



Olimpíada Brasileira do Ensino Superior de Química

17/10/2021

INSTRUÇÕES

1. Você tem 3 horas para resolver a prova após acesso.
2. A prova consta de **8** questões analítico-descritivos.
3. Cada questão é pontuada antes do enunciado. Total: 200 pontos.
4. Use **somente** caneta preta ou azul para que as respostas fiquem legíveis.

QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

QUÍMICA ANALÍTICA

QUESTÃO 1

Item	A	B	C	D	Total
Pontos	9	4	4	8	25

Um químico necessita analisar um efluente de uma indústria galvanoplástica a fim de verificar se atende as especificações da legislação para o descarte ambientalmente correto. O efluente em questão contém apenas íons Fe^{3+} e Cr^{3+} na sua composição. A técnica analítica possível de ser usada, segundo as condições laboratoriais da indústria, é a titulação complexométrica com EDTA. Considere que a determinação dos íons (Fe^{3+} e Cr^{3+}) deve ser efetuada simultaneamente utilizando a mesma alíquota amostral, que a solução padrão de EDTA tem concentração $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ e a análise se deu a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Com base nos dados das tabelas e quadro abaixo, responda o que se pede a seguir:

Tabela 1 – Valores de pK para o EDTA a $25 \text{ }^\circ\text{C}$

pK	valor	pK	valor
pK_1	0,00	pK_4	2,69
pK_2	1,50	pK_5	6,13
pK_3	2,00	pK_6	10,37

Fonte: Harris, Daniel C.; Análise Química Quantitativa – 8ª edição. RJ. LTC, 2015

Tabela 2 - Constantes de formação de complexo metal-EDTA

Íon	log de K_f	Íon	log de K_f
Li^+	2,95	Cr^{3+}	23,40
Mg^{2+}	8,79	Mn^{3+}	25,20
Ca^{2+}	10,65	Fe^{3+}	25,10
Cr^{2+}	13,60	Al^{3+}	16,40
Fe^{2+}	14,30	Ce^{3+}	15,93
Ti^{3+}	21,30	Pb^{2+}	18,00
V^{3+}	25,90	Th^{4+}	23,2

Fonte: Harris, Daniel C.; Análise Química Quantitativa – 8ª edição. RJ. LTC, 2015

Quadro 1 - Gráfico de precipitação metálica em função do pH.

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tl(OH) ₃													
Sn(OH) ₂													
Nb(OH) ₅													
Ta(OH) ₅													
Ce(OH) ₄													
Zr(OH) ₄													
Sn(OH) ₄													
Ti(OH) ₄													
Th(OH) ₄													
Fe(OH) ₃													
Al(OH) ₃													
Cr(OH) ₃													
UO ₂ (OH) ₂													
Be(OH) ₂													
Zn(OH) ₂													
Fe(OH) ₂													
Cd(OH) ₂													
Ni(OH) ₂													
Co(OH) ₂													
AgOH													
Pb(OH) ₂													
Re(OH) ₃													
HgO													
Mn(OH) ₂													
Mg(OH) ₂													
H ₂ WO ₄													
H ₂ MoO ₄													
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

Obs.: A área hachurada indica a região de pH na qual o precipitado é formado.
 Fonte: Vogel, Arthur I.; Química Analítica Qualitativa – 5ª edição. SP. Mestre Jou, 1981

