

A participação da equipa portuguesa na 6ª Olimpíada Iberoamericana de Química

CLARA MAGALHÃES e DIANA PINTO*

Realizou-se em Caracas de 15 a 21 de Outubro de 2000 a 6ª Olimpíada Iberoamericana de Química com a participação de estudantes da Argentina, Bolívia, Brasil, Chile, Colômbia, Cuba, Espanha, México, Peru, Portugal e Venezuela, tendo sido convidada a Costa Rica como observadora. A participação portuguesa foi possível por termos sido convidados pela Espanha, a participar como observadores, nas olimpíadas que se realizaram em 1999 em Santiago de Compostela. Esta é uma das exigências do próprio regulamento, no qual a participação de estudantes de um dado país Iberoamericano só se poderá concretizar após este ter participado, pelo menos um ano, como observador.

No total participaram 47 alunos acompanhados com uma média de 2 professores por país. Portugal participou pela primeira vez nesta competição com os quatro alunos que foram seleccionados nas Olimpíadas da Química 2000 cuja final se realizou na Universidade de Aveiro. A equipa portuguesa era constituída por Joana Tomás, João Gouveia, Helena Isabel Pereira e Diogo Oliveira e Silva que foram acompanhados por duas docentes da Universidade de Aveiro, Clara Magalhães e Diana Pinto.

Apesar da fadiga, resultante de uma viagem tormentosa, com perda em Amsterdam da ligação do voo para Caracas, que fez com que os elementos da equipa portuguesa não dormissem durante duas noites seguidas, os nossos representantes nacionais comportaram-se de uma forma que classificamos de brilhante.

Tinha sido decisão de todos os docentes envolvidos na organização das olimpíadas portuguesas de química que não se iria sujeitar os alunos a uma preparação especial para esta competição. O programa de química das Olimpíadas Iberoamericanas é muito extenso em relação ao programa nacional de química do secundário o que obrigaria a criar, à semelhança de outros países, cursos especiais de formação de olímpicos. Aliás, o programa das Olimpíadas de Química, tanto Internacionais como



Equipa portuguesa participante na 6ª Olimpíada Iberoamericana de Química na casa de Simon Bolivar em Caracas, Venezuela.

Iberoamericanas, pretende-se supra nacional não tendo por isso ligação com qualquer programa de algum país em especial.

Após a discussão das provas prática e teórica, as docentes portuguesas sabiam que os conhecimentos dos alunos sobre os temas apresentados não os deveriam possibilitar a responder a mais de metade do total das provas. Neste contexto, o facto de as respostas dos alunos se terem situado no intervalo dos 40 a 45% do total deu-nos um grande contentamento e um novo alento para tentarmos continuar com a iniciativa nos próximos anos. É indiscutível o mérito dos alunos que integraram a equipa portuguesa e só lamentamos que não prossigam os estudos em química ou áreas do conhecimento com ela relacionadas.

Uma análise (ainda que sumária) dos resultados das provas conduziu à conclusão que os alunos que frequentaram as disciplinas de Técnicas Laboratoriais de Química dominavam os modelos de raciocínio da Química o que fez com que conseguissem ultrapassar as deficiências resultantes das faltas de conhecimento esperadas. Uma análise futura, com um maior número de alunos, poderá originar conclusões mais consistentes sobre a contribuição da disciplina de Técnicas Laboratoriais de Química para a construção de modelos químicos de raciocínio.

Como os alunos portugueses se queixaram profundamente de não terem tido conhecimento prévio do programa de química das Olimpíadas Iberoamericanas pensamos ser este o espaço para a sua divulgação, e por conseguinte apresentamos de seguida o referido programa. Este encontra-se novamente em discussão no sentido de se reformular a apresentação e agrupamento dos conteúdos nas unidades temáticas e não de qualquer eliminação de matéria.

PROGRAMA DE QUÍMICA DAS OLIMPÍADAS IBEROAMERICANAS

Unidades Temáticas

Química Analítica

Soluções. Definição. Formas diferentes de exprimir a composição. Cálculos de concentrações e de outras unidades de medida da composição.

Equilíbrio ácido-base. Definição de ácidos e bases segundo o conceito de Bronsted-Lowry. Definição de pH. Relação entre o produto iónico da água e os valores de pK_a e pK_b . Previsão qualitativa e quantitativa de reacções ácido-base. Cálculo de pH de soluções de ácidos e bases fortes e de soluções de ácidos e bases fracos. Cálculo de pH de soluções de anfóteros e de soluções tampão.

Equilíbrio redox. Agentes oxidantes e agentes redutores. Lei de Nernst. Força relativa de oxidantes e redutores. Previsão qualitativa e quantitativa de reacções redox. Cálculos de potencial de soluções que contenham oxidantes e/ou redutores.

Equilíbrio de formação de complexos simples (relação estequiométrica 1:1). Definição de constantes de dissociação e formação de complexos. Previsão qualitativa e quantitativa de reacções de formação de complexos. Cálculos de concentração de espécies envolvidas no equilíbrio de complexação.

