 21.28 mmHg. Calcule a pressão de equilíbrio de todos os gases e o valor de K_{p3} para reação (3) no equilíbrio.

5.5 Calcule a porcentagem de FeSO_4 que foi decomposta.

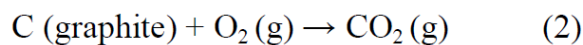
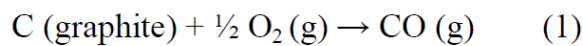
6. Termodinâmica aplicada

6.1 A energia livre de Gibbs desempenha um papel fundamental em termodinâmica aplicada. Ela pode ser calculada baseada na seguinte expressão:

$$\Delta G_{298}^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o$$

em que, ΔG_{298}^o é a variação da energia livre de Gibbs padrão; ΔH_{298}^o é a variação da entalpia padrão; e ΔS_{298}^o é a variação da entropia padrão.

A queima do grafite é representada por duas reações:



A dependência de ΔH^o e ΔS^o de acordo com a temperatura é:

Reação 1:

$$\Delta H_T^o(1) \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) = -112298.8 + 5.94T$$

$$\Delta S_T^o(1) \left(\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right) = 54.0 + 6.21 \ln T$$

Reação 2:

$$\Delta H_T^o(2) \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) = -393740.1 + 0.77T$$

$$\Delta S_T^o(2) \left(\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right) = 1.54 - 0.77 \ln T$$

Baseado nesses dados, determine:

a) A expressão da energia livre de Gibbs como uma função da temperatura, $\Delta G_T^o = f(T)$, para cada reação.

b) A variação de ΔG_T^0 para cada reação quando a temperatura dobra.

6.2 Assuma que durante a reação (1) do problema anterior, o gás CO poderá continuar reagindo com O_2 para formar CO_2 , a uma temperatura de 1400 °C.

a) Escreva a reação para formação do CO_2 .

b) Calcule o ΔG_T^0 para essa reação.

c) Determine a constante de equilíbrio para essa reação.

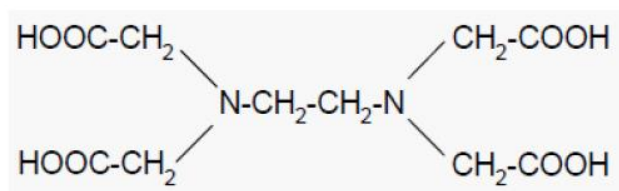
6.3 NiO (s) e CO (g) foram colocados num recipiente fechado, o qual foi aquecido a 1400 °C. Quando o sistema atinge o equilíbrio, quatro espécies foram identificadas: NiO (s), Ni (s), CO (g) e CO_2 (g). As porcentagens molares de CO e CO_2 são 1% e 99%, respectivamente; e a pressão do sistema é 1.0 bar (10^5 Pa).

a) Escreva a reação que ocorreu dentro do recipiente.

b) Calcule a pressão de CO_2 no equilíbrio.

7. Reações de complexação

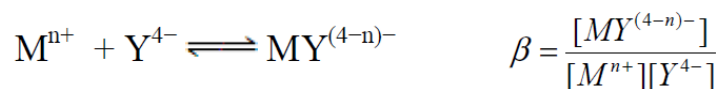
Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) é normalmente usado como reagente para titular íons metálicos. EDTA é um ácido tetra-prótico, abreviado como H_4Y , com a seguinte estrutura:



Como EDTA é pouco solúvel em água, uma forma mais solúvel, Na_2H_2Y , é comumente usado em tais experimentos (H_2Y^{2-}). EDTA forma uma forte ligação de coordenação 1:1 com a maioria dos metais M^{n+} .

7.1 Quantos átomos no EDTA são capazes de ligar com um íon metálico durante a complexação? Desenha a estrutura de um complexo com um metal M^{2+} ligado ao EDTA (H_2Y^{2-}).

