

34th International Chemistry Olympiad
Groningen, Quarta-feira, 10 de julho de 2002.
Exame Teórico

Química e Qualidade de Vida andam lado a lado

Tema I Química da vida

- I-1 Oxigênio na sua vida
- I-2 Ciclo do nitrogênio na natureza

Tema II Química de relevância industrial

- II-1 Inulina, uma Nova Matéria-prima Renovável
- II-2 Produção do Metanol
- II-3 Aramidos, Materiais poliméricos de alta performance

Tema III Química das Moléculas funcionais na Natureza

- III-1 Fosfolipídios em membranas
- III-2 Glutathiona, um Mini-Peptídeo Essencial

Tema IV Química Relacionada com a Luz e Energia

- IV-1 Lâmpadas luminosas
- IV-2 Rubi vermelho
- IV-3 Baterias para veículos tracionados

Nome:

Código do Estudante:

- Escreva seu nome e o código do estudante (indicado na sua carteira) em todas as páginas do exame teórico.
- Você tem 5 horas para responder todos os questionamentos e anotar seus resultados nos locais apropriados, você deve parar de escrever imediatamente após o comando STOP for dado. Se você demorar mais de 3 minutos para atender, receberá nota ZERO neste teste.
- Todas as suas respostas devem estar escritas nos locais apropriadas das páginas. Quaisquer anotações feitas fora destes locais não serão consideradas. Não escreva nada no verso das folhas de respostas. Se você necessitar de folhas adicionais ou desejar substituir alguma folha, solicite ao supervisor.
- Para ida ao sanitário: peça permissão ao supervisor.
- Quando você terminar o exame, organize e coloque todas as suas folhas dentro de um envelope apropriado, e sele o envelope. Somente as folhas existentes no envelope selado serão corrigidas.
- Um recibo lhe será dado após você selar o envelope. Não deixe a sala de exame sem ser autorizado para isto.
- Use somente a caneta e a calculadora fornecidas.
- Uma cópia da tabela periódica lhe será entregue.
- Este exame possui **31** páginas de problemas incluindo as folhas com os locais das respostas.
- Uma versão oficial na língua inglesa será fornecida apenas se for solicitada.

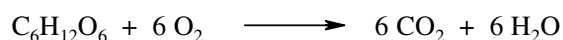
Tema 1 - Química da Vida

A vida caminha na química. O entendimento e o monitoramento dos processos da vida recebem muita atenção na química.

Problema I-1 Oxigênio em Sua Vida**Valor: 6 Pontos**

	1	2	3	4	5
Escore	25	25	15	25	10

O oxigênio é de vital importância para todos nós. O oxigênio entra no corpo através dos pulmões e é transportado aos tecidos pelo sangue. Ali ele pode liberar energia através da oxidação de açúcares:

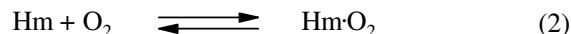


Esta reação libera 400 kJ de energia por mol de oxigênio. O O_2 contido no sangue está em 4 (quatro) grupos heme (Hm), na proteína hemoglobina (Hb).

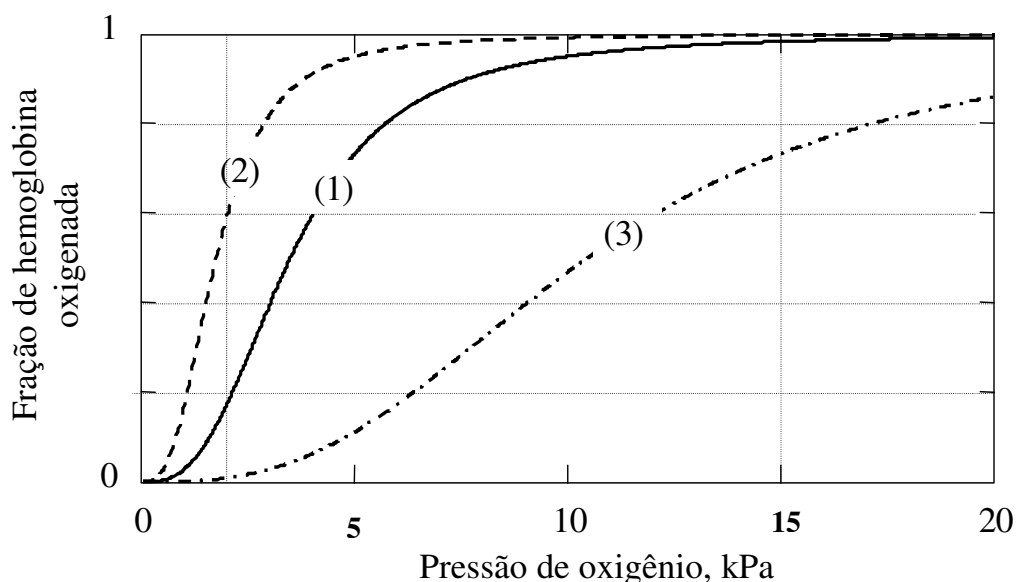
Hm livre consiste de um íon Fe^{2+} ligado a 4 (quatro) átomos de N de um ligante porfirina²⁻. O oxigênio pode se ligar no sítio de coordenação do Fe^{2+} dando o complexo $\text{Hm}\cdot\text{O}_2$. Monóxido de carbono pode se complexar similarmente, dando o complexo $\text{Hm}\cdot\text{CO}$. O CO é venenoso porque ele se liga mais fortemente à Hb que o O_2 . A constante de equilíbrio K_1 para a reação:



é 10000 vezes maior que a constante de equilíbrio K_2 para a reação:



Cada molécula de Hb pode pegar 4 (quatro) moléculas de O_2 . O sangue em contato com o O_2 absorve uma fração desta quantidade, dependendo da pressão de oxigênio, como mostrado na Figura 1 (curva 1). Também são mostradas as curvas (2) e (3) para sangue com duas espécies de Hb deficientes. Isto ocorre em pacientes com certas doenças hereditárias.

**Figura 1**

Nome:

Código do Estudante:

Dados relevantes: A pressão de O_2 nos pulmões é 15 kPa; nos músculos ela é 2 kPa. O fluxo máximo de sangue através do coração e dos pulmões é $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. As células vermelhas do sangue ocupam 40% do volume do sangue; dentro das células a concentração de Hb é 340 kg m^{-3} ; Hb tem uma massa molar de 64 kg mol^{-1} . $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. $T = 298 \text{ K}$.

I-1-1 Usando a relação entre K e a energia padrão de Gibbs para a reação, ΔG^0 , calcule a diferença entre os valores de ΔG^0 para as *heme* reações (1) e (2).

Resposta:

Cálculo:

I-1-2 Para os diferentes tipos de Hb, estime, a partir da Figura 1 (com 2 algarismos significativos), quantos mols de O_2 são depositados no tecido muscular quando um mol de Hb caminha dos pulmões ao músculo e retorna novamente.

Hb tipo 1:

Hb tipo 2:

Hb tipo 3:

I-1-3 O formato especial “S” apresentado pela curva 1 resulta de particularidades estruturais de Hb.

A Hb deficiente mostrada na curva 2 não é ótima porque:

- A ligação com O_2 é demasiadamente fraca.
- A ligação com O_2 é demasiadamente forte.
- A capacidade máxima de oxigênio é muito baixa.
- A deficiência é causada pelo envenenamento por monóxido de carbono.

Nome:

Código do Estudante:

I-1-4 Calcule a quantidade de oxigênio (em mol s⁻¹) que pode ser depositada no tecido, pelo sangue com Hb normal (1).

Resposta:

Cálculo:

I-1-5 Calcule o máximo de energia que o sangue pode produzir (assumindo que isto é limitado pela transferência de oxigênio).

Resposta:

Cálculo:

Nome:

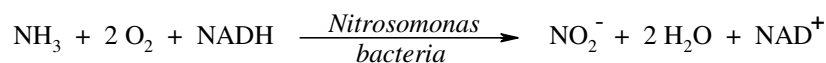
Código do Estudante:

Problema I-2 Ciclo do Nitrogênio na Natureza

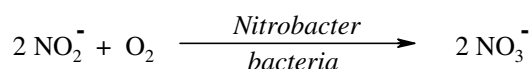
Valor: 7 Pontos

	1	2	3	4	5
Escores	15	15	20	25	25

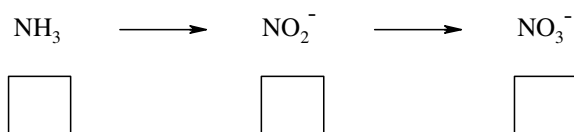
A amônia, em níveis superiores a 1 ppm, é uma substância tóxica para animais marinhos. Bactérias nitrificantes desempenham um importante papel na conversão de NH_3 , primeiro a nitrito e em seguida a nitrato, forma na qual o nitrogênio é armazenado no solo.