Equilíbrio de solubilidade. Definição de K_s e de pK_s . Relação entre solubilidade e a constante K_s . Efeito do ião comum. Previsão qualitativa e quantitativa de reacções de formação e solubilização de precipitados. Cálculos de concentrações das espécies envolvidas no equilíbrio de precipitação.

Identificação de cátions dos blocos "s" e "p" e da primeira série de elementos de transição. Identificação de aniões de uso mais frequente: halogenetos, nitrato, sulfato, sulfureto, carbonato e oxalato.

Titulações ácido-base, redox e de formação de complexos. Uso de indicadores visuais de fim de reacção.

Lei de Lambert – Beer. Aplicações.

Princípios básicos de cromatografia.

Química Inorgânica

Configuração electrónica. Grupos principais, princípio de exclusão de Pauli. Regra de Hund. Tendências gerais em cada um dos grupos principais da Tabela Periódica: electronegatividade, raio atómico, números de oxidação, carácter metálico. Pontos de fusão e de ebulição de substâncias elementares. Metais de transição (do bloco "d"). Afinidade electrónica, energia de primeira ionização, raio iónico.

Nomenclatura: compostos dos elementos dos grupos principais, compostos dos metais de transição do bloco "d", número de coordena-

ção. Complexos metálicos dos cátions dos grupos "s", "p" e "3d".

Estequiometria: acerto de equações, relações de massa e volume, fórmulas empíricas.

Isótopos: conteúdo de nucleões, decaimento radioactivo, reacções nucleares, radiações (alfa, beta, gama e neutrino).

Elementos do bloco "s": produtos da reacção de metais dos grupos I e II com a água, basicidade relativa. Produtos da reacção dos metais com os halogéneos. Produtos da reacção dos metais dos grupos I e II com o oxigénio. Hidretos.

Elementos do bloco "p": produtos da reacção destes elementos com O_2 , H_2 e X_2 ; produtos da reacção do NO_2 com a água, propriedades redutoras do HNO_2 e dos seus sais, propriedades oxidantes do HNO_3 e dos seus sais; estados de oxidação mais comuns dos elementos dos segundo e terceiro períodos da Tabela Periódica em compostos com halogenetos e oxoanões: B(III), Al(III), Si(IV), P(V), S(IV ou VI), O(II), E(I), Cl(I, III, V ou VII); produtos da reacção de óxidos não metálicos com a água e estequiometria dos ácidos resultantes; diminuição da reactividade e do poder oxidante dos halogéneos do F_2 para o I_2 . Reacção do $Na_2S_2O_3$ com o iodo. Os estados de oxidação mais comuns do chumbo e bismuto: Pb(II) e Bi(III). Reacção dos halogenetos com a água.

Elementos do bloco "d": os estados de oxidação mais comuns para os metais deste bloco (Cr(III ou VI), Mn(II, IV ou VI), Fe(II ou III), Co(II), Ni(II), Cu(I ou II), Ag(I), Zn(II), Hg(I ou II). Cores das soluções aquosas dos iões dos metais mais comuns do bloco "d" e a valência dos cátions que se formam. Passivação do crómio, ferro e alumínio. Produtos da redução do permanganato em função do pH.

Previsão das reacções redox no estado padrão (com base nos valores dos potenciais padrão de redução). Solubilização de metais em meio ácido diluído.

Hidróxidos com propriedades anfotéricas. Aniões comumente usados como oxidantes.

Obtenção industrial de compostos importantes (H_2SO_4 , NH_3 , Na_2CO_3 , Cl_2 , $NaOH$, HNO_3).

Ciclos naturais do azoto, oxigénio e carbono.

Química Orgânica

Alcanos. Nomenclatura IUPAC. Hibridação sp^3 . Isomeria óptica e geométrica. Conformações de alcanos. Centros quirais e designações R e S. Projecções de Fischer e de Newman. Propriedades físicas. Reacções principais dos alcanos: halogenação e combustão.

Cicloalcanos. Nomenclatura IUPAC. Conformações. Estabilidade dos constituintes dos cicloalcanos: ligações equatoriais e axiais.

Alcenos. Nomenclatura IUPAC. Hibridação sp^2 . Isomeria geométrica. Métodos de síntese em laboratório. Reacções principais dos alcenos: adição electrófila e ozonólise.

Alcinos. Nomenclatura IUPAC. Hibridação sp . Métodos de síntese em laboratório. Reacções principais dos alcinos: adição electrófila e redução. Acidez dos alcinos terminais.

Haleto de alquila. Nomenclatura. Obtenção. Reacções de substituição e eliminação.

Compostos aromáticos. Benzeno: estrutura e aromaticidade. Derivados do benzeno. Nomenclatura. Reacções de substituição electrófila e efeito do substituinte. Alquilbenzenos.

Álcoois e fenóis. Nomenclatura e classificação. Identificação. Sínteses dos álcoois. Obtenção dos fenóis. Reacções dos álcoois: ruptura da ligação C-OH, ruptura da ligação O-H. Reacções dos fenóis: acidez. Formação de éteres e ésteres.