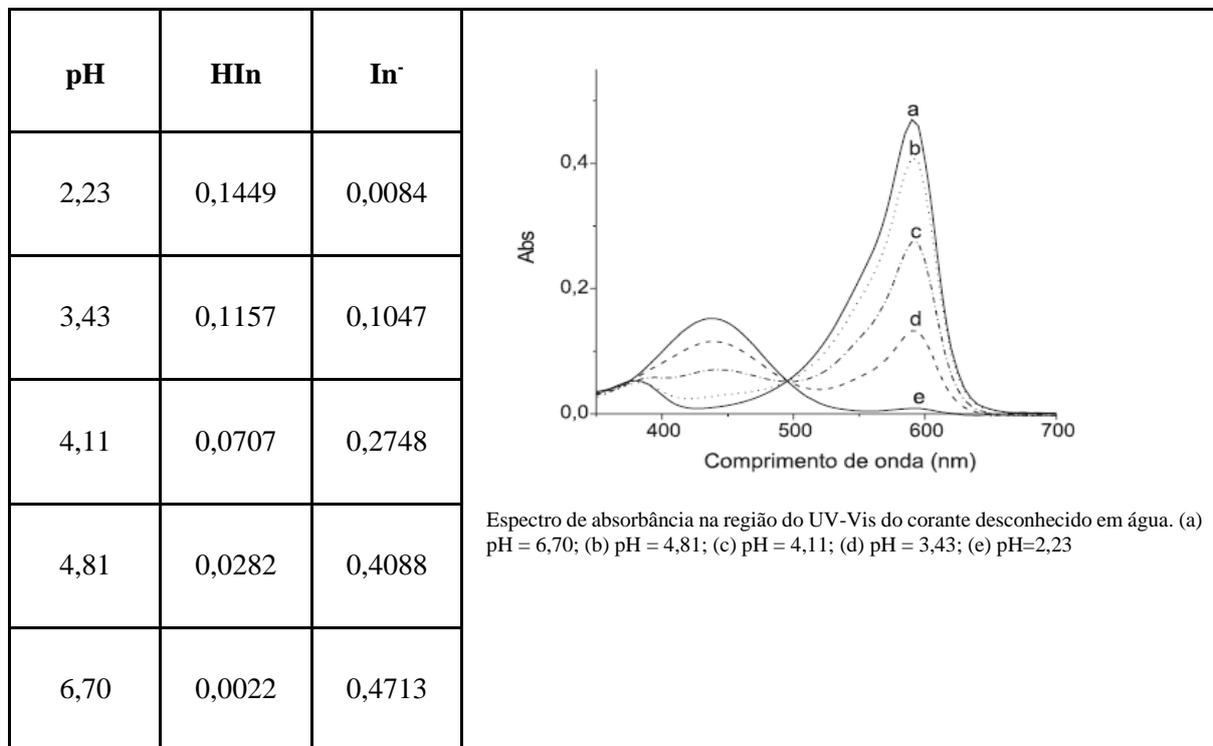
- Qual técnica complexométrica deve ser utilizada para se ter êxito na análise do efluente? Justifique sua resposta.
- Calcule o valor da fração de EDTA na forma Y^{4-} ($\alpha_{(Y^{4-})}$) para os pHs 3,8 e 9,6
- Qual o valor da constante condicional para a complexação do íon Cr^{3+} caso a sua determinação tenha sido efetuada no pH 8,0?
- Para analisar o efluente, o químico responsável retirou uma alíquota de 5 mL, diluiu em balão volumétrico para 100 mL. Da alíquota diluída analisou 25 mL, onde o volume de EDTA necessário para determinar a concentração de Fe^{3+} foi de 5,7 mL tendo a análise sido efetuada em pH 10,0, qual a concentração do referido íon na amostra?

QUESTÃO 2

Item	A	B	C	Total
Pontos	12	7	6	25

Um estudante utilizou medidas espectroscópicas para caracterizar um corante desconhecido (C_x). Para isto, foram feitas medidas de absorbância na região UV-Vis para uma solução aquosa $7,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do corante, em diferentes valores de pHs, utilizando uma cubeta de 2 cm de caminho óptico. Sabendo que o estudante encontrou apenas um ponto isobéstico para o experimento, responda os itens a seguir.

A) Utilizando os dados da Tabela a seguir, determine o valor do K_a para o corante desconhecido.



Adaptado de: PREVIDELLO, B. A. F.; CARVALHO, F. R.; TESSARO, A. L.; DE SOUZA, V. R.; Hioka, N. *O pK_A de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais*. Nova, v.29, n. 3, p. 600-606, 2006.

B) Qual o valor aproximado para o coeficiente de absorvância molar da espécie ácida (ϵ_{HIn}) e para a espécie básica (ϵ_{In}) nas condições do experimento? Considere a tabela e a figura acima.

C) O estudante utilizou o corante em questão para padronizar uma solução de hidróxido de amônia. Para tanto, foram titulados 100 mL da solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de amônia com ácido clorídrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule o erro da titulação levando em consideração o valor médio da faixa de pH de viragem do corante como pH do ponto final da titulação.

QUÍMICA INORGÂNICA

QUESTÃO 3

Item	A	B	C	Total
Pontos	10	10	5	25

Os óxidos de céσιο desempenham um papel importante em muitos dispositivos fotoemissores práticos. São semicondutores de baixa função de trabalho, permitindo que os elétrons escapem do sólido sobre excitações de baixa energia e criem superfícies fotoemissivas adequadas para detecção de luz com alta eficiência quântica (BAND, A. et al. Characterization of Oxides of Cesium, J. Phys. Chem. B, 108, p. 12360-12367, 2004).