NADH é um agente redutor bioquímico da coenzima nicotinamida dinucleotídeo (NAD). NAD^+ é a forma oxidada da coenzima NAD.



I-2-1 Dê os estados de oxidação do N na seguinte série: (Escreva no espaço delimitado abaixo de cada composto)



A análise espectrofotométrica de nitrito é baseada na reação com um indicador. O produto colorido, então obtido, apresenta uma absorvância máxima em $\lambda = 543 \text{ nm}$.

Para uma análise quantitativa foi feita uma curva de calibração, na qual, a absorvância no comprimento de onda de absorvância máxima, $\lambda = 543 \text{ nm}$ *versus* a concentração de nitrito em uma série de padrões, é representada em um gráfico.

I-2-2 As medidas são realizadas no comprimento de onda com máxima absorvância porque:

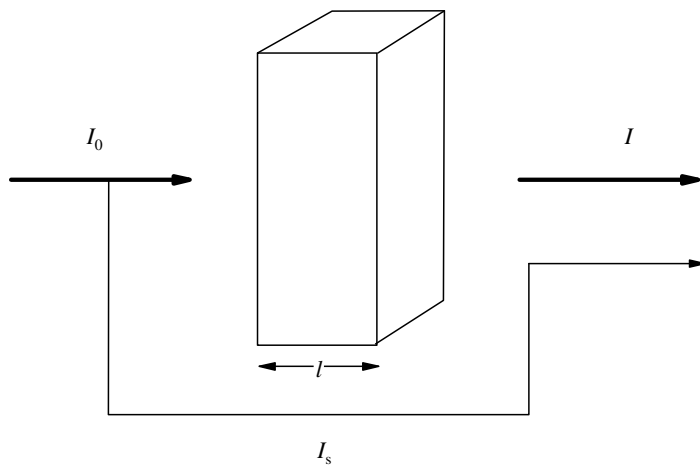
- Não há interferência de impurezas
- Não há contribuição de luz dispersada
- Há uma ótima precisão na medida
- Nenhuma destas afirmativas

Assinale a resposta correta.

Nome:

Código do Estudante:

A absorção é medida com um espectrofotômetro de feixe simples (único feixe). Entretanto 5% da luz, a chamada luz dispersada I_s , vai diretamente para o detetor (ver Figura 2).



I-2-3 Calcule o valor da absorbância A , que seria mostrada no espectrofotômetro, se $\epsilon = 6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $l = 1 \text{ cm}$ e $c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$

Resposta:

Cálculo:

Os seguintes dados foram obtidos em uma determinação de nitrogênio em água

Concentração de nitrogênio como nitrito (ppm)	Absorbância em 543 nm (cubeta de 1,000 cm)
branco	0,003 (devido a impurezas do solvente)
0,915	0,167
1,830	0,328

Nome:

Código do Estudante:

I-2-4 Determine a partir dos dados acima, usando os valores corrigidos devido às impurezas do solvente, a inclinação m e o ponto de interceptação b da curva de calibração, $A = m c + b$.

Resposta:

Cálculo de m :

Cálculo de b :

A análise em duplicata de uma amostra de água deu os resultados abaixo. As medidas foram realizadas em comprimento de onda igual a 543 nm e em uma cubeta de 2,000 cm.

Amostra de água	absorbância
Análise 1	0,562
Análise 2	0,554

Para o cálculo da concentração de N na forma de nitrito (c , em ppm) aplica-se a equação seguinte, obtida pelo método dos mínimos quadrados, utilizando uma cubeta de 1,000 cm.

$$\text{absorbância corrigida} = 0,1769 c + 0,0015$$

I-2-5 Calcule a concentração de nitrogênio como nitrito em ppm e $\mu\text{g mL}^{-1}$. Recomendação: leve em consideração o branco da questão anterior (**I-2-4**)

Resposta:

Cálculo:

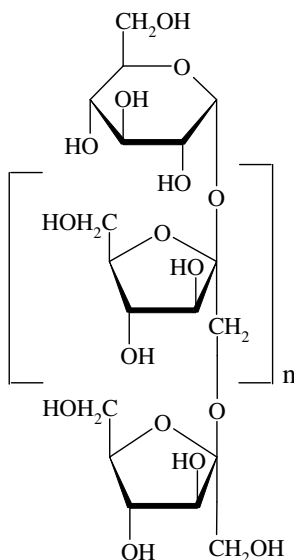
Tema II - Química de Relevância Industrial

Na nossa vida cotidiana usamos muitos produtos que são produzidos em escala industrial. Dominar a química subjacente está no centro deste negócio.

Problema II-1 Inulina, uma Nova Matéria-prima Renovável

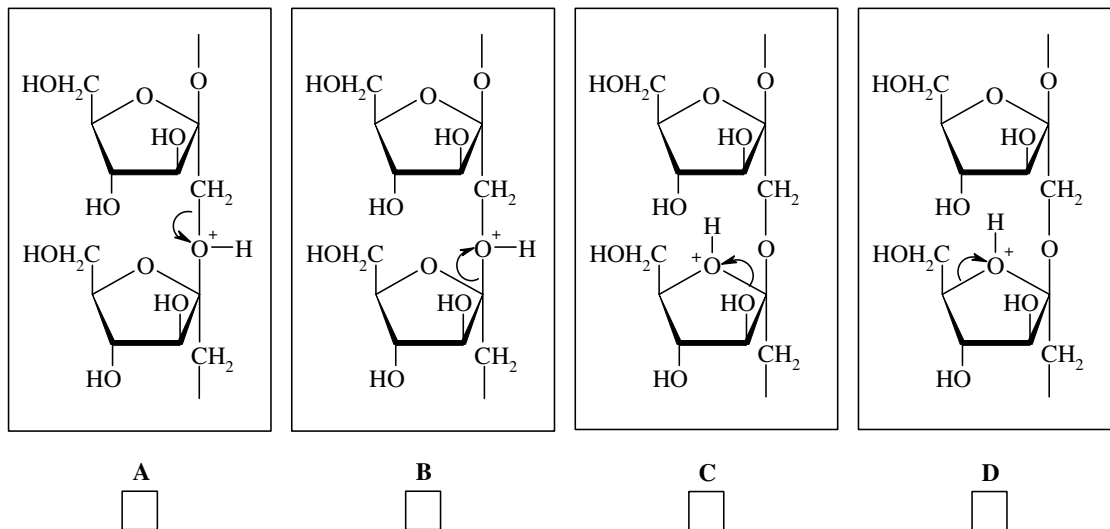
Valor: 6 pontos

	1	2	3	4	5
Escores	15	15	30	10	30



A inulina, que é produzida a partir da raiz da chicória na Bélgica e na Holanda, é usada como aditivo alimentar pelos seus efeitos benéficos na flora intestinal. Também é usada como fonte de frutose, que é 1,9 vez mais doce que a sacarose, e para a produção de manitol, que é usado na goma de mascar. A inulina é um polímero linear de unidades de frutose, com uma unidade de glicose num extremo; a sua projeção de Haworth está representada à esquerda. Neste problema a inulina tem 10 unidades de frutose ($n = 9$).

II-1-1 A inulina pode ser hidrolisada usando H^+ como catalisador. Das quatro opções abaixo (A, B, C e D), indique qual das quebras da ligação C-O é mais provável.



Assinale (acima) a caixa correspondente ao mecanismo de quebra de ligação correto para a hidrólise mais eficiente.

Nome:

Código do Estudante:

A hidrólise, usando água com marcação isotópica, pode fornecer informação acerca do mecanismo de hidrólise, através das modernas técnicas de RMN, que podem “ver” o deutério (^2H) e o isótopo de oxigênio ^{17}O .

II-1-2 Indique qual das formas de água com marcação isotópica é **a melhor** para este objetivo.

Assinalar a resposta correta.

$^2\text{H}_2\text{O}$

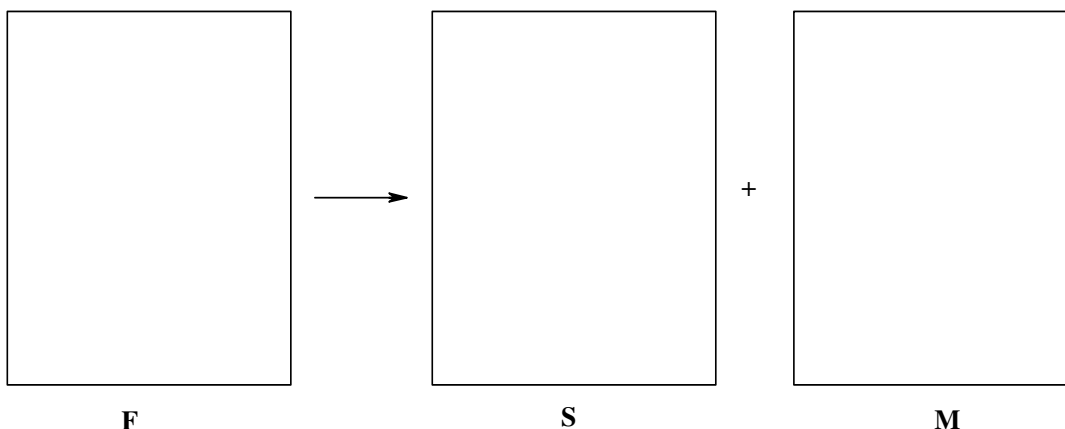
H_2^{17}O

$^2\text{H}_2^{17}\text{O}$

Nenhuma das anteriores.