Aldeídos e cetonas: estrutura e nomenclatura. Métodos de obtenção de aldeídos: oxidação de álcoois primários e metilbenzenos, redução de cloretos de ácidos. Métodos de obtenção de cetonas: oxidação de álcoois secundários e acilação de Friedel – Crafts. Reacções dos aldeídos e das cetonas: oxidação dos aldeídos e das metilcetonas (reacção do halofórmio), redução. Adição nucleofílica (reagentes de Grignard,

ácido cianídrico, derivados do amoníaco). Reacções com álcoois, síntese de hemiacetais e cetais e a sua importância nos açúcares.

Acidez dos hidrogénios α de aldeídos e cetonas: tautomerismo ceto-enólico. Condensação aldólica. Reacções de identificação.

Ácidos carboxílicos. Nomenclatura IUPAC. Métodos de obtenção: oxidação. Hidrólise de nitrilos, de ésteres e carbonatação do reagente de Grignard. Reacções de ácidos carboxílicos: substituição acílica (formação de cloretos de acilo, ésteres e amidas) e redução. Ácidos di e tricarboxílicos. Ácidos aromáticos e sua obtenção.

Derivados de ácidos carboxílicos. Cloretos de acilo: nomenclatura, obtenção e reacções (obtenção de ácidos, amidas, ésteres e acilação de Friedel – Crafts). Anidridos: nomenclatura, obtenção e reacções (hidrólise, obtenção de amidas, ésteres e acilação de Friedel – Crafts). Amidas: nomenclatura, obtenção e hidrólise.

Aminas. Nomenclatura e classificação. Métodos de obtenção: redução de compostos nitrados ou nitrilo e reacções de haletos de alquila com amoníaco. Basicidade de aminas aromáticas e alifáticas. Reacções: conversão a amidas, reacções com ácido nítrico. Obtenção e reacções de sais de diazónio.

Estereoquímica. Estereoisómeros. Enantiómeros. Diastereómeros. Notação.

Aminoácidos e peptídeos: estrutura iónica dos aminoácidos, ligação peptídica. Ponto isoeléctrico. Classificação em grupos dos vinte aminoácidos.

Proteínas: estrutura básica das proteínas. Desnaturação por variação de pH, temperatura, importância dos modificadores.

Ácidos gordos e gorduras: nomenclatura IUPAC do C14 ao C18. Sabões e detergentes.

Hidratos de carbono: glucose e frutose. Ligação glucosídica dos dissacarídeos.

Macromoléculas. Polimerização por radicais livres.

Química-Física

Termodinâmica: Sistema e sua vizinhança. Primeira lei da termodinâmica. Energia, calor e trabalho. Relação entre entalpia e energia. Funções de estado. Ciclo de Carnot e outros processos. Definição de capacidade calorífica. Lei de Hess. Utilização das entalpias padrão de formação. Entalpias de combustão, de solução e de solvatação. Energias de ligação (definição e usos). Segunda lei da termodinâmica: definição de entropia (Q/T). Entropia e desordem. Relação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. ΔG e direcionalidade dos processos.

Gases: lei dos gases ideais, conceito de pressão parcial. Propriedades críticas.

Sistemas de fases: pressão de vapor de um líquido e a sua dependência da temperatura. Lei de Henry. Lei de Raoult. Propriedades coligativas (elevação do ponto de ebulição e abaixamento do ponto de congelação). Determinação da massa molar. Pressão osmótica.

Equilíbrio químico: modelo dinâmico do equilíbrio químico: expressão para o equilíbrio químico em termos de concentrações relativas e de pressões parciais relativas. Relação entre as constantes de equilíbrio para gases ideais expressas de maneiras diferentes (concentração, pressão e fracção molar). Definição de coeficiente de actividade.

Equilíbrio iónico: teorias de Arrhenius e de Bronsted-Lowry de ácidos e bases. Equilíbrio de eléctrodos: definição de força electromotriz, eléctrodos de primeira classe, potencial padrão de eléctrodo. Equação de Nernst. Eléctrodos de segunda classe. Leis de Faraday.

Cinética de reacções homogéneas: factores que afectam a rapidez da reacção, equação e constante de velocidade. Ordem da reacção. Reacções de primeira ordem: dependência do tempo e da concentração, tempo de vida média e a sua relação com a rapidez da reacção. Passo determinante da reacção. Molecularidade. Definição de energia de activação e equação de Arrhenius. Cálculo da rapidez da reacção para reacções de primeira ordem.

Números quânticos n , m e l . Níveis de energia do átomo de hidrogénio (fórmula). Forma das orbitais p . Ácidos e bases de Lewis. Electrões não emparelhados e paramagnetismo.

Técnicas experimentais

Utilização do material de vidro comum. Uso do material volumétrico (pipetas, buretas, erlenmeyers (matrasses), etc.). Utilização de pompete ou pêra de borracha, bicos de gás, balança eléctrica.

Montagem e utilização de material de uso comum para titulação, destilação, filtração, cromatografia em placa, decantação, secagem e calcinação.