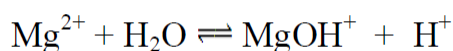
7.2 A reação entre Y^{4-} e um íon metálico M^{n+} tem uma alta constante de formação (constante de estabilidade) β :



Contudo, outros processos ocorrem na solução durante esse tipo de reação, tais como a formação de complexo hidroxido com o íon metálico, equilíbrio ácido-base do H_2Y^{2-} , etc. Para contemplar tais processos paralelos a reação formal, uma constante de formação condicional β' é utilizada para cálculo. β' é determinada a partir de β de acordo com a seguinte expressão:

$$\beta' = \beta \cdot \alpha_{M^{n+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}$$

em que $\alpha_{M^{n+}}$ e $\alpha_{Y^{4-}}$ são as frações do íon metálico livre, $\left(\alpha_{M^{n+}} = \frac{[M]}{[M]'}\right)$, e do Y^{4-} , $\left(\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[Y]'}\right)$, em que $[M]'$ e $[Y]'$ são as concentrações totais de todas as formas de M^{n+} e Y^{4-} , com exceção do $MY^{(4-n)-}$. Dados: H_4Y , $pK_{a1} = 2.00$, $pK_{a2} = 2.67$, $pK_{a3} = 6.16$, $pK_{a4} = 10.26$; e que: $pK_s(Mg(OH)_2) = 10.95$, $\log \beta_{MgY^{2-}} = 8.69$. Na seguinte reação:



1.00 mL de $MgCl_2$ 0.10 M e 1.00 mL de Na_2H_2Y 0.10 M são misturadas. Sabendo que a constante de formação para reação acima é 1.58×10^{-13} , e que o pH da solução resultante é ajustado a 10.26 usando uma solução tampão NH_3/NH_4^+ , calcule a constante de formação condicional (β') do complexo MgY^{2-} , sabendo que o equilíbrio ácido-base do H_2Y^{2-} e a formação do $MgOH^+$ também ocorrem em solução.

7.3 Para se titular íons metálico com EDTA, a constante de formação condicional do complexo metálico $MY^{(4-n)-}$ deve ser alta, normalmente acima de 1.00×10^8 . Para se determinar as concentrações de Mn^{2+} e Hg^{2+} em uma amostra real, dois experimentos foram feitos:

Experimento 1) 25.00 mL de EDTA 0.040 M foi adicionado a 20.00 mL de uma solução contendo a amostra dissolvida. O pH foi ajustado a 10.50 com uma solução tampão. O excesso de EDTA foi então titulado consumindo 12.00 mL de uma solução Mg^{2+} 0.025 M.

Experimento 2) 1.400 g de KCN foi dissolvido em 20.00 mL da solução contendo a amostra, e então 25.00 mL de EDTA 0.040 M foi adicionado. O pH foi ajustado a 10.50 com uma solução tampão. O excesso de EDTA foi titulado consumindo 20.00 mL de uma solução Mg^{2+} 0.025 M.

- a) Prove que Hg^{2+} não pode ser determinado no Experimento 2.
- b) Escreva as reações químicas que ocorrem no Experimento 1 e 2, e calcule a concentração molar de Mn^{2+} e Hg^{2+} . Dados que: $\log \beta_{\text{HgY}^{2-}} = 21.80$, $\log \beta_{\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}} = 38.97$, $\text{pK}_{\text{a}}(\text{HCN}) = 9.35$.

7.4 Na titulação de ácidos ou bases polipróticos, se as razões das constantes de dissociação consecutivas excedem 1.00×10^4 , interações múltiplas são possíveis com um erro menor que 1%. Para isso, apenas ácidos ou bases com constante de equilíbrio maiores que 1.00×10^{-9} podem ser tituladas. Para encontrar o ponto-final da titulação, a faixa de pH do indicador precisa ser próxima do pH do ponto de equivalência (pH_{PE}), que é o ponto em que as quantidades estequiométricas do analito e do titulante são equivalentes. Considerando que 10.00 mL de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 0.25 M é titulada com NaOH 0.20 M, responda:

- a) Escreva a equação química para a reação.
- b) Determine o valor de pH_{PE} .
- c) Qual o melhor indicador para essa titulação? Azul de bromotimol (pH 7.60), vermelho de fenol (pH 8.20) ou fenolftaleína (pH 9.00)?
- d) O erro de titulação, q , é definido como a diferença entre a quantidade de agente titulante adicionado e quantidade de titulante necessário para atingir o ponto de equivalência:

$$q = \frac{C_{\text{NaOH}}V_1 - C_{\text{NaOH}}V_2}{C_{\text{NaOH}}V_2} = \frac{V_1 - V_2}{V_2}$$

Calcule o volume consumido de NaOH e o erro de titulação se o pH observado da titulação é 7.60 pelo indicador.