Por hidrogenação catalítica, a glicose origina sorbitol (**S**), enquanto a frutose (**F**) origina manitol (**M**) e sorbitol (**S**).

II-1-3 Desenhe as projeções de Fischer da frutose (**F**), sorbitol (**S**) e manitol (**M**).



1,00 Mol de inulina em 2,00 kg de água, na presença de catalisador, é sujeita a hidrólise e hidrogenação a $95\text{ }^\circ\text{C}$ num único passo. A seletividade da hidrogenação da frutose a manitol / sorbitol é 7 / 3.

II-1-4 Quantos mols de manitol e sorbitol são obtidos?

M:

S:

Nome:

Código do Estudante:

Quando a reação se completa, os catalisadores são removidos e a mistura reacional é resfriada a 25 °C. Em água a 25 °C, a solubilidade de **M** é 0,40 mol kg⁻¹ e a solubilidade de **S** é tão alta que este não precipita.

1-5 Calcule quantos mols de **M** vão precipitar.

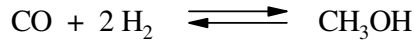
Resposta:

Cálculos:

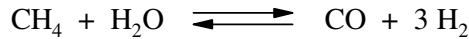
Problema II-2 Produção de Metanol Valor: 6 pontos

	1	2	3	4	5
Escores	15	20	15	25	25

O metanol (CH_3OH) é um produto químico que é usado na produção de aditivos para a gasolina e plásticos comuns. Considere uma fábrica de produção de metanol baseada na reação:



O hidrogênio e o monóxido de carbono são obtidos pela reação:



As três unidades da fábrica são: o “reformador”, para a produção de H_2 / CO , o “reator de metanol”, e o “separador”, para separar o metanol produzido do CO e H_2 . Estas unidades estão representadas esquematicamente na Figura 1. Quatro posições são indicadas por α , β , γ e δ .

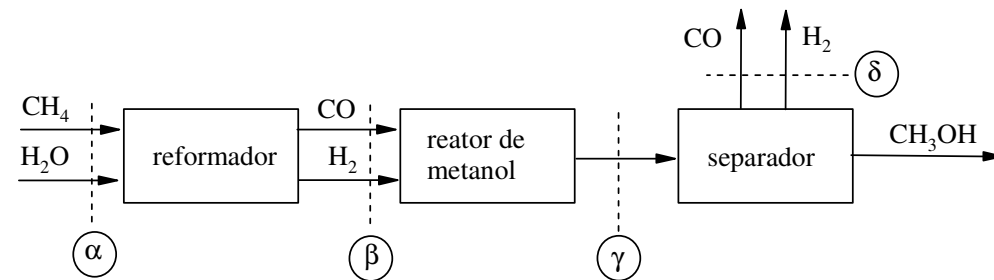


Figura 1

O fluxo de metanol na posição γ é $n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1000 \text{ mol s}^{-1}$. A fábrica foi projetada de forma a que 2/3 do CO sejam convertidos a metanol. O CO e H_2 em excesso na posição δ são usados para aquecer o primeiro reator. Assuma que a reação no “reformador” é completa.

II-2-1 Calcule os fluxos de CO e H_2 na posição β .

II-2-2 Calcule os fluxos de CO e H_2 na posição γ .

II-2-3 Calcule os fluxos de CH_4 e H_2O necessários na posição α .

II-2-4 Na posição γ todas as espécies estão em fase gasosa. Calcule as pressões parciais, em MPa, para o CO, o H₂ e o CH₃OH na posição γ usando a equação:

$$p_i = p \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

onde n_i é o fluxo e p_i a pressão parcial do composto i , n_{tot} é o fluxo total na posição considerada, e p a pressão total do sistema. ($p = 10$ MPa)

Resposta $p[\text{CO}, \gamma]$:

Resposta $p[\text{H}_2, \gamma]$:

Resposta $p[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma]$:

Cálculos:

Quando o reator é suficientemente grande, a reação atinge o equilíbrio. Nesta situação, as pressões parciais na posição γ obedecem à equação:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

onde p_0 é uma constante (0,1 MPa) e K_p é função da temperatura, como representado na Figura 2 (a escala vertical é logarítmica).

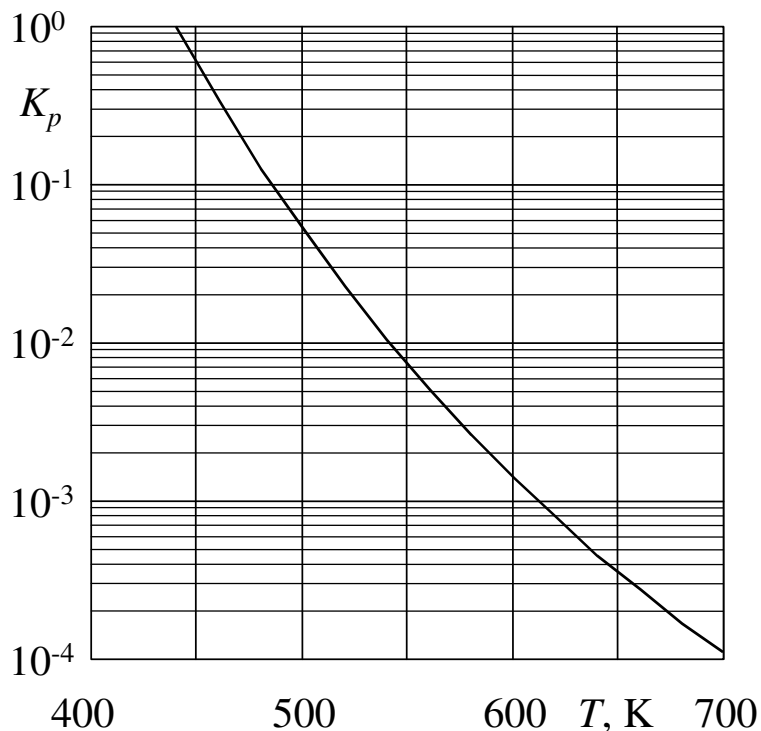


Figura 2

Nome:

Código do Estudante:

II-2-5 Calcule K_p e indique a que temperatura T a reação deve ocorrer para que atinja este equilíbrio.

Resposta K_p :

Resposta T :

Cálculos:

Nome:

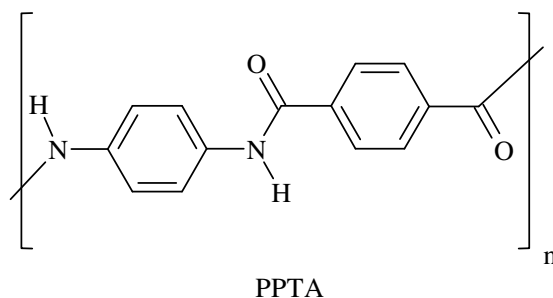
Código do Estudante:

Problema II-3 Aramidas, Materiais Poliméricos de Alta Eficiência

Valor: 6 pontos

	1	2	3	4
Escores	20	30	25	25

Poliâmidas Aromáticas (aramidas) são fibras poliméricas de resistência elevada as quais são usadas em materiais compósitos, coletes à prova de bala, esquis de alta qualidade, capacetes de segurança, etc. A aramida PPTA é comercializada com os nomes Kevlar® (DuPont) e Twaron® (Teijin), e produzida no norte da Holanda. As cadeias de PPTA são engenhosamente empacotadas em fibras com uma estrutura laminar.

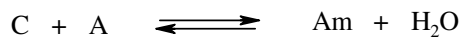


II-3-1 Desenhe a estrutura destas lâminas (três cadeias são suficientes).

A large empty rectangular box provided for the student to draw the structure of the PPTA laminae, consisting of three polymer chains.

Para uma polimerização de quantidades equimolares de dois monômeros, o tamanho médio da cadeia é \bar{P}_n , o grau de conversão é p (igual à fração de grupos que reagiram), o número total de cadeias é N_t e o número total de monômeros iniciais U_0 .