Determinação de pontos de fusão.

A utilização de outro material será feita com o auxílio dos docentes presentes na prova.

Apresenta-se de seguida uma cópia da prova teórica apresentada aos alunos na 6ª Olimpíada Iberoamericana de Química. Salienta-se que a tradução foi feita pelas equipas portuguesa e brasileira numa base de entendimento mútuo da redacção final do texto, no sentido de não se prejudicarem os alunos de ambos os países e de se facilitar o trabalho de tradução dos docentes, pelo que este apresenta uma mistura de portugueses de Portugal e português do Brasil. Gostaríamos de salientar que os alunos portugueses declararam não se ter sentido prejudicados pelas opções feitas e que compreenderam bastante bem os textos. Os alunos consideraram interessante terem conhecido alguns dos termos brasileiros.

Textos das provas teóricas

PERGUNTA Nº 1

Um professor de Química deseja comprovar que os seus estudantes compreenderam os temas de estrutura atómica, tabela periódica, propriedades periódicas e ligação química. Para isto, considerou três ele-

mentos A, D e E, cujos números atômicos, $\{Z\}$ são:

$$Z_{(A)} = 9 \quad Z_{(D)} = 19 \quad Z_{(E)} = 35$$

1.- Escreva a configuração eletrônica para A, D e E nos seus respectivos estados fundamentais.

2.- O professor divide o curso em três grupos e pede para estabelecerem em função da configuração eletrônica de cada elemento, o grupo **G**, e o período **P** ao qual pertencem. Indique nome e símbolo de A, D e E.

Para justificar as suas respostas, cada grupo de estudantes as complementou com as seguintes afirmações:

Grupo 1. O elemento D pertence aos alcalinos e os elementos A e E pertencem aos halogênios.

Grupo 2. Porque a configuração eletrônica do elemento D tem número quântico principal $n=4$ e apenas um elétron (electrão) na sua camada de valência; enquanto que os elementos A e E têm 7 elétrons (electrões) na sua camada externa e possuem número quântico principal $n=2$ e 4, respectivamente.

Grupo 3. Porque o elemento D tem um elétron (electrão) em um orbital s, enquanto que os elementos A e E, têm 5 elétrons (electrões) nos orbitais p.

Selecione a afirmação que, sendo correta, justifica plenamente a resposta.

3.- Escreva até um máximo de 8 combinações possíveis, com estes três elementos, (formada por átomos iguais ou diferentes). Classifique-os de acordo com a natureza da ligação química.

4.- Dados os raios iônicos de A, D e E, calcule a relação, raio do cátion (catião)/raio do ânion (anião) (r^+/r^-) dos compostos iônicos.

Elemento	Raio iônico
A	136 nm
D	133 nm
E	195 nm

De acordo com os resultados obtidos e com a tabela a seguir:

Relações entre os raios e os números de coordenação:

Relações entre os raios	Números de coordenação	Geometria
$0,225 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0,414$	4	Tetraédrica
$0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0,736$	6	Octaédrica (NaCl)
$0,736 < \frac{r^+}{r^-} < 1,000$	8	Cúbica (CsCl)

Os três grupos de estudantes fizeram as seguintes afirmações:

Grupo 1: Considero que todos os compostos possíveis têm a mesma solubilidade em água, já que têm o mesmo número de coordenação 6 e a mesma estrutura cristalina, como consequência de possuírem a mesma relação cátion (catião)/ânion (anião) e que se encontra na faixa:

$$0,414 < \frac{r^+}{r^-} < 0,736$$

Grupo 2: Considero que todos os compostos possíveis têm a mesma solubilidade em água, já que o número de coordenação 8 é igual para todos os compostos, uma vez que a relação cátion (catião)/ânion (anião), se encontra na faixa:

$$0,736 < \frac{r^+}{r^-} < 1,000$$

Grupo 3: Considero que como consequência de não ter a mesma relação r^+/r^- se encontram diferentes tipos de coordenação. Isto faz com que não apresentem nem geometria, nem solubilidade em água iguais.

Selecione a afirmação correta.

5.- Para as moléculas covalentes, cujo número total de átomos é 2, 4 e 6, complete na Tabela 4, da folha de respostas:

a.- A estrutura de Lewis, indicando o número de ligações simples, número de ligações múltiplas e pares de elétrons (electrões) livres no átomo central.

b.- Preveja a geometria molecular para cada caso.

c.- Como é a polaridade das ligações de cada uma das espécies químicas?

d.- Ordene por forma crescente de polaridade as moléculas que apresentem ligações covalentes

e.- Desenhe espacialmente as suas estruturas, indicando os ângulos de ligações e a hibridação do átomo central.

