

# Olimpíadas de Química 2002

## Final

4 de Maio de 2002

*Cada organizador das Olimpíadas Internacionais de Química fornece aos participantes um conjunto de Problemas Preparatórios, que exemplificam as questões mais difíceis da prova final. As perguntas seguintes são baseadas nos Problemas Preparatórios das 34<sup>as</sup> Olimpíadas Internacionais de Química (IChO34), a realizar em Groningen, na Holanda, de 5 a 14 de Julho próximo.*

## Equação de van der Waals

*[Johannes Diderick van der Waals (1837-1923), Físico Holandês, recebeu o prémio Nobel da Física em 1910 pelo seu trabalho sobre as propriedades de gases e líquidos]*

A equação dos gases ideais,  $PV = nRT$ , implica que as moléculas de um gás têm volume desprezável e não têm interações atractivas entre si. Para descrever o comportamento de gases reais, van der Waals propôs a equação

$$(P + n^2a/V^2)(V-nb) = nRT$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes características de cada gás, em que  $a$  depende das forças intermoleculares e  $b$  do tamanho das moléculas.

- Em qual das situações abaixo descritas a equação de van der Waals se aproxima da equação dos gases ideais? Justifique.
  - 1 mol de gás a pressão muito alta;
  - 1 mol de gás a temperatura muito baixa;
  - 1 mol de gás a pressão muito baixa.
- Determine a pressão exercida por 1 mol de  $\text{CO}_2(\text{g})$  ocupando o volume de 1,00 L a 300 K, tratando-o como gás ideal.  $[R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
- Sabendo que  $a=3,59 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b= 4,27 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$  para o  $\text{CO}_2(\text{g})$ , repita o cálculo anterior tratando o  $\text{CO}_2$  como gás de van der Waals.
- Comparando com o valor dado para o  $\text{CO}_2$ , justifique qual dos seguintes valores é o valor de  $a$  mais provável para o gás He:
  - $a = 0,035 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$ ;
  - $a = 3,59 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$ ;
  - $a = 593 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$ .

## Ácido fosfórico

O ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , é um componente muito importante dos fertilizantes agrícolas. Além disso, o ácido fosfórico e seus sais têm inúmeras aplicações na indústria alimentar e de detergentes. Pequenas quantidades de ácido fosfórico são frequentemente usadas para obter o sabor ácido em bebidas.

As 3 constantes de ionização do ácido fosfórico, a  $25^\circ\text{C}$ , são  
 $pK_{a1} = 2,12$ ;  $pK_{a2} = 7,21$ ;  $pK_{a3} = 12,32$ . [Nota:  $pK = -\log K$ ;  $K = 10^{-pK}$ ]

- Escreva a fórmula da base conjugada do ião di-hidrogenofosfato e calcule o valor do  $pK_b$  desta base a  $25^\circ\text{C}$ .
- Uma bebida com a densidade de  $1,00 \text{ g/mL}$  contém  $0,05\%$  em massa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Calcule o pH dessa bebida, sabendo que o ácido fosfórico é o único ácido presente. Considerar apenas a  $1^\text{a}$  ionização do ácido neste cálculo. [Mr( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) = 98,0]
- Qual das diferentes espécies de fosfato é mais abundante numa solução contendo  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  de ácido fosfórico e cujo  $\text{pH} = 7,00$ ?

## Compostos de Azoto

A percentagem volúmica de azoto no ar é de cerca de  $78\%$ . O azoto forma um número apreciável de compostos com propriedades interessantes. [Nota:  ${}_5\text{B}$ ,  ${}_7\text{N}$ ,  ${}_8\text{O}$ ,  ${}_9\text{F}$ ]

- Desenhe a estrutura de Lewis dos iões  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_2^+$  e preveja a respectiva geometria molecular.
- O momento dipolar do  $\text{NH}_3$  é  $1,46 \text{ D}$  enquanto o momento dipolar do  $\text{BF}_3$  é zero. Explique esta diferença.
- O ponto de ebulição do  $\text{NF}_3$  é  $-129^\circ\text{C}$  enquanto o do  $\text{NH}_3$  é  $-33^\circ\text{C}$ . Explique esta diferença.
- O ácido  $\text{HONNOH}$  tem dois isómeros geométricos. Represente-os e identifique-os.

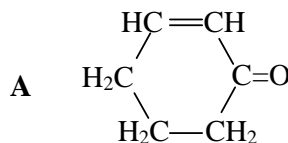
## Carvona

A l-carvona é um composto natural que veicula o cheiro e o sabor a mentol. É extraída de plantas aromáticas, das quais a Holanda é um dos maiores produtores mundiais.

A análise elemental da carvona mostra que esta é constituída por  $80,00\%$  de carbono,  $9,33\%$  de hidrogénio e  $10,67\%$  de oxigénio. A sua massa molar é  $150 \text{ g mol}^{-1}$ .

- Calcule a fórmula molecular da carvona

A estrutura da carvona pode ser obtida a partir do composto **A**, com substituição nas posições 2 e 5:



- Qual o nome IUPAC do composto **B**, resultante da reacção  $\text{A} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{B}$ ?

- c) O composto **A** pode ser obtido por oxidação do reagente **C** com  $K_2Cr_2O_7$ . Qual a estrutura de **C**?

Também presente na estrutura da carvona está o composto **D**, substituído na posição 2:



- d) Qual o nome IUPAC do composto **D**?
- e) O composto **D** pode ser obtido pela reacção  $\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{D} + \text{H}_2\text{O}$ , na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A que família de compostos orgânicos pertence o composto **E**?
- f) Com base nas informações fornecidas, determine uma estrutura molecular possível para a carvona.

## Química Verde

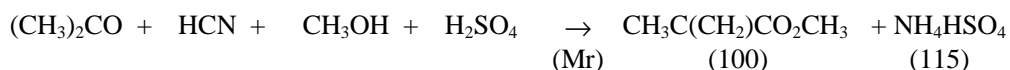
O bem-estar da sociedade moderna é inimaginável sem a miríade de produtos da síntese orgânica industrial, desde medicamentos a adubos, tintas a fibras têxteis, detergentes a materiais plásticos... O reverso da medalha é que muitos destes processos de síntese geram quantidades substanciais de resíduos. Daí a procura de tecnologias mais limpas, que minimizam os resíduos produzidos.

Como forma de avaliar o impacto ambiental de um processo industrial, foram introduzidos os indicadores "*índice de utilização de átomos*" e o "*factor E*". O *índice de utilização de átomos* é calculado a partir da equação química da reacção, dividindo a massa molar do produto desejado pela soma das massas molares do total das substâncias produzidas. O *factor E* é a quantidade (em kg) de resíduos, ou produtos não desejados, produzidos por cada kg de produto obtido, considerando o rendimento real da reacção.

Calcule a percentagem de utilização de átomos e o factor E para os processos seguintes:

- a) Síntese de metacrilato de metilo

**Processo clássico:**

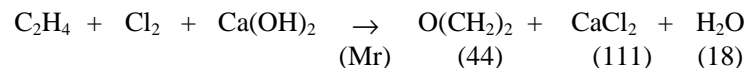


**Processo moderno:**



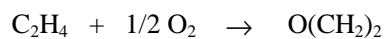
- b) Síntese de óxido de etileno

**Processo clássico:**



mas 10% do  $\text{C}_2\text{H}_4$  é convertido em etanol por hidratação.

**Processo moderno:**



mas 15% do  $\text{C}_2\text{H}_4$  é oxidado a dióxido de carbono e água.