Assume-se que a polimerização pode ser corretamente descrita pelo equilíbrio:



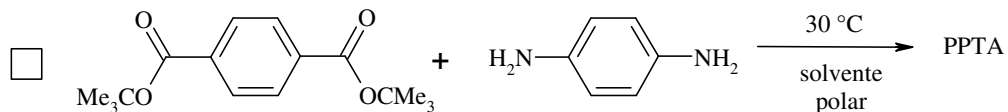
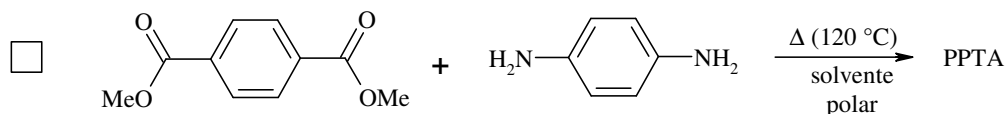
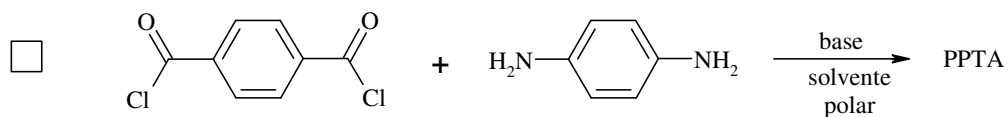
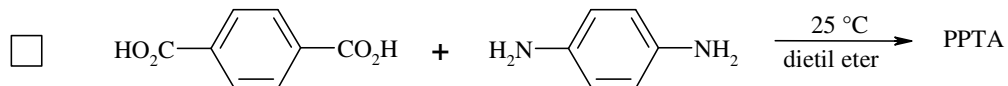
onde C representa qualquer grupo $-CO_2H$, A representa qualquer grupo $-NH_2$ e Am representa qualquer grupo amida.

II-3-2 Calcule o grau de conversão necessário para obter um tamanho médio de cadeia igual a 500.

Resposta:

Cálculos:

II-3-3 Para a síntese do PPTA, consideram-se as seguintes possibilidades. Qual ou quais da(s) seguinte(s) reações pode funcionar? Marque a(s) resposta(s) correta(s).

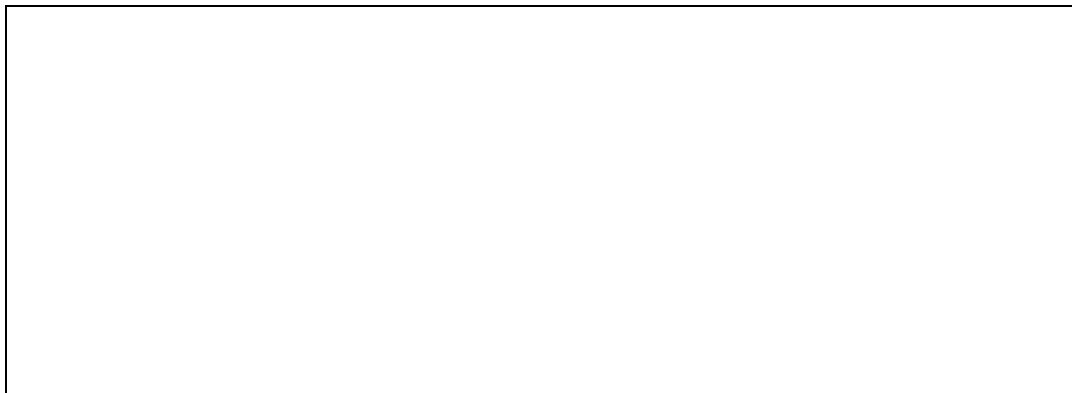


Nome:

Código do Estudante:

II-3-4 Outro tipo de amida pode ser produzido a partir do ácido 4-amino-benzóico (ácido carboxílico do 4-aminobenzeno), por aquecimento.

(a) Desenhe a estrutura desta amida ($n = 4$)



(b) Calcule o tamanho médio da cadeia no equilíbrio (a reação ocorre num recipiente fechado). A constante de equilíbrio $K = 576$.

Resposta: $\bar{P}_n =$

Cálculos:

Tema III - Química das Moléculas Funcionais na Natureza

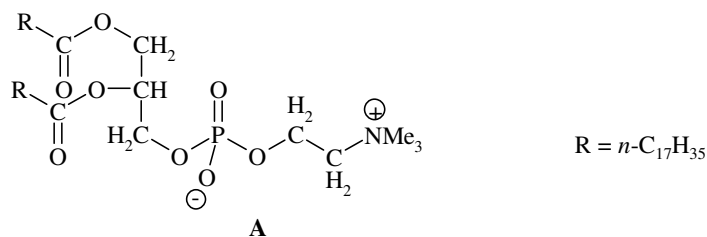
Um desafio na química é descobrir qual a natureza e como as estruturas das moléculas biologicamente ativas estão relacionadas com aquilo que elas fazem.

Problema III-1 Fosfolipídios em Membranas

Valor: 6 pontos

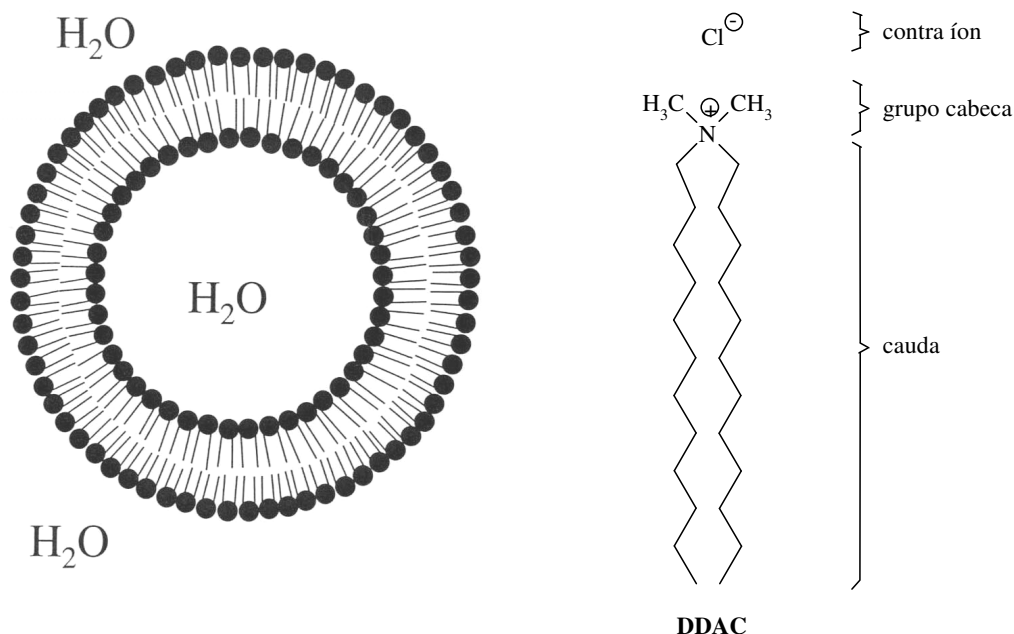
	1	2	3	4	5
Escores	20	20	20	20	20

Membranas de células biológicas são agrupamentos moleculares não-covalentes complexos, funcionais, amplamente formadas de lipídios e proteínas. Sua função é de vital importância para processos da vida. Elas separam a célula de seu ambiente e também determinam o fluxo específico de informações entre o conteúdo da célula e o ambiente. Os fosfolipídios estão entre os mais importantes componentes das membranas celulares. Um exemplo é o composto **A**.



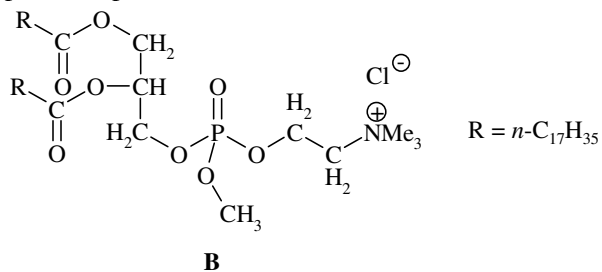
Por dispersão em água (sob concentração crítica baixa) o composto **A** forma estruturas de bicamada fechadas, chamadas lipossomos, as quais são empregadas como compostos-modelo para aspectos da química das membranas celulares estruturalmente muito mais complexas. Lipossomos são agregados globulares com grupos de cabeça polar ou iônica em contato com a água e com caudas de cadeias alquílicas seqüestradas no interior hidrofóbico. A estrutura em bicamada inclui um compartimento interior aquoso.

Surfactantes *sintéticos* de dupla cauda também formam estruturas em bicamadas fechadas, similares aos lipossomos, porém, agora chamadas vesículas. Um exemplo é o cloreto de di-*n*-dodecyldimethylammonium (**DDAC**).



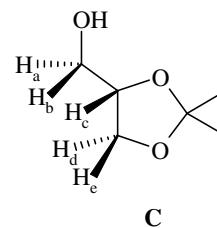
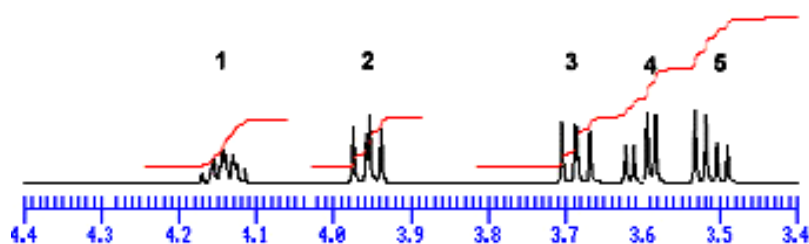
III-1-1 (a) Quantos estereoisômeros são possíveis para o composto A?