8. Chumbo

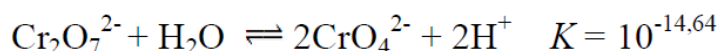
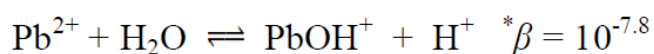
8.1 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ é lentamente adicionada em 20.00 mL de uma mistura contendo Na_2SO_4 0.020 M, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 5.0×10^{-3} M, KI 9.7×10^{-3} M, KCl 0.05 M, e KIO_3 0.0010 M. Quando a cor amarelo brilhante do precipitado PbI_2 começa a aparecer, 21.60 mL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ foi consumido. Dados que $\text{pKs}(\text{PbSO}_4) = 7.66$; $\text{pKs}(\text{Pb}(\text{IO}_3)_2) = 12.61$; $\text{pKs}(\text{PbI}_2) = 7.86$; $\text{pKs}(\text{PbC}_2\text{O}_4) = 10.05$; $\text{pKs}(\text{PbCl}_2) = 4.77$.

- Determine a ordem de precipitação.
- Calcule a concentração da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

8.2 Um dos reagentes mais comuns para determinação de Pb^{2+} é o K_2CrO_4 , que gera um precipitado amarelo de PbCrO_4 , o qual é solúvel em excesso de NaOH. A solubilidade do PbCrO_4 depende não somente do pH, mas também na presença de espécies de coordenação. Dado que a solubilidade do PbCrO_4 em 1 M de ácido acético é $s = 2.9 \times 10^{-5}$ M, calcule o produto de solubilidade K_{ps} do PbCrO_4 .

Dados:

$$\text{pK}_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4.76; \lg \beta_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})^+} = 2.68; \lg \beta_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 4.08; \text{pK}_{a(\text{HCrO}_4^-)} = 6.5$$



8.3 Baterias de ácido de chumbo, comumente conhecidas como bateria de chumbo, possuem duas placas de chumbo: um eletrodo positivo coberto com uma pasta de dióxido de chumbo, e um eletrodo negativo feito com uma esponja de chumbo. Os eletrodos são submersos numa solução eletrolítica contendo água e ácido sulfúrico H_2SO_4 .

Dados: $E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0.126 \text{ V}$; $E_{PbO_2/Pb^{2+}}^0 = 1.455 \text{ V}$; $pK_a(\text{HSO}_4^-) = 2.00$; $pK_s(\text{PbSO}_4) = 7.66$;

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}: 2.303 \frac{RT}{F} = 0.0592 \text{ V}$$

a) Escreve as equações químicas que ocorrem em cada eletrodo, a reação geral da bateria, e o diagrama de célula.

b) Calcule $E_{PbSO_4/Pb}^0$ e $E_{PbO_2/PbSO_4}^0$.

c) Calcule o potencial V da bateria de chumbo se $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.8 \text{ M}$.

9. Eletroquímica Aplicada

9.1 Reações de oxi-redução desempenham um papel importante na química devido ao seu potencial de serem fontes valiosas de energia. Escreva as equações para as seguintes reações químicas:

a) Oxidação da glicose ($C_6H_{12}O_6$) por $KMnO_4$ na presença de ácido sulfúrico para formar CO_2 .

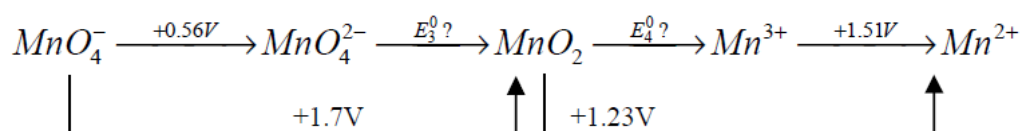
b) Oxidação do $FeSO_4$ por $KMnO_4$ na presença de ácido sulfúrico para formar $Fe_2(SO_4)_3$.

9.2 Do ponto de vista termodinâmico, a variação da energia livre de Gibbs ΔG em uma condição de pressão e temperatura constantes se aproxima da força eletromotiva E de uma reação redox de acordo com a seguinte expressão:

$$\Delta G = -nFE$$

em que n é o número de elétrons transferidos e F é a constante de Faraday.

A relação entre o potencia padrão de redução entre íons Mn em meio ácido é dado por:

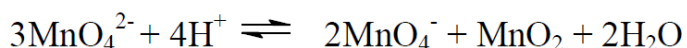


a) Determine o potencial padrão de redução para MnO_4^{2-}/MnO_2 .

b) Determine o potencial padrão de redução para MnO_2/Mn^{3+} .