A) Desenhe o esquema do ciclo de Born-Haber para a formação de óxido de céσιο (escreva todo o processo termoquímico para as etapas do ciclo).

B) Use os dados a seguir e calcule a energia de rede do óxido de céσιο, considerando os processos na condição padrão, mostrados na tabela a seguir.

Processos	Energia (kJ mol ⁻¹)
Formação do óxido de céσιο	- 233
Dissociação do oxigênio molecular gasoso	+ 494
Sublimação do céσιο metálico	+ 78
Primeira ionização do céσιο	+ 375
Primeira afinidade eletrônica do átomo de oxigênio	- 141
Segunda afinidade eletrônica do átomo de oxigênio	+ 845

C) O óxido de céσιο é caracterizado como óxido ácido, básico ou neutro? Justifique com reações químicas a sua resposta.

QUESTÃO 4

Item	A	B	C	Total
Pontos	6	8	11	25

O ródio é um elemento químico com símbolo Rh e número atômico 45. Sua configuração eletrônica é [Kr] 4d⁸ 5s¹. À temperatura de 25 °C e sob uma pressão de 1,00 bar possui densidade de aproximadamente 12,3 g cm⁻³. Sua massa molar é de 102,9 g mol⁻¹ e possui raio atômico de 135 pm. Sobre o ródio, dê o que se pede:

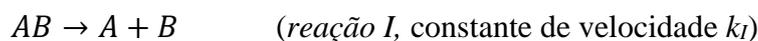
- A) Qual bloco, grupo e período esse elemento químico pertence?
- B) Explique o motivo da divergência da configuração eletrônica do ródio em relação ao esperado pelo “diagrama de Linus Pauling”.
- C) A partir do valor da sua densidade é mais provável que seu sólido tenha uma estrutura: (a) cúbica simples, (b) cúbica de corpo centrado ou (c) cúbica de face centrada? Justifique sua resposta.

FÍSICO-QUÍMICA

QUESTÃO 5

Item	A	B	C	Total
Pontos	10	5	10	25

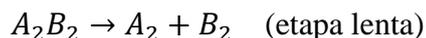
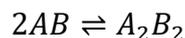
Sob certas condições experimentais o composto AB sofre dissociação, segundo uma cinética de primeira ordem em etapa única



Em outras condições, porém, o composto sofre a reação



num mecanismo que envolve as seguintes etapas



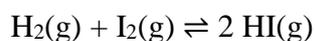
Admita que ambas as reações ocorram à mesma temperatura.

- A) Determine a lei de velocidade da reação II em função da concentração de AB.
- B) Para a mesma concentração inicial de AB igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ observa-se um tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) de 300 segundos em ambas as reações. Sabendo disso, calcule o valor da constante de velocidade de cada reação.
- C) Considerando as condições do item B), mostre que a reação de menor velocidade inicial é a que converte mais reagentes em produtos após 1000 segundos.