(b) Quantos estereoisômeros são possíveis para o trifosfato B?



Um precursor para a síntese do composto A é a acetona C derivada do glicerol. O espectro de RMN-¹H do composto C é mostrado abaixo.

III-1-2 Qual sinal no espectro de RMN-¹H corresponde ao próton H_c ?



H_c =

A bicamada de um lipossoma pode ser caracterizada por V (o volume da cadeia de hidrocarbonetos), a_0 (área superficial transversal ótima das cabeças dos fosfolipídios no agregado) e l_c (comprimento máximo da cadeia que o grupo alquila pode assumir). Uma boa aproximação para as caudas alquílicas não-ramificadas contendo n átomos de carbono é:

$$V = (27,4 + 26,99 n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$$

$$l_c = (0,154 + 0,1265 n) \text{ nm}$$

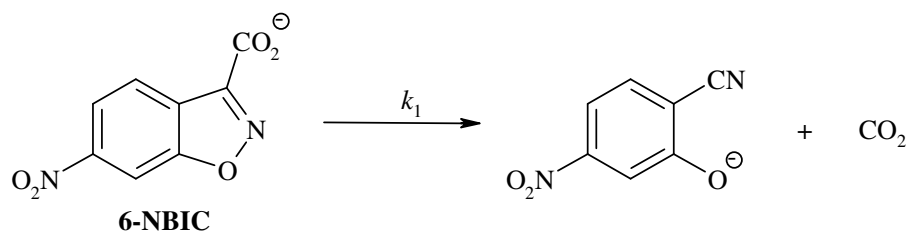
Para valores elevados de n , as interações intersticiais dominam sobre as repulsões das cabeças.

III-1-3 Calcule a área superficial transversal mínima das cabeças para valores elevados de n .

Resposta:

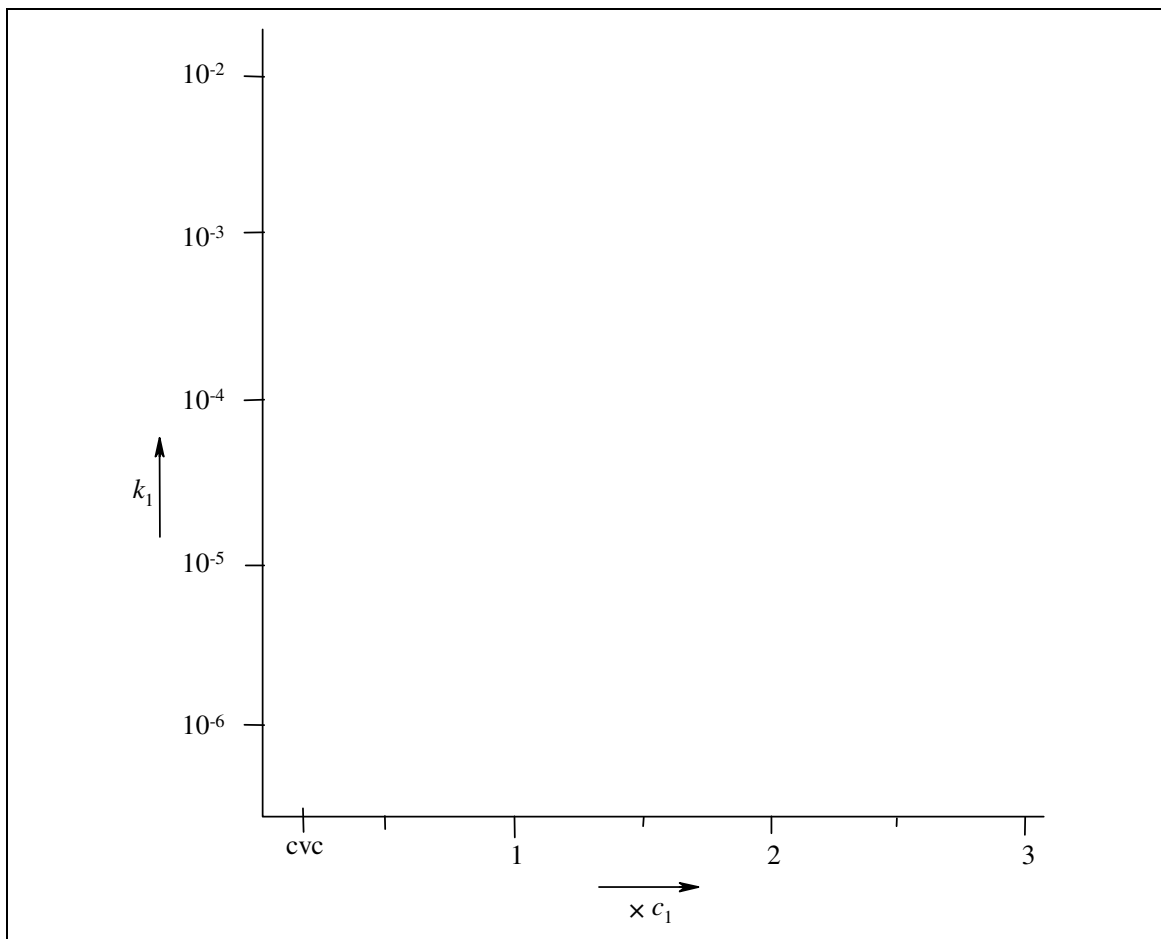
Cálculo:

As vesículas formadas a partir de **DDAC** (acima da concentração vesicular crítica, c_{vc}) catalisa a descarboxilação unimolecular do 6-nitro-benzisoxazol-3-carboxilato (**6-NBIC**).



Em água, a 25 °C, $k_1 = 3,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Na concentração c_1 do **DDAC** para a qual **6-NBIC** torna-se fortemente ligada às vesículas, $k_1 = 2,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

III-1-4 Trace um gráfico de k_1 versus. $[\text{DDAC}]$ para $[\text{DDAC}] = 0 \rightarrow 3 c_1$.



III-1-5 A principal razão para a catálise eficiente da descarboxilação do **6-NBIC** por vesículas **DDAC** é:

- A descarboxilação é catalisada pelos íons Cl^- ligados à superfície das vesículas.
 - Perda eficiente da hidratação do grupo carboxilato no 6-NBIC ligado à vesícula.
 - Forte ligação do CO_2 no interior da vesícula.
 - Forte ligação do produto da reação orgânica para as vesículas comparado com o 6-NBIC.
- Assinale a resposta correta.

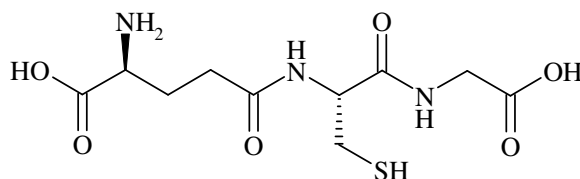
Nome:

Código do Estudante:

Problema III-2 Glutathiona, um Mini-Peptídeo Essencial Valor: 6 pontos

	1a	1b	2a	2b	2c	3
Escores	10	24	18	8	20	20

A glutathiona, abreviada como GSH, é um pequeno peptídeo que está presente em muitos tecidos de animais. GSH cumpre importantes funções biológicas, tais como a detoxificação de reagentes eletrofílicos e a redução de peróxidos (orgânicos) no sangue. Um composto eletrofílico que reage, irreversivelmente, com GSH, especialmente no fígado, gera um produto primário que é convertido por séries de biotransformações no chamado *ácido mercaptúrico*, o qual é excretado na urina. Oxidantes reagem com GSH para dar o dissulfeto GSSG, o qual pode ser revertido enzimaticamente para GSH pelas redutases. A razão GSH/GSSG na maioria das células é ≥ 500 .

**GSH**

III-2-1 Quantos resíduos de aminoácidos estão presentes no GSH?

(b) Desenhe as estruturas dos aminoácidos correspondentes e marque os centros quirais com um asterisco.

O ácido mercaptúrico **A** isolado a partir da urina de uma pessoa que foi exposta a acrilonitrila ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$) tem a fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. O espectro de RMN- ^1H do **A** em $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ é apresentado na **figura 1**. Quando o produto é pré-tratado com D_2O , os sinais em δ 12,8 e em δ 6,8 desaparecem e o sinal 3 é simplificado.