9.3 Um processo é espontâneo se ΔG é negativo.

a) Determine ΔG para a seguinte reação:



b) A reação é espontânea?

c) Calcule a constante de equilíbrio para a reação.

10. Ácido Fosfórico

10.1 Dado que A é uma solução de H_3PO_4 com pH 1.46, determine:

a) A concentração molar de todas as espécies em A. Dados: $K_a(1) = 7.2 \times 10^{-3}$; $K_a(2) = 6.3 \times 10^{-8}$; $K_a(3) = 4.2 \times 10^{-13}$.

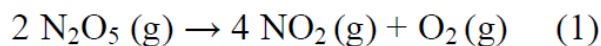
b) O pH de uma solução B, composta de 50 mL de A e 50 mL de $\text{NH}_3(\text{aq})$ 0.4 M. Dado $\text{p}K_{\text{NH}_4^+} = 9.24$.

c) Se o precipitado de NH_4MgPO_4 é formado caso 100 mL de B é misturado com 100 mL de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0.2 M. Dados: ignore a hidrólise do Mg^{2+} , assuma a precipitação do NH_4MgPO_4 como única reação, $K_{\text{ps}}(\text{NH}_4\text{MgPO}_4) = 2.5 \times 10^{-13}$.

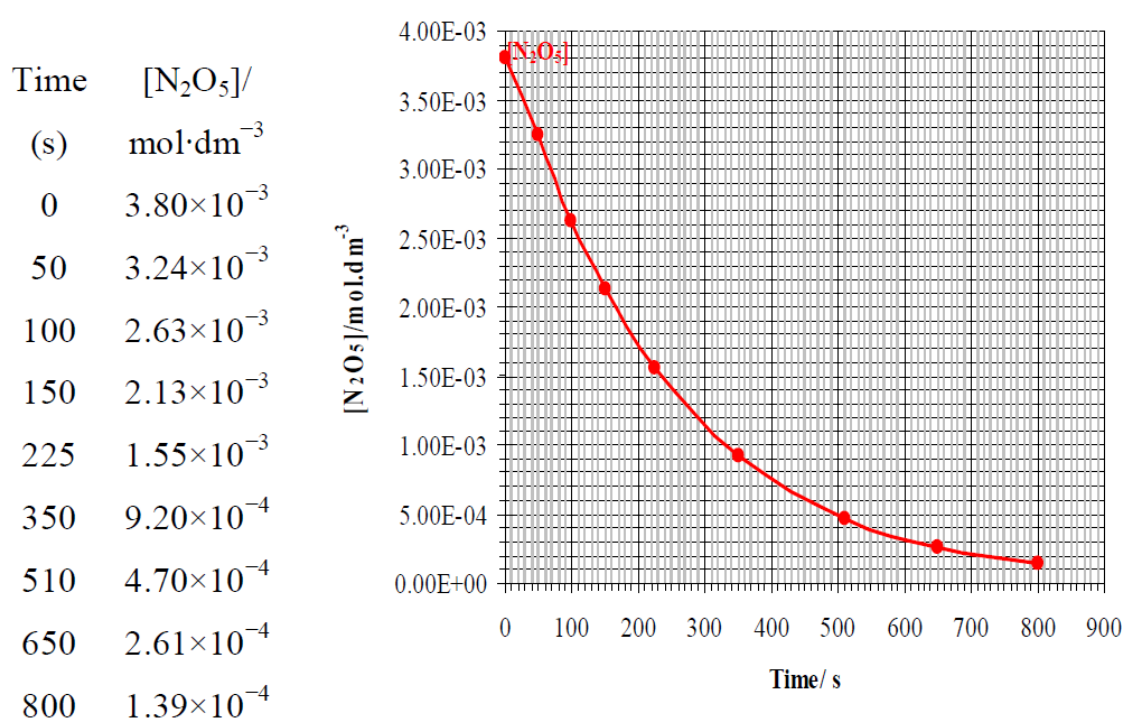
10.2 Calcule a solubilidade do $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Dados: $K_{\text{ps}} = 2.22 \times 10^{-25}$, ignore a hidrólise do Ca^{2+} .