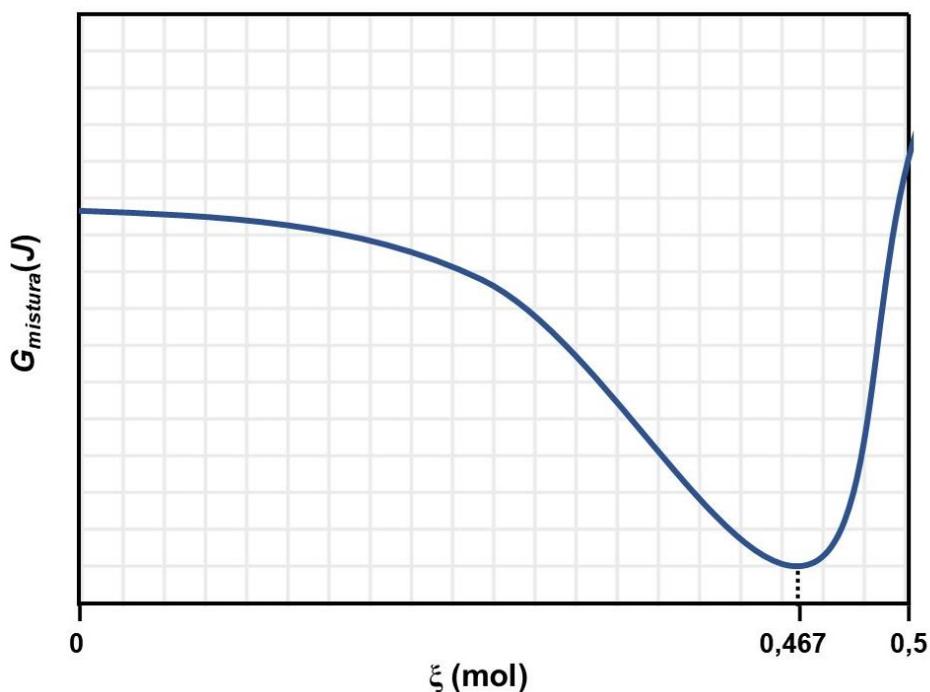
QUESTÃO 6

Item	A	B	Total
Pontos	10	15	25

O grau de avanço de uma reação (ξ) é um conceito muito útil para a compreensão das propriedades do equilíbrio químico. Ao se colocar 0,5 mol de cada reagente H_2 e I_2 num recipiente fechado de volume fixo em equilíbrio térmico com a vizinhança nas condições padrão até o estabelecimento do equilíbrio



observa-se que a variação da energia livre de Gibbs da mistura reacional (G_{mistura}) em função de ξ segue o perfil dado pelo gráfico a seguir.



Admitindo o comportamento ideal da mistura entre reagentes e produto nesta reação, determine:

- A) O valor da constante de equilíbrio K_c da reação.
- B) O valor estimado de ξ para o qual o quociente de reação (Q) é cem vezes menor que o valor de K_c .

QUÍMICA ORGÂNICA

QUESTÃO 7

Item	A	B	C	Total
Pontos	5	10	10	25

Um determinado composto X teve seus espectros de RMN ^1H e ^{13}C simulados e apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. A análise desse composto por espectrometria de massas mostrou o pico do íon molecular m/z 182 e os picos m/z 91, 65 e 39.

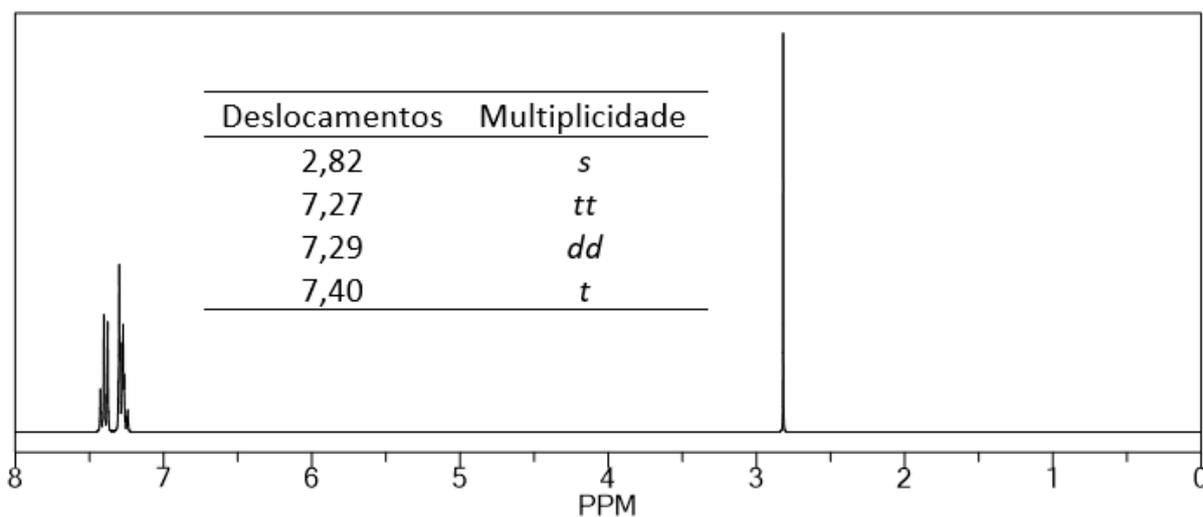


Figura 1: Espectro de RMN ^1H de X.