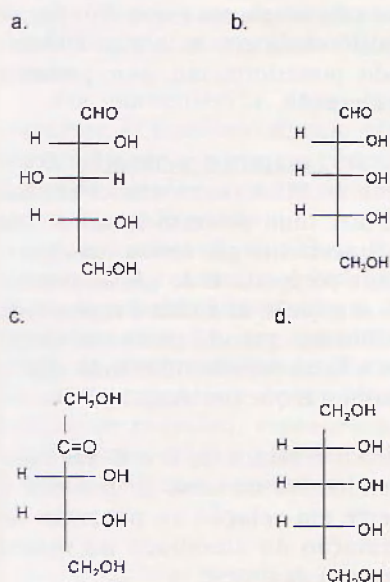
PERGUNTA Nº 2

Os carboidratos devem o seu nome à ideia errada de que eram constituídos por hidratos de carbono, isto é, se pensava que suas fórmulas eram múltiplos da fórmula empírica CH_2O . No entanto, no final do século XIX se reconheceu que, na realidade, são aldeídos ou cetonas com várias funções de álcool. Os carboidratos abrangem uma grande quantidade de compostos muito diferentes e, é o grupo de moléculas orgânicas mais abundantes na natureza

(estima-se que somente de celulose são biossintetizadas 10^{11} toneladas cada ano). Os polissacarídeos têm inigualável importância como moléculas estruturais de plantas (celulose) e insectos (quitina), de armazenamento de energia em plantas (amido) e mamíferos (glicogénio), só para mencionar algumas. O monossacarídeo glicose é o que se encontra mais amplamente distribuído, tanto na forma de monômero como na forma de oligo ou polissacarídeos. Outro monossacarídeo, a ribose, é encontrada no ácido ribonucleico (RNA: controla a síntese das proteínas) e a 2-desoxirribose é encontrada no ácido desoxirribonucleico (DNA: transferência de informação genética). E, têm sabor adocicado.

Em cada uma das perguntas apresentadas a seguir, selecione a resposta correta:

1.- A ribose (2,3,4,5-tetrahidroxipemanal) é um açúcar com 5 átomos de carbono, que se pode deduzir a partir da D-glicose eliminando-se o átomo de carbono 3. Qual é a estrutura da ribose em projeção Fischer?



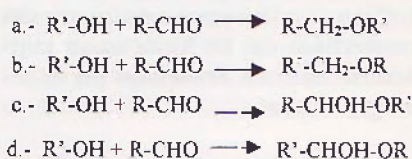
2.- Para a ribose:

a) Determine o número de estereoisômeros.

b) Desenhe as estruturas de todos eles.

c) Tendo em conta a configuração R ou S, dê os nomes da D-ribose e do seu enantiômero.

3.- Na reacção entre um aldeído e um álcool, se forma um hemiacetal e se gera um novo átomo de carbono quiral. Qual é, de uma forma geral, a equação da reacção que conduz aos hemiacetais?



4.- A reacção de formação de hemiacetal pode ocorrer dentro de uma mesma molécula de açúcar, uma vez que possui tanto grupos de álcool como de aldeído. Assim, são formados os ciclos nos açúcares. Tomando a ribose como exemplo e considerando todos os ciclos possíveis para ela, qual considera mais estável?

- a) O de três membros
 b) O de quatro membros
 c) O de cinco membros
 d) O de seis membros

A razão para escolher a resposta anterior é:

e) Porque o ângulo entre as ligações é de 90° , o qual é o mais estável, já que não apresenta tensão e, além disso, este ângulo tem um valor que está entre os ângulos de sp^2 (60°) e sp^3 (109°)

f) Porque os ângulos coincidem com os da hibridação sp^3 dos átomos do ciclo quando a molécula se flexiona e adquire a conformação "cadeira" deixando uma molécula sem tensão.

g) Porque forma uma molécula plana, o que confere uma estabilidade especialmente alta ao ciclo pela coincidência entre o ângulo de um triângulo equilátero (60°) e o ângulo da hibridação sp^2 .

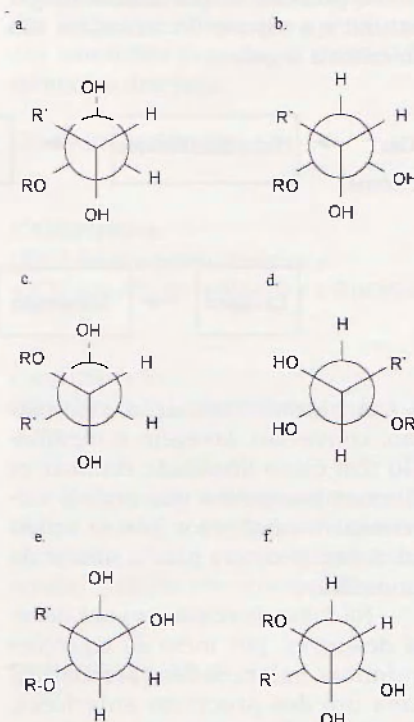
h) Porque, com uma flexão, a molécula pode obter a conformação "envelope", o que permite um ciclo livre de tensão com ângulos que

coincidem com a hibridação sp^2 de todos os átomos que formam o ciclo.