11. Cinética Química

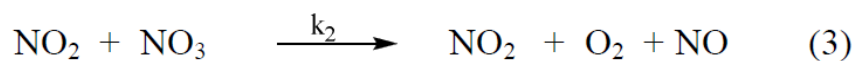
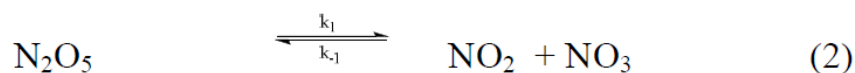
11.1 A decomposição termal do pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5) gasoso tem uma estequiometria independente do tempo:



Uma medida cinética do N_2O_5 a 63.3°C é mostrada na figura abaixo:



O seguinte mecanismo é proposto para a reação:



a) Qual o tempo de meia vida para a decomposição do N_2O_5 a 63.3°C ?

b) Determine a ordem da reação.

c) Escreva a lei de velocidade e a lei de velocidade integrada para a reação.

d) Determine a constante de velocidade da reação.

11.2 A constante de velocidade para a reação acima a 45 °C é $5.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Calcule a energia de ativação e o fator pre-exponencial assumindo que esses dois parâmetros são independentes da temperatura.

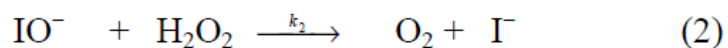
12. Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

12.1 Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é decomposto por iodeto em solução neutra. Uma solução 3% de H_2O_2 é misturada com KI 0.1 M e água em diferentes proporções, e o volume do gás oxigênio liberado $V(\text{O}_2)$ é medido:

Experimento	$V(\text{H}_2\text{O}_2)$, mL	$V(\text{KI})$, mL	$V(\text{H}_2\text{O})$, mL	$V(\text{O}_2)$, mL/min a 298 K e 1 atm
1	25	50	75	4.4
2	50	50	50	8.5
3	100	50	0	17.5
4	50	25	75	4.25
5	50	100	0	16.5

- Determine a ordem da reação com relação ao H_2O_2 e I^- .
- Escreva a reação química e determine a lei de velocidade.
- Calcule a concentração molar de H_2O_2 no início do Experimento 4 e após 4 min.

12.2 O mecanismo da reação anterior envolve duas etapas:



As velocidades das etapas 1 e 2 são diferentes? Qual é a etapa determinante da reação?

13. Imidazol

Compostos heterocíclicos são muito importantes na Química Orgânica e Bioquímica. Compostos com anéis de 5 membros contendo dois heteroátomos são frequentemente encontrados em substâncias importantes na química da vida. Por exemplo, anéis de imidazol estão presentes na histidina (aminoácido essencial), e seu produto de descarboxilação na histamina. Resíduos de histidina são encontrados em sítios ativos de várias enzimas, atuando de forma importante na estrutura e funções de ligação da hemoglobina.

13.1 Desenha a estrutura do 1,3-diazol (imidazol, $C_3H_4N_2$), ânion imidazol-1-ido, cátion imidazol, 1,3-oxazol (oxazol, C_3H_3NO), e 1,3-tiazol (tiazol, C_3H_3NS). Quais estruturas são aromáticas?

13.2 Orderne imidazol, 1,3-oxazol e 1,3-tiazol em ordem decrescente dos pontos de fusão e evaporação.

13.3 Usando fórmulas estruturais, escreve as equações para ionização do imidazol, oxazol e tiazol em água. Ordene-os em ordem decrescente de basicidade.

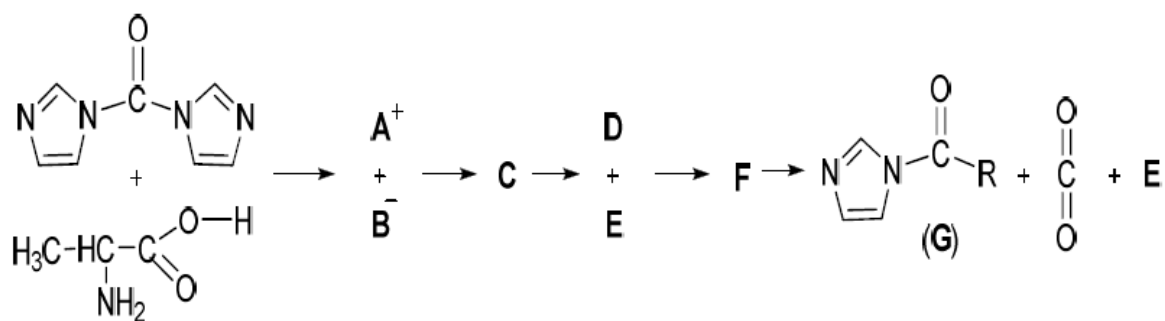
13.4 Proponha o mecanismo de reação do imidazol agindo como catalizador da hidrólise de um composto $RCOOR'$ sem a precipitação de íons OH^- .