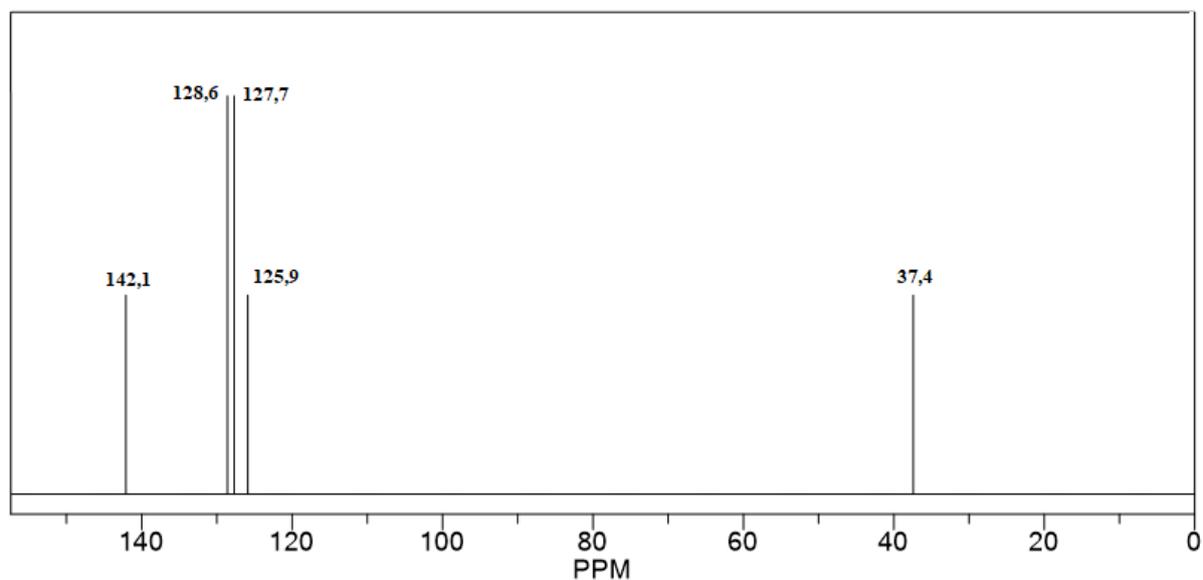


Figura 2: Espectro de RMN ^{13}C de X.

De acordo com essas informações, responda:

A) Qual a estrutura do composto X?

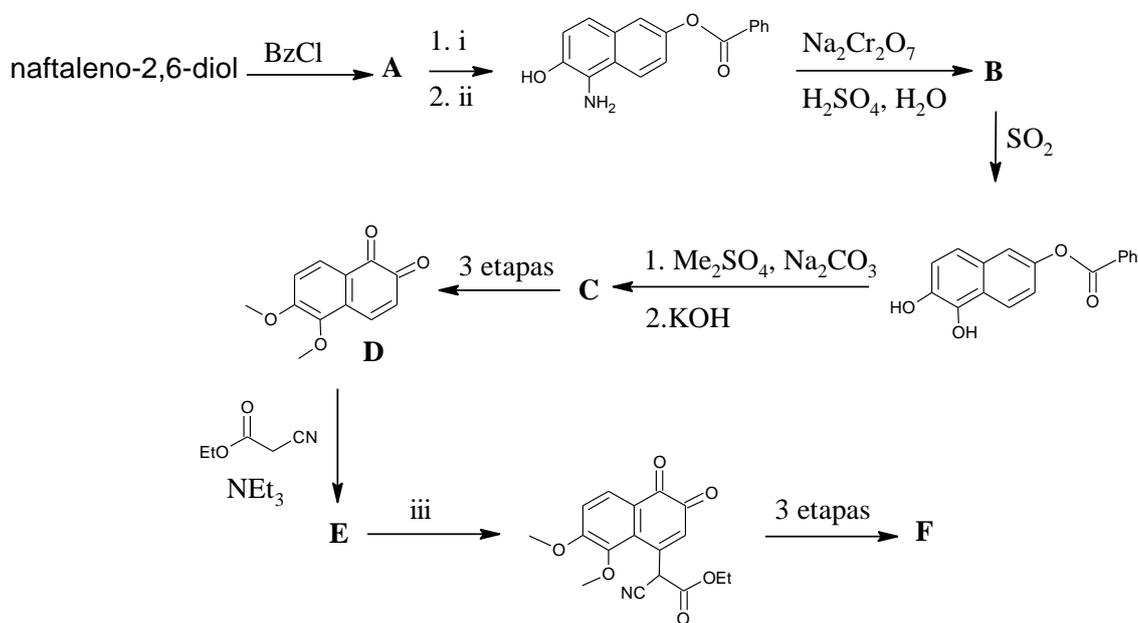
- B) De acordo com a estrutura proposta associe os sinais do espectro de RMN ^1H com seus respectivos hidrogênios. Justifique.
- C) Proponha os mecanismos de fragmentações que levam a formação dos picos em m/z 91, 65 e 39 no espectro de massas.

