



Olimpíada Brasileira do Ensino Superior de Química - 2023

Fase II – 19/08/2023

INSTRUÇÕES

1. Escreva o seu código nos locais indicados em todas as páginas das folhas respostas.
2. Você tem **4 horas** para resolver a prova.
3. O horário da prova é das 14:00 às 18:00 no horário de Brasília.
4. Saída somente será permitida 1 hora após o início da prova (15:00).
5. A prova consta de 10 questões analítico-expositivas.
6. Você receberá no mínimo 10 folhas para resposta, onde:
 - 1º: deverá escrever o número de inscrição (número do sigilo)
 - 2º: **não** colocar seu nome ou qualquer outra marca que o identifique no caderno de respostas.
 - 3º: poderá ser usado o verso das folhas de respostas para continuar o desenvolvimento do problema.
 - 4º: não poderá ter respostas de mais de uma questão na mesma folha de resposta
7. Se precisar de papel para rascunho, use os espaços do caderno de questões (prova).
8. Os rascunhos não serão considerados para efeito de pontuação.
9. A pontuação de cada problema é mostrada antes do enunciado. Total: 200 pontos.
10. Use **SOMENTE** caneta preta ou azul.
11. Ao ser informado do final do período de prova, coloque a prova em cima da mesa e aguarde. Se não atender o aviso de final de prova ficará com zero ponto neste exame.
12. Verifique os enunciados das questões. Se houver falhas de impressão ou imperfeições gráficas, solicite ao fiscal a substituição do caderno de questões. **QUALQUER RECLAMAÇÃO SERÁ ACEITA SOMENTE DURANTE OS 30 MINUTOS INICIAIS.**
13. É permitido o uso de calculadoras, inclusive, científicas. Porém, não é permitido o uso de calculadoras programáveis de qualquer tipo e o uso de demais equipamentos eletrônicos como *smartphones*, *smartwatches*, *tablets* e *notebooks*.

| | |
|---------|--|
| Nome: | |
| Código: | |

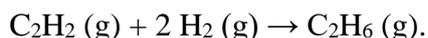
QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

QUÍMICA GERAL

PROBLEMA 1

| Item | A | B | C | D | Total |
|--------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Pontos | 8,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 20 |

O etano em condições normais de temperatura e pressão é um gás incolor e sem cheiro. Uma forma deste composto orgânico ser obtido é pela reação química entre o etino e o hidrogênio gasosos, conforme equação abaixo:



Considerando uma temperatura de 25°C:

- Calcule a entalpia padrão da reação ($\Delta_r H^\circ$) e a entropia associada à reação ($\Delta_r S^\circ$). Considere que os valores de entalpia de formação das espécies $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g})$ e $\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$ são $+226,73 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-84,68 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Também considere que os valores da entropia molar das espécies $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g})$, $\text{H}_2 (\text{g})$ e $\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$ são $200,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $130,68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $229,60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivamente.
- Calcule a energia livre padrão de reação.
- Calcule a temperatura em que a energia livre padrão de reação é zero. Admita que $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$ não são afetados pela mudança de temperatura.
- Qual o significado da temperatura calculada no item c)?

QUÍMICA GERAL

PROBLEMA 2

| Item | A | B | C | D | Total |
|--------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Pontos | 3,6 | 7,2 | 4,0 | 5,2 | 20 |

Dois átomos, **X** e **Z**, são elementos representativos do terceiro período da tabela periódica que possuem os seguintes valores de energia de ionização:

| Ionização | E. I. (kJ mol ⁻¹) | E. I. (kJ mol ⁻¹) |
|----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Ordem | X | Z |
| 1 ^a | 738 | 1000 |
| 2 ^a | 1451 | 2252 |
| 3 ^a | 7733 | 3363 |
| 4 ^a | 10543 | 4556 |
| 5 ^a | 13636 | 7004 |
| 6 ^a | 18020 | 8496 |
| 7 ^a | 21711 | 27108 |
| 8 ^a | 25658 | 31724 |

A partir desses valores, responda o que se pede:

- Qual a identidade dos elementos **X** e **Z**?
- Forneça as estruturas de Lewis válidas para 3 compostos formados por **Z** e flúor, fornecendo a hibridação de **Z**, a geometria molecular e a polaridade de cada molécula.
- Considerando que o átomo **A** tenha um próton a menos que **Z**, faça a distribuição eletrônica de **Z** e **A** e identifique quem terá afinidade eletrônica mais negativa.
- Dados os seguintes valores termodinâmicos, determine o valor de **n** e do $\Delta_{\text{rede}}H^\circ$ para a formação do único composto estável formado entre **X** e flúor.