13.5 Proponha o mecanismo de reação para formação do 1,1'-carbonildiimidazol ($C_7H_6N_4O$, CDI) a partir do imidazol e fosgênio ($COCl_2$).

13.6 Explique por que a frequência de vibração $C=O$ no infravermelho médio do CDI é 100 cm^{-1} maior do que o 1,1'-carbonildipirrolidina ($CO(C_4H_8N)_2$).

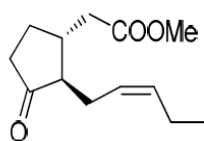
13.7 Escreva as equações para preparação do CDI (a) usando uma mistura de 4 mol de imidazol com 1 mol de fosgênio, e (b) usando uma mistura de 2 mol de imidazol, 1 mol de fosgênio, e 2 mol de NaOH. Qual reação é preferida?

13.8 CDI é bastante utilizado para ativação do grupo carbonil para acoplamento de aminoácidos na síntese de peptídeos. No esquema abaixo um composto ativo **G** é formado a partir do CDI e alanina. Demonstre o mecanismo.

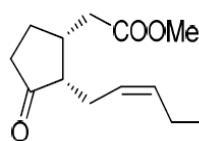


14. Não há perfume sem Jasmim

O Jasmim espanhol tem origem nos vales do Himalaia. Em 1962, E. Demole e E. Lederer isolaram e determinaram claramente as estruturas do componente químico essencial do óleo de Jasmim. Foi obtido uma mistura de dois diastereoisômeros: (*Z*)-(*3R*, *7R*) metil jasmonato e (*Z*)-(*3R*, *7S*) metil jasmonato:



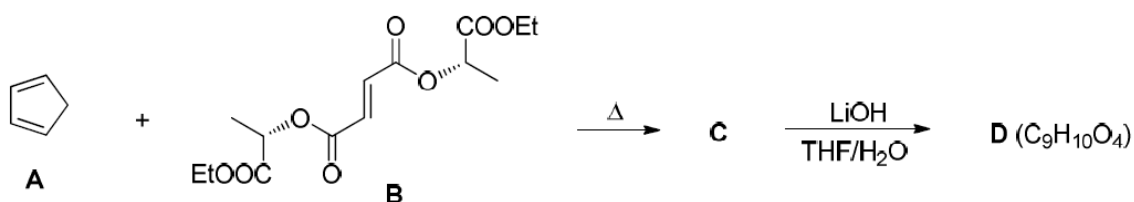
(*Z*)-(*3R*, *7R*) metil jasmonato



(*Z*)-(*3R*, *7S*) metil jasmonato

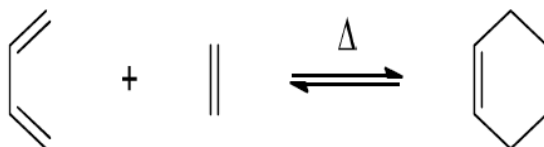
Devido ao seu papel fundamental na indústria de perfumes, a síntese dos jasmonatos tem atraído o interesse de muito químicos. A primeira síntese opticamente pura do (*Z*)-(*3R*, *7S*) metil jasmonato foi realizada em 1990 por Helmchen de acordo com os seguintes passos:

14.1 Primeiro, há a síntese via reação de Diels-Alder entre o ciclopentadieno **A** e o éster **B** do ácido fumárico com (*S*)-etil lactato, gerando **C**.



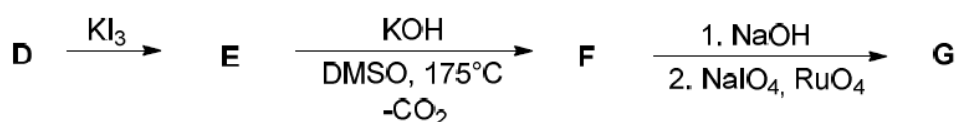
Uma reação de cicloadição (uma forma de reação pericíclica) envolve a formação de ligações entre dois sistemas π para produzir um novo anel (esquema abaixo). O produto tem duas ligações σ a mais e duas ligações π a menos do que os reagentes. A reação de Diels-Alder, chamada de [4+2], é uma cicloadição comumente ativada termicamente

cuja estereoseletividade é uma adição *syn*. Na adição concertada *syn*, a relação estereoquímica entre os substituintes são mantidas nos produtos.