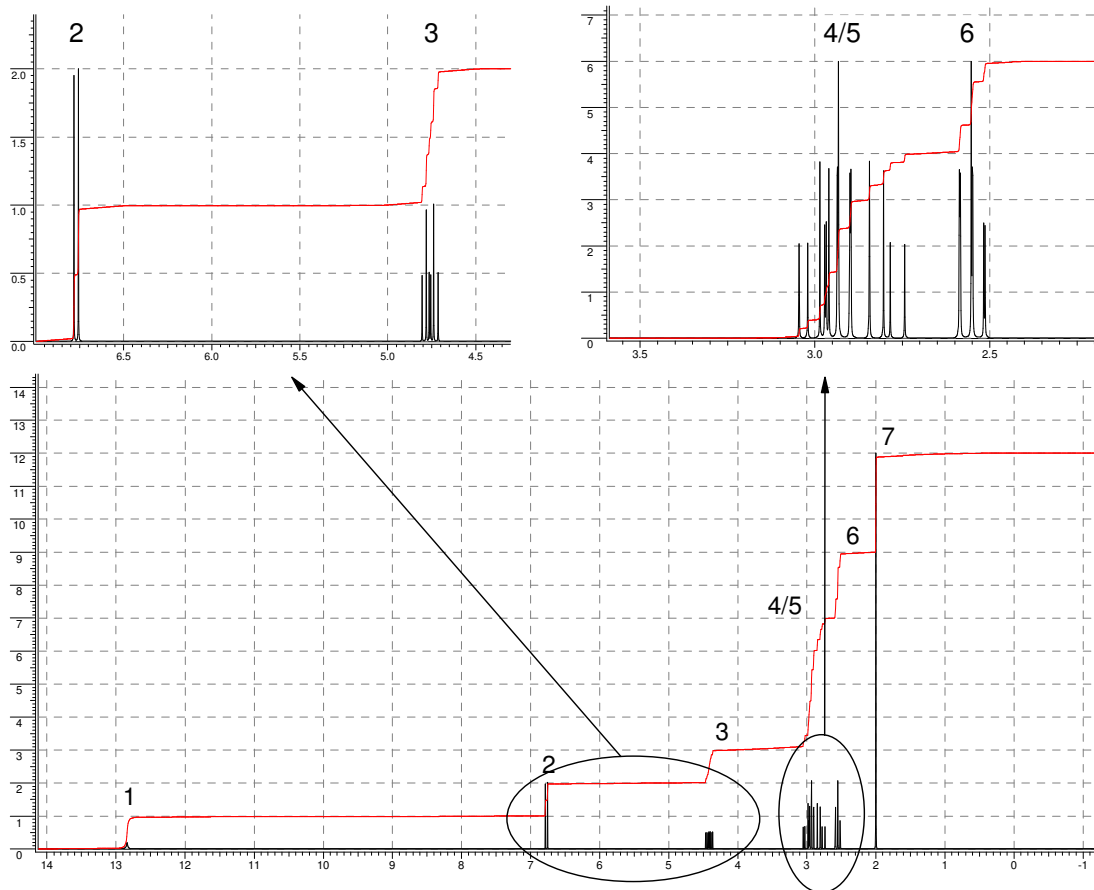


Figure 1

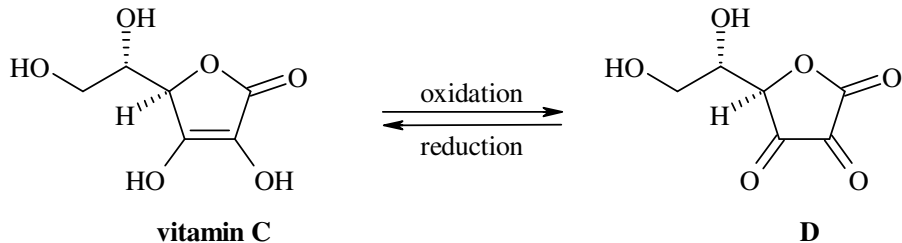
III-2-2 (a) Os sinais de RMN- ^1H correspondem a prótons nos seguintes tipos de grupo: CH, CH_2 , CH_3 , OH e NH. Indique nas caixas, o grupo de prótons apropriado para os sinais de 1-7.

Signals	1	2	3	4/5	6	7
Protons	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

(b) Quantos átomos de carbono não ligados a prótons estão presentes no composto A?

(c) Desenhe a estrutura do composto A.

A Vitamina C (ácido ascórbico) reage com oxidantes para dar o ácido dehidro-ascórbico **D**



III-2-3 Alimentar-se com frutas frescas e vegetais é saudável

- Porque a vitamina C forma um complexo com GSH.
- Porque a vitamina C reage com compostos eletrofilicos.
- Porque a vitamina C remove oxidantes e previne a indesejável diminuição de GSH.
- Por muitas razões, mas nenhuma destas tem alguma relação com GSH.

Tema IV - Química Relacionada com Luz e Energia

A química exerce um papel muito importante na atenção de nossas necessidades de luz e energia. Nossa vida é inimaginável sem a luz artificial e a energia para o movimento.

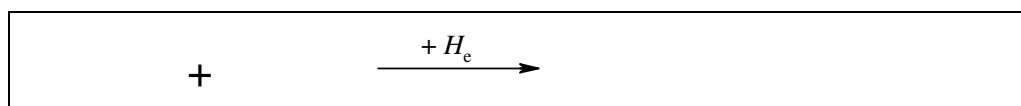
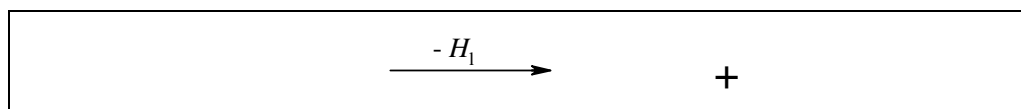
Problema IV-1 Lâmpadas

Valor: 7 Pontos

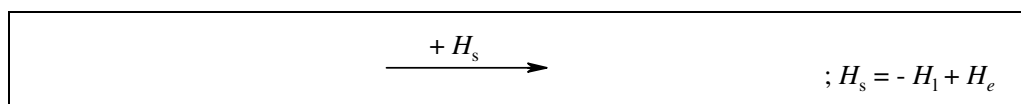
	1	2	3	4	5
Escores	10	25	25	35	5

Desde 1891, lâmpadas são fabricadas na Holanda. Os avanços em relação às primeiras lâmpadas são enormes, especialmente com a aparição de lâmpadas de descarga gasosa. A duração tem aumentado em ordem de magnitude. A cor também é um aspecto importante. Compostos de metais terras raras como CeBr_3 são agora incluídos para atingir uma cor correspondente à temperatura de 6000 K na lâmpada. Estes compostos são sólidos iônicos à temperatura ambiente e, quando aquecidos, sublimam parcialmente, gerando vapores de moléculas neutras de haletos de metal. Para atingir uma alta pressão de vapor, a entalpia de sublimação deve ser a mais baixa possível.

IV-1-1 Construa um ciclo termoquímico (Lei de Hess) para a sublimação do CeBr_3 , passando por um vapor de íons mononucleares. ($H_1 = H_{\text{reticular}}$; $H_e = H_{\text{electrostática}}$; $H_s = H_{\text{sublimação}}$).
(Atenção: H não é absoluto, representa ΔH)



+



A energia reticular do sólido pode ser calculada usando a fórmula de Born-Landé:

$$H_1 = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

O fator $f e^2$ (necessário para calcular a energia reticular em kJ mol^{-1}) tem o valor de 139 quando os raios iônicos são expressos em nm. A constante de Madelung A é 2,985. O termo de Born, n , é 11. As cargas dos íons Z_+ e Z_- são números inteiros (Z_- é negativo). Para o cálculo da energia de CeBr_3 gasoso (quando formado a partir de íons) a mesma fórmula de Born-Landé pode ser usada, sem considerar A . A estrutura do CeBr_3 na fase gasosa é triangular plana. O raio do Ce^{3+} é 0,115 nm e do Br^- é 0,182 nm.

Nome:

Código do Estudante:

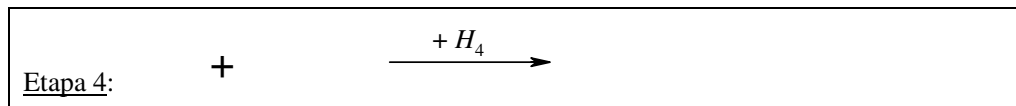
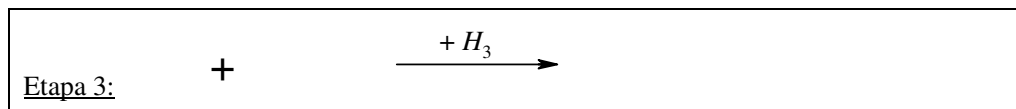
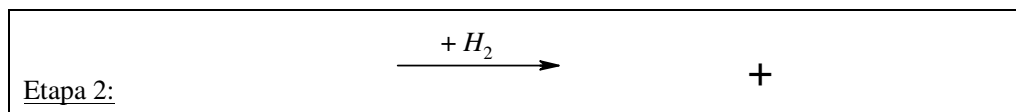
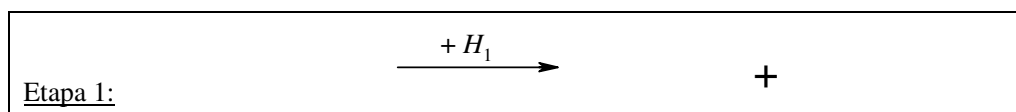
IV-1-2 Calcule a entalpia de sublimação do CeBr_3 (em inteiros; tenha cuidado com os sinais!)