5.- Quando se forma o hemiacetal em um açúcar se tem duas possibilidades para a configuração absoluta no átomo de carbono 1: a α que tem o OH para baixo e a β que tem o OH para cima (em projeção de Haworth). No caso da estrutura cíclica da D-ribose e considerando unicamente posições axiais e equatoriais, qual é a mais estável?

a. α b. β c. As duas configurações têm igual estabilidade

6.- Se olharmos a molécula da β -D-glucopiranososa ao longo da ligação entre os átomos de carbono 1 e 2 (com o 2 adiante), qual é a projecção de Newman correta para a conformação mais estável?



PERGUNTA Nº 3

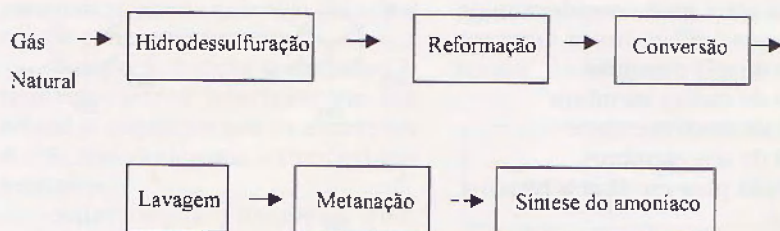
O amoníaco é um dos compostos químicos de maior procura a nível mundial, pois é matéria prima de cerca de 2.500 indústrias. Entre as suas aplicações mais importantes

está o seu uso em fertilizantes, na produção de plásticos, fibras sintéticas e detergentes.

As fábricas de amoníaco instaladas no Complexo Petroquímico El Tablazo, Venezuela, têm, cada uma, a capacidade de produção de amoníaco de 900 toneladas por dia (TMD). Neste complexo industrial existem duas unidades de produção semelhantes que têm como finalidade a obtenção de amoníaco a partir das substâncias **A** e **M**, provenientes do gás de síntese, produto da conversão do gás natural.

A substância **A** é um gás inflamável que se encontra em percentagem elevada no Sol, e é obtida a partir do gás natural e do vapor do composto **Z**. A substância **M**, é um dos constituintes do ar na percentagem de 78,9% V/V, e é aproveitada a partir da corrente de gases que resulta da combustão do gás natural com ar e considera-se uma substância inerte.

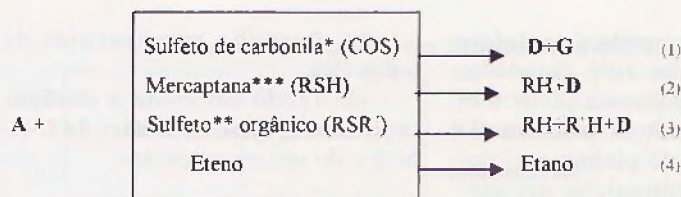
O processo de purificação do gás natural e a síntese do amoníaco são descritos a seguir:



A hidrodessulfuração, reformação, conversão, lavagem e metanação têm como finalidade eliminar os diversos compostos que podem envenenar o catalizador que se utiliza no reator (reactor) para a síntese do amoníaco.

Na folha de respostas você deverá descrever, por meio de equações químicas balanceadas (acertadas), cada um dos processos anteriores, que se detalham a seguir. Escreva a fórmula dos reagentes bem como a dos produtos. Escreva os seus nomes, segundo a nomenclatura IUPAC.

i) Hidrodessulfuração: Junta-se ao gás natural uma pequena quanti-

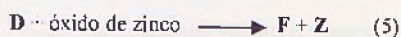


*sulfureto de carbonilo

** sulfureto

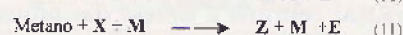
***mercaptano

dade de **A**, de forma que todos os sulfetos (sulfuretos) orgânicos são convertidos em **D**. Nesta etapa também se saturam as olefinas presentes no gás natural.



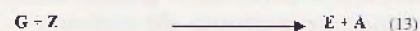
O composto **D** contido na corrente gasosa segue por leitos absorventes de óxido de zinco onde é transformado. **D** tem odor desagradável, é solúvel em água e, também, é produzido nas erupções vulcânicas.

Reformador secundário - topo. Na parte superior do reator (reactor) (topo), o gás proveniente do reformador primário reage segundo as seguintes reações exotérmicas



X: gás incolor, inodoro, associado com a vida.

Reformador secundário - catalizador. Na parte inferior do reator (reactor) há um leito de catalizador onde ocorrem as seguintes reações endotérmicas:

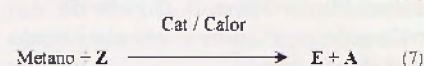
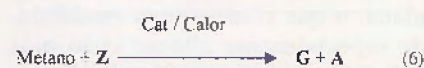


iii) Conversão: O composto **G** que não reagiu na etapa anterior, é transformado em **E**, o qual é eliminado, posteriormente, num processo de absorção.

iv) Lavagem e metanação: O sistema de MEA (monoetanol amina) consiste num processo contínuo em contracorrente gás/amina para purificar e recuperar **E** do gás do processo. A solução de amina é regenerada facilmente quando entra em ebulição a baixa pressão, liberando (libertando) o **E** que contém.