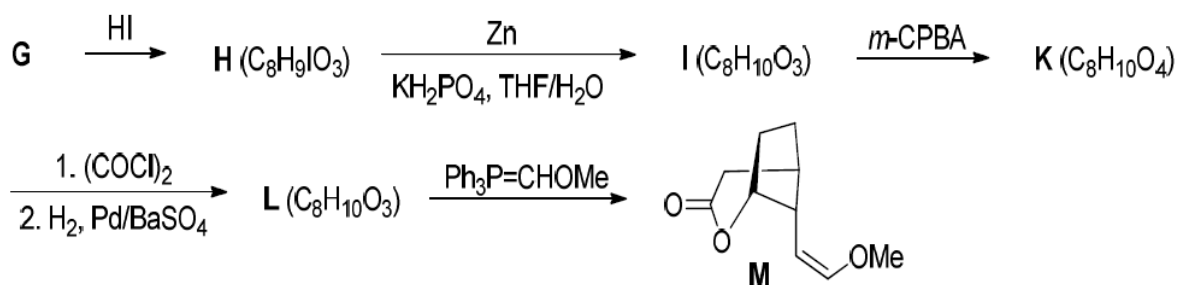


A hidrólise de **C** em solução básica seguida por uma acidificação resulta na formação de **D**. Desenha as estruturas de **C** e **D**.

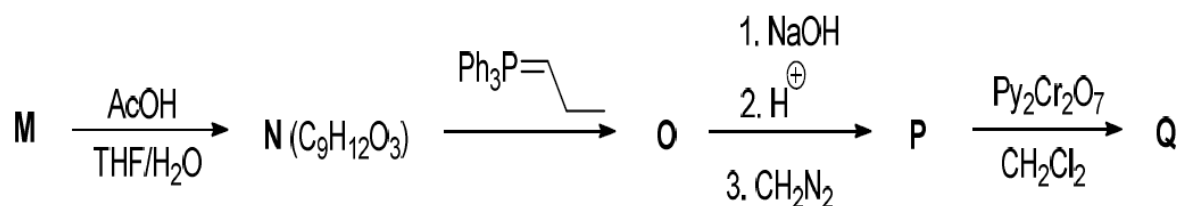
14.2 A reação entre **D** e I_2 em uma solução de KI dá origem a formação do anel de 5 membros lactona do grupo *endo* -COOH. Quando aquecido em meio básico, **E** passa por uma reação de descarboxilação-ciclização para produzir **F**. A hidrólise em meio básico seguido por uma oxidação com $\text{NaIO}_4/\text{RuO}_4$ transforma **F** no ácido γ -keto **G**. Escreva as estruturas de **E**, **F** e **G**.



14.3 **G** reage com HI gerando **H**, composto que contém apenas anéis de 5 membros. Quando **H** reduz por $\text{Zn}/\text{KH}_2\text{PO}_4$ em tetrahydrofurano, ele é transformado no ácido carboxílico **I**, o qual é oxidado por um rearranjo Bayer-Villiger com ácido *meta*-cloroperoxibenzóico (*m*-CPBA), gerando o produto majoritário **K**. **K** é tratado com cloreto de oxalila seguido por uma reação de redução com H_2 catalisada por Pb/BaSO_4 (redução de Rosenmund), gerando **L**. O composto **M** é separado a partir da reação de Witting da mistura entre **L** e $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHOCH}_3$. Desenha as estruturas dos compostos **G** a **L**.