Resposta:

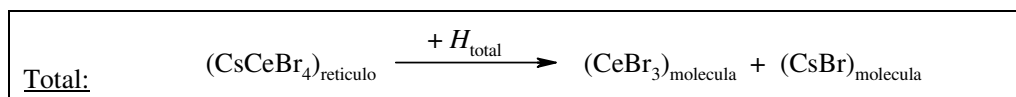
Cálculo:

Na tentativa de produzir melhores lâmpadas tem sido proposta a adição de quantidade estequiométrica de CsBr ao CeBr_3 que conduz à formação do sólido CsCeBr_4 , à temperatura ambiente. Quando a temperatura sublimação diminui, o tempo de vida da lâmpada aumenta. O retículo de CsCeBr_4 tem uma estrutura do tipo NaCl , com cátions Cs^+ e ânions tetraédricos CeBr_4^- . A sublimação de CsCeBr_4 produz vapores de moléculas de CsBr e CeBr_3 .

IV-1-3 Escreva as equações para as reações do ciclo termoquímico (Lei de Hess) para este processo no qual algumas etapas envolvem íons CeBr_4^- , íons mononucleares e/ou moléculas neutras na fase gasosa.



+



Nome:

Código do Estudante:

IV-1-4 Calcule a entalpia de sublimação de CsCeBr_4 (em números inteiros). Utilize a fórmula de Born–Landé para cada uma das etapas do processo e informe, também, as entalpias em separado (tenha cuidado com os sinais!). A constante de Madelung para o NaCl é 1,75. A distância Cs–Ce no retículo é 0,617 nm. O ânion CeBr_4^- é um tetraedro no qual a razão entre a medida da aresta e a distância entre um vértice do tetraedro e o centro de gravidade é: $(2\sqrt{6})/3 = 1,633$. O termo de Born do CsBr é 11. O raio do Cs^+ é 0,181 nm.

Resposta Etapa 1: $H_1 =$

Cálculo:

Resposta Etapa 2: $H_2 =$

Cálculo:

Resposta Etapa 3: $H_3 =$

Cálculo:

Resposta Etapa 4: $H_4 =$

Cálculo:

Resposta soma total: $H_{\text{total}} =$

Cálculo:

Nome:

Código do Estudante:

IV-1-5 Conclusão em relação às suas respostas anteriores: A adição de CsBr foi uma boa idéia?
Assinale a resposta correta.

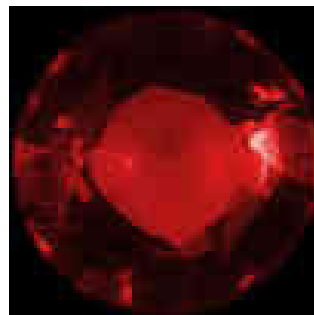
- A adição de CsBr é antiprodutiva
- A adição de CsBr não tem influência
- A adição de CsBr é vantajosa
- A partir destes dados não pode ser dada uma resposta clara

Problema IV-2 Rubi Vermelho

Valor: 5 Pontos

	1	2	3	4	5
Escores	20	20	20	20	20

Os cristais de rubi têm uma cor vermelha profunda e são bem conhecidos pela sua utilização em joalheria. São poucas as pessoas que sabem que o coração do primeiro laser, construído em 1960 por Maiman, era um grande cristal de rubi. A cor vermelha do rubi tem origem na absorção da luz pelos íons Cr^{3+} que são incorporados aos cristais incolores do óxido de alumínio (Al_2O_3). O íon Cr^{3+} tem 3 elétrons na camada $3d$ e a absorção da luz é devida a transição eletrônica entre orbitais $3d$ de menor e de maior energia.



N.B.: Uma fotografia a cores do cristal de rubi é mostrada no Apêndice.

IV-2-1 Assinale qual dos quatro espectros de absorção seguintes corresponde ao rubi.

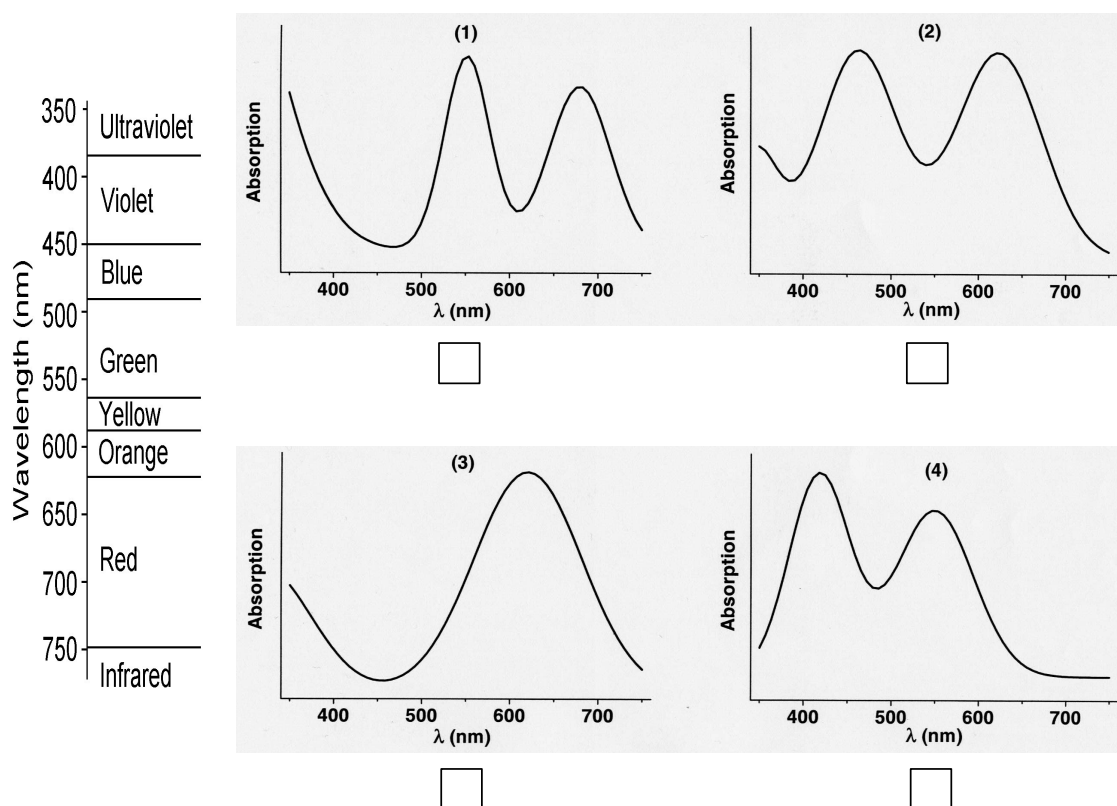


Figure 1

O cristal usado nos lasers de rubi é um cilindro com 15,2 cm de comprimento e 1,15 cm de diâmetro. A quantidade de íons Cr^{3+} é 0,050% em massa. A densidade do Al_2O_3 é $4,05 \text{ g cm}^{-3}$. A massa atômica do Cr = 52u. ($1\text{u} = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$).

Nome:

Código do Estudante:

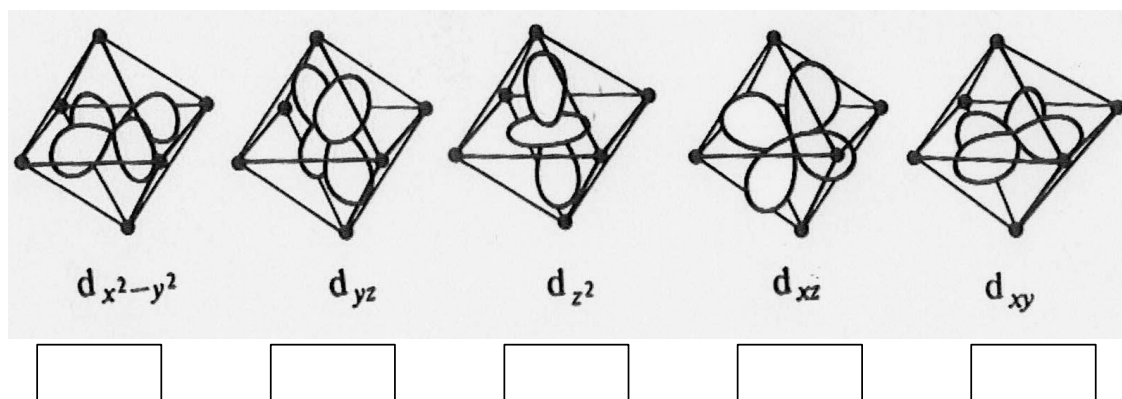
IV-2-2 Calcule quantos íons Cr^{3+} existem neste cristal do laser.