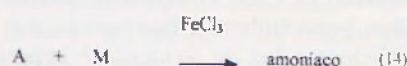
Os resíduos de **E** e **G** são convertidos em metano, já que este é inerte em relação ao processo de formação do amoníaco no reator (reactor) de síntese.

v) Compressão e síntese: O gás de síntese (basicamente **A** e **M**) para



Guia do Laboratório de Química e Bioquímica

obtenção do amoníaco, é comprimido a uma pressão adequada. O amoníaco é produzido ao fazer reagir **A** e **M** de acordo com a seguinte reação exotérmica:



Escreva a equação balanceada (acertada) para a síntese do amoníaco nas folhas de respostas.

O operador da produção de amoníaco questiona:

qual será a pressão de operação mais adequada para obter uma maior conversão - uma pressão total de 300 atm ou de 700 atm?

O engenheiro lhe explica que o esquema e a operação do reator (reactor) necessitam de uma análise dos processos, tanto físicos como químicos, sendo os aspectos mais importantes a cinética de reação e o equilíbrio químico. A determinação das mudanças de energia em um processo químico permite calcular a composição da mistura de equilíbrio, assim como a conversão dos reagentes iniciais. Utilizam-se diagramas de conversão (em situação de equilíbrio) para determinar as condições mais favoráveis para a reação.

Por conveniência, define-se a constante de equilíbrio **K**, cujo valor é determinado a partir das propriedades de cada um dos componentes puros, à pressão padrão.

A constante de equilíbrio **K**, a temperatura constante, é independente da pressão. Através dela se define a constante **Kv**, que considera o efeito da compressibilidade de cada um dos reagentes e dos produtos (efeito de pressão), representada pelos seguintes dados para os equilíbrios de reagentes e produtos:

$$\left[\frac{(n_C)^c}{(n_A)^a \cdot (n_B)^b} \right] \cdot K_v \cdot \left[\frac{P}{n_T} \right]^{c-(a+b)} = K$$

onde,

n_C = quantidade de substância (matéria) (moles) de produto no equilíbrio = x ;

x = factor de conversão

n_A, n_B = quantidade de substância (matéria) (moles) de reagentes no equilíbrio

Kv = constante que considera o efeito da pressão

K = constante de equilíbrio

P = pressão em atm

n_T = quantidade de substância (matéria) (moles) totais em equilíbrio = $a + b - x$

Se o gás de síntese entra nos reatores (reactores) onde reagem **A** e **M** com uma composição de 75% mole de A/mol e 25% mole de M/mol, e supondo que a reação atinge o equilíbrio, calcule: a) a conversão e composição percentual da mistura que se forma nos reatores (reactores) para as condições:

i) Pressão: 300 atm
Constante de equilíbrio **K**: 0.0091
Kv (300 atm): 0.72

ii) Pressão: 700 atm
Constante de equilíbrio **K**: 0.0091
Kv (700 atm): 0.5

b) Qual das duas condições recomendaria para operar o reator (reactor) de síntese de amoníaco?

PERGUNTA Nº 4

A síntese de compostos opticamente activos é uma área muito importante na química médica e na química dos produtos naturais. Esta importância resulta no facto de que, a nível biológico, a maioria dos processos enzimáticos, protectores, reguladores, metabólicos, entre outros, dependem de estruturas com centros quirais e que apresentam actividade óptica. Os processos sintéticos que envolvem a formação de centros quirais são frequentemente estudados pelos

químicos para controlarem as condições estereoquímicas dos reagentes para garantir um produto com actividade óptica.

Os compostos contendo o grupo carbonilo são substâncias muito úteis em síntese devido permitirem a realização de reacções de adição, as quais possibilitam o aumento do esqueleto carbonado e a criação de centros quirais. Também permitem substituir o hidrogénio α , isto é funcionalizar o carbono α (em relação ao grupo carbonilo), permitindo ter um novo centro reactivo.

Um aluno deve preparar um derivado bromado do composto (R)-sec-butilfenilcetona que apresente actividade óptica e a mesma configuração no centro quiral. Consultou a literatura e encontrou dois caminhos possíveis para preparar o composto desejado. Em uma análise cuidadosa dos artigos, verificou que apenas um dos caminhos permitia a síntese do composto desejado.

Caminho de Síntese:

CAMINHO A:

(R)-2-bromopropiofenona + CH_3CH_2Cl em t-BuOH / t-BuONa

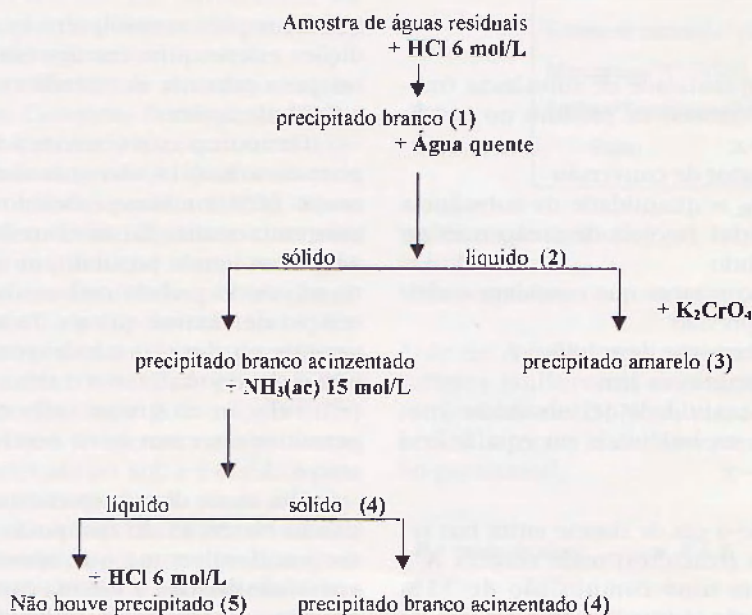
CAMINHO B:

(S)-2-hidroxi-2-metilbutofenona + PBr_3

Determine dos caminhos anteriores: Qual é o que permite obter o composto com a estereoquímica desejada? (síntese estereoespecífica).

PERGUNTA Nº 5

Temos uma amostra de águas residuais contaminadas, provenientes de uma indústria de cloro e soda. Deseja-se conhecer quais dos seguintes cátions (catiões) podem estar presentes: Ag^+ , Na^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , K^+ . Para isso, foi realizada a seguinte marcha analítica de acordo com o esquema:

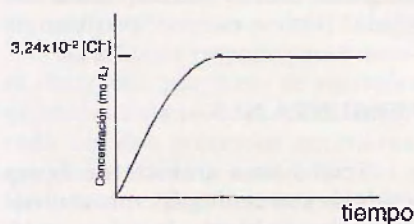


1) a) Escreva as equações químicas balanceadas (acertadas) para as etapas (1-5), tenham ou não originado precipitado. Indique os estados de agregação de reagentes e produtos.

b) Identifique os cátions (cátions) que precipitaram.

2) Realizou-se uma experiência adicional na qual, a um dado volume de água desmineralizada a 25° C, foi adicionado um excesso de cloreto do íon (ião) identificado no precipitado amarelo. A concentração do íon (ião) cloreto na solução foi medida em intervalos de tempo regulares.

Os resultados são apresentados no seguinte gráfico:



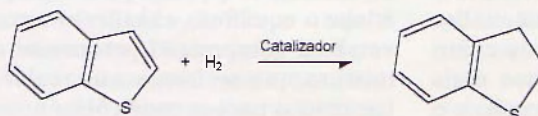
Escreva a equação balanceada (acertada) do sal em equilíbrio e calcule o produto de solubilidade, a 25° C.

valor da inclinação (declive) da reta, as velocidades iniciais.

Com estes dados, faça os gráficos logarítmicos necessários para determinar a ordem da reação em relação às concentrações de catalizador, benzotiofeno e hidrogénio; e estabeleça a Lei de Velocidade experimental para a reação estudada. (NOTA: As ordens de reação devem ser números inteiros).

Parte II

O efeito da temperatura sobre a velocidade da reação foi estudada no intervalo de 383 a 403K para as concentrações de BT, catalizador e hidrogénio iguais a 5,0 x 10⁻² mol dm⁻³, 6,0 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ e 2,3 x 10⁻³ mol dm⁻³, respectivamente. Estes dados se encontram na tabela 1.



Eq. 1

Na tabela 1 observam-se os dados obtidos experimentalmente.

Tabela 1.

Dados cinéticos para a hidrogenação de Benzotiofeno na presença de um catalizador de ródio.

[cat] (mol/dm ³)	[BT] (mol/dm ³)	[H ₂] (mol/dm ³)	T (°C)	v _i (mol/dm ³ s ⁻¹)
5,5 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	9,0 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	10,3 x 10 ⁻⁷
6,5 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	10,7 x 10 ⁻⁷
8,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	13,7 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	1,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	10,3 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	6,2 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	10,3 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	1,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	125	10,3 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,0 x 10 ⁻³	125	8,9 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,7 x 10 ⁻³	125	12,0 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	3,0 x 10 ⁻³	125	13,8 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	110	3,7 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	115	5,2 x 10 ⁻⁷
6,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻³	130	15,6 x 10 ⁻⁷

v_i = velocidade inicial.

PERGUNTA Nº 6

Parte I

A cinética da hidrogenação de benzotiofeno (BT) a 2,3-dihidrobenzotiofeno (DHBT) (Eq. 1), utilizando como catalizador o complexo catiónico de ródio [Rh(COD)(PPh₃)₂]PF₆, foi realizada, variando as concentrações de benzotiofeno, catalizador e hidrogénio, a diferentes temperaturas. Ao fazer o gráfico da concentração de DHBT em função do tempo foi possível determinar, com base no

Com esta informação:

1) Calcule as constantes de velocidade às diferentes temperaturas

2) Faça o gráfico correspondente, e

3) Calcule a energia de ativação, E_a em kJ/mol.

$$R = 8,31 \text{ J/(K mol)}$$

Expressar os resultados em notação científica com dois decimais.

* Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810- 193 Aveiro