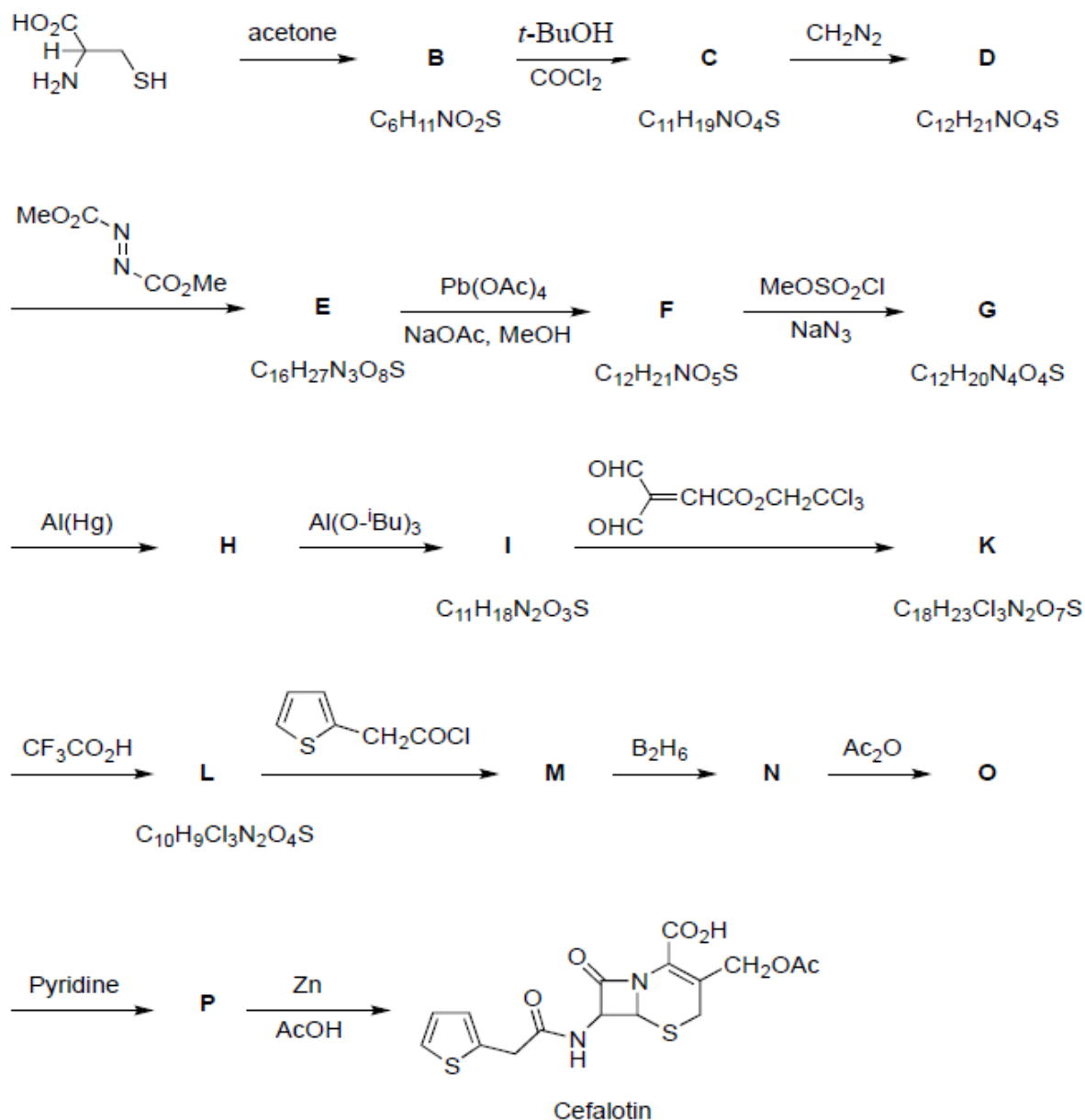


14.4 A hidrólise de **M** numa solução de ácido acético em THF/H₂O produz **N**, o qual através da reação de Witting com Ph₃P=CHCH₂CH₃ gera **O**. A hidrólise de **O** em meio básico, seguida de uma neutralização e então um tratamento com diazometano, resulta na formação de **P**. Por fim, a molécula alvo ((*Z*)-(3*R*, 7*S*) metil jasmonato, **Q**) é obtida através da oxidação de **P** com dicromato de piridina. Escreva as estruturas dos compostos **N** a **P**.



15. Cefalotina

Cefalotina, um derivado da cefalosporina, é um forte antibiótico no combate a bactérias gram (-) e gram (+), mas com baixa toxicidade. Cefalotina é sintetizada a partir da L-cisteína de acordo com o seguinte esquema:



Escreva as estruturas de **B** a **P** e os mecanismos de reação.

NT Thao, NM Hai, NV Noi, TT Tu. *Preparatory Problems 46th International Chemistry Olympiad, Hanoi, Vietnam, 2014.*