Resposta:

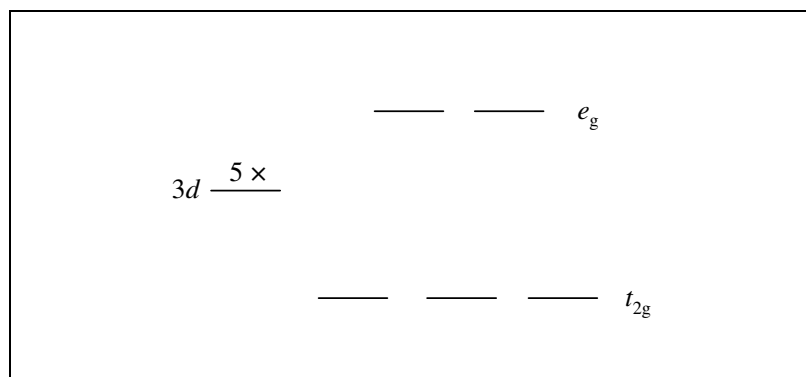
Cálculos:

Nos rubis, os íons Cr^{3+} estão coordenados, na forma de um octaedro, a 6 íons de oxigênio. A forma dos cinco orbitais $3d$ está representada abaixo. O quadro seguinte apresenta um esquema com o desdobramento dos cinco orbitais $3d$, num grupo de três orbitais de energia mais baixa (t_{2g}) e um grupo de dois orbitais de energia mais alta (e_g).

IV-2-3 Indique nas caixas de resposta quais dos orbitais $3d$ (d_z^2 , d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}) pertencem ao grupo t_{2g} e quais pertencem ao grupo e_g .



IV-2-4 Indique com setas a distribuição e a orientação do momento magnético de spin dos três elétrons $3d$ do Cr^{3+} nos orbitais d no estado de mais baixa energia do Cr^{3+} .



O rubi foi colocado numa balança (não magnética). Quando a balança ficou equilibrada (Figura 2), foi colocado um ímã (magneto) diretamente em baixo do rubi.

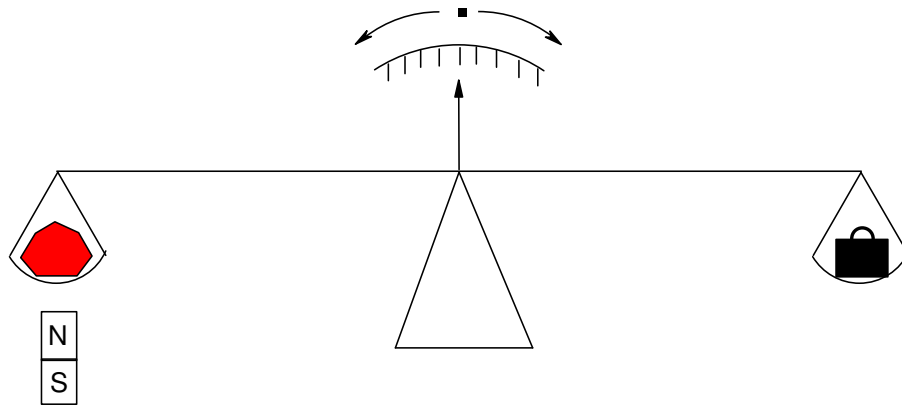


Figura 2

IV-2-5 Indique o que acontece ao rubi (assinale a resposta correta)

- O magneto atrai o rubi (o rubi move-se para baixo)
- O magneto não tem influência no rubi (o rubi não se move)
- O magneto repele o rubi (o rubi move-se para cima)
- O magneto tem um efeito oscilante no rubi (o rubi move-se para cima e para baixo)

Nome:

Código do Estudante:

Problem IV-3 Baterias para Veículos Elétricos

Valor: 5 Pontos

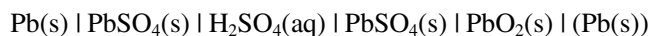
	1	2	3	4
Escores	25	25	20	30

Veículos elétricos movidos por bateria (EV's – *Electric Vehicles*) vão provavelmente tornar-se muito comuns nos próximos 50 anos devido à crescente preocupação com a poluição causada por veículos com motores de combustão. A razão do atual insucesso comercial dos EV's é que as baterias devem ter eficiência e custo comparáveis aos dos veículos convencionais

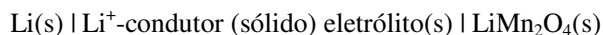
As baterias de chumbo/ácido são amplamente usadas como fonte de energia portátil para veículos. Uma bateria de Pb/ácido com recarga eficiente tem uma densidade de energia de 45 Wh/kg.

Na atual evolução das baterias para EV, a solução mais promissora em longo prazo é a bateria leve e recarregável de íon lítio. Estas baterias são objeto de pesquisa intensa em todo o mundo, admitindo-se que possam vir a ser usadas para armazenar eletricidade gerada por células solares. O seu peso é 1/3 do das baterias de chumbo. O lítio é usado como eletrodo negativo e tem elevada capacidade específica e elevado valor de potencial de eletrodo. Um material comum para o eletrodo positivo é o composto benigno para o ambiente LiMn_2O_4 , tipo espinel. A estrutura do espinel é constituída por um empacotamento cúbico compacto de íons óxido, estabilizado por íons lítio em sítios tetraédricos e íons manganês em sítios octaédricos. No LiMn_2O_4 metade dos íons manganês está no estado de oxidação +3 e metade no estado de oxidação +4.

A bateria de chumbo/ácido é representada por:



A bateria de lítio é representada por:



Após descarga da bateria, forma-se o produto $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. O carregamento da bateria leva à formação de Li(s) e $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{(s)}$.

IV-3-1 Escreva as reações eletroquímicas que ocorrem nos elétrodos da bateria de chumbo/ácido durante a descarga.

Reação no eletrodo negativo:

Reação no eletrodo positivo:

Nome:

Código do Estudante:

IV-3-2 Escreva as reações eletroquímicas que ocorrem em cada um dos elétrodos da bateria de íon lítio durante a descarga.

Reação no eletrodo negativo:

Reação no eletrodo positivo:

IV-3-3 Escreva os números de coordenação dos íons lítio e dos íons manganês na estrutura espinel de LiMn_2O_4 .

Li-ions:

Mn-ions:

Um carro de família típico de 1000 kg requer pelo menos 5 kWh de energia para percorrer 50 km, o que corresponde ao consumo de cerca de 5,0 L ou 3,78 kg de combustível. Este carro convencional tem um depósito de combustível de 50 L. O peso do depósito de combustível é 10 kg. O consumo de combustível é 10 km L^{-1} .

IV-3-4 Calcule o peso extra do carro se o depósito de combustível for substituído por uma bateria equivalente baseada em EV: **(a)** por bateria de chumbo/ácido **(b)** por bateria de lítio. Assumir que a eficiência do motor é a mesma em todos os casos.

(a) Peso extra do carro com bateria de chumbo/ácido:

Resposta:

Cálculos:

(b) Peso extra do carro com bateria de lítio:

Resposta:

Cálculos:

Nome:

Código do Estudante:

Comitê científico da 34th International Chemistry Olympiad

Presidente:

Prof.dr. B. Zwanenburg

University of Nijmegen

Seções Teóricas:

Prof.dr.ir. H. van Bekkum

Delft University of Technology

Prof.dr. H.P.J. Bloemers

University of Nijmegen

Prof.dr. F.B. van Duijneveldt

University of Utrecht

Prof.dr. J.B.F.N. Engberts

University of Groningen

Dr. G.A. van der Marel

University of Leiden

Prof.dr. E.W. Meijer

Eindhoven University of Technology

Prof.dr. A. Meijerink

University of Utrecht

Prof.dr. A. Oskam

University of Amsterdam

Prof.dr. J. Schoonman

Delft University of Technology

Prof.dr. A.J. Schouten

University of Groningen

Ms. Prof.dr. N.H. Velthorst

Free University, Amsterdam

Prof.ir. J.A. Wesselingh

University of Groningen

Seções Práticas:

Prof.dr. J.F.J. Engbersen

Twente University of Technology

Dr. E. Joling

University of Amsterdam

Dr. A.J.H. Klunder

University of Nijmegen

Dr. A.J. Minnaard

University of Groningen

Dr. J.A.J.M. Vekemans

Eindhoven University of Technology

Mr.Ing. T. van Weerd

University of Nijmegen

Dr. W.H. de Wolf

Free University, Amsterdam

Consultores:

Drs. P. de Groot

Drs. A.M Witte

Drs. W. Davids

Secretaria:

Dr. R. Ruinaard

J. Brinkhorst

Ms. M.V. Versteeg

University of Nijmegen