QUESTÃO 8

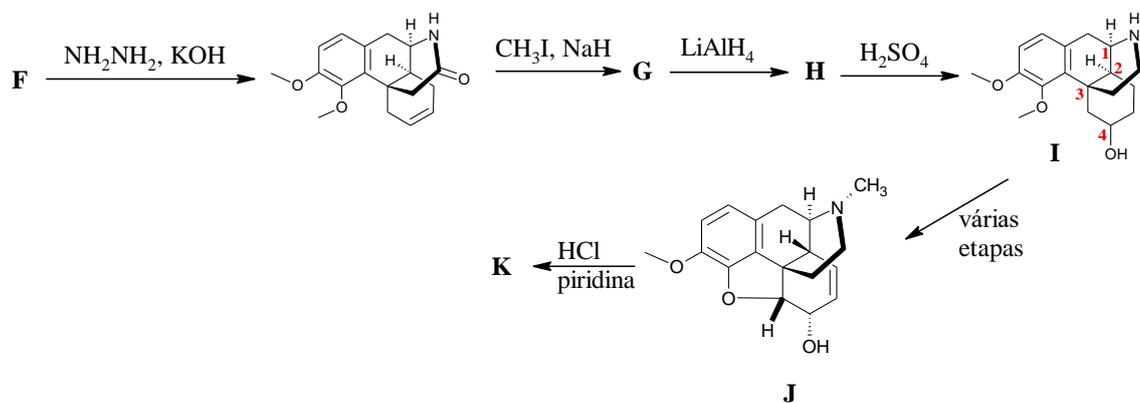
Item	A	B	C	D	Total
Pontos	7	6	4	8	25

A morfina é um alcaloide bastante utilizado como um analgésico forte em dores severas, como do câncer e ataques cardíacos. Esta substância foi descoberta no século XIX por Friedrich Sertürner a partir do ópio. O uso de opioides tem aumentado consideravelmente, sendo que os Estados Unidos e o Canadá são os países de maior utilização *per capita*. Considerando os esquemas mostrados de diferentes sínteses da morfina e demais informações mostradas abaixo, responda:

Esquema 1:



Esquema 2:



- A) Quais as fórmulas estruturais das substâncias **A**, **B**, **C** e **E**, bem como, dos reagentes i, ii e iii observados no esquema 1.
- B) Escreva as fórmulas estruturais dos reagentes e produtos envolvidos nas três etapas do esquema 1.
- C) Escreva as fórmulas estruturais dos compostos **F**, **G**, **H** e **K**.
- D) Represente o composto **I** na conformação cadeira com a hidroxila do carbono 4 na posição axial e identifique a configuração (*R/S*) de seus centros estereogênicos.

FORMULÁRIO			
Gás de van der Waals	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$	$T_B = \frac{a}{Rb}$	$T_C = \frac{8a}{27Rb}$
Efeito fotoelétrico	$E_{INC} = \phi + E_{CIN}$	$E_{Fóton} = h\nu$	$E_{Fóton} = \frac{hc}{\lambda}$
Transição Eletrônica	$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$		
Eletroquímica	$\Delta G = -nFE$	$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q$	
1ª Lei da Termodinâmica	$U = w + q$	$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \cong \frac{\Delta T}{\Delta p}$	$q = \int_{T_i}^{T_f} nC(T)dt$
	$U = q_v$	$H = q_p$	
Potencial químico (μ)	$\mu = \underline{V}dp - \underline{S}dT + \sum_{i=1}^n \mu_i dn$	$\mu = \mu^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$	
Relações da atividade	$a_1 = \gamma_1 M_1$		
Lei de Raoult	$P_1 = P_1^{Puro} a_1$ ou $P_1 = P_1^{Puro} x_1$ (Solução ideal)		
Ebulioscopia	$\Delta T_{Eb} = i K_{Eb} W_1$		
Constante de Planck (h)	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$		
Constante e Rydeberg (R_H)	$1,097 \cdot 10^7 m^{-1}$		
Constante dos Gases Ideais (R)	$0,08206 \cdot atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 8,314 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$		