| Equação | Energia (kJ mol ⁻¹) |
|--|-------------------------------------|
| $X(s) \rightarrow X(g)$ | $\Delta_f H^\circ = 146,0$ |
| $\frac{1}{2} F_2(g) \rightarrow F(g)$ | $\Delta_{\text{at}} H^\circ = 79,0$ |
| $F(g) \rightarrow F^-(g)$ | $AE = -328,0$ |
| $X(s) + \frac{n}{2} F_2(g) \rightarrow XF_n$ | $\Delta_r H^\circ = -1079,5$ |

QUÍMICA INORGÂNICA

PROBLEMA 3

| Item | A | B | C | D | Total |
|--------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Pontos | 4,0 | 4,8 | 4,8 | 6,4 | 20 |

Apesar de pertencerem ao mesmo grupo, nitrogênio e fósforo apresentam diferenças em suas características químicas. Uma dessas diferenças é a forma com que se apresentam na natureza. O nitrogênio elementar se apresenta como uma molécula diatômica de N_2 , enquanto o fósforo se apresenta em formas alotrópicas distintas, dentre as quais podemos citar o fósforo branco, P_4 . Além disso, os compostos apresentam reatividades diferentes. Sobre os elementos e compostos de fósforo e nitrogênio, responda o que se pede:

- a) Analise as afirmativas a seguir. Na folha de respostas, associe as afirmativas **i**, **ii**, **iii** e **iv** com **V** (verdadeira) ou **F** (falsa), reescrevendo as falsas de forma que se tornem verdadeiras.
- i.** A respeito dos hidretos destes dois elementos, a amônia é um composto básico e a fosfina é um composto neutro.
 - ii.** A combustão de ambos os elementos tende sempre a formar óxidos.
 - iii.** Devido ao baixo caráter metálico, os óxidos de fósforo e nitrogênio são ácidos.
 - iv.** O ácido mais forte de cada elemento são o HNO_3 e o H_3PO_3 .
- b) Desenhe as estruturas de Lewis da amônia, hidrazina e metilamina, colocando em ordem crescente de basicidade. Justifique sua resposta.
- c) Baseando-se nos valores de entalpia média de ligação ($\Delta_L H^\circ$), explique através de cálculos, o motivo do nitrogênio se apresentar na forma de N_2 , enquanto o fósforo se apresenta na forma de P_4 .

| $\Delta_L H^\circ$ (kJ mol ⁻¹) | N | P |
|---|-----|-----|
| X – X | 247 | 200 |
| X \equiv X | 942 | 481 |

- d) Sabendo que o P_4 tem geometria tetraédrica, a partir da tabela de caracteres abaixo, represente as ligações sigma em sua forma irredutível.

| T_d | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ | |
|-------|-----|--------|--------|--------|-------------|---------------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2 + z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | $(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$ |
| T_1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | (R_x, R_y, R_z) |
| T_2 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | $(x, y, z)(xy, xz, yz)$ |

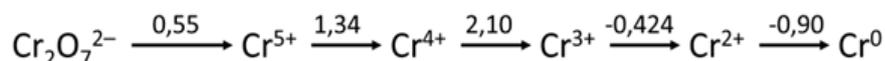
QUÍMICA INORGÂNICA

PROBLEMA 4

| Item | A | B | C | D | Total |
|--------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Pontos | 4,0 | 4,8 | 6,4 | 4,8 | 20 |

O cromo metálico fornece um revestimento protetor brilhante para superfícies de ferro e aço. Ao contrário do que se pensa, o cromo metálico não é inerte em si; em vez disso, ele tende a reagir com o ar, formando uma camada de revestimento muito fina, resistente e transparente de óxido que confere a proteção. O elemento é encontrado principalmente como o minério de cromita, FeCr_2O_4 , sendo que 96 % das reservas mundiais são encontradas na África do Sul. Sobre o cromo e seus compostos, responda:

- a) Explique o motivo de sua configuração eletrônica ser $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ e não $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$ como esperado pelo diagrama da construção.
- b) Baseando-se no diagrama de Latimer, em $\text{pH} = 0$ responda:



- Qual o valor do potencial de redução padrão para $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ e prediga o que seria mais fácil: (i) Cr^{4+} se desproporcionar em Cr^{3+} e Cr^{5+} ou (ii) Cr^{3+} e Cr^{5+} comproporcionar em Cr^{4+} ?
- c) O composto $\text{Cr}(\text{CO})_6$ é diamagnético, assim como o íon teórico $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^{6+}$. Já os íons $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^{3+}$ e $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^{2+}$ são paramagnéticos. A partir destes dados, determine a geometria e a hibridação do átomo central em $\text{Cr}(\text{CO})_6$ e $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^{6+}$.
- d) Qual dos complexos do item C apresenta diferença nos valores dos comprimentos de ligação das 6 ligações Cr – C? Justifique sua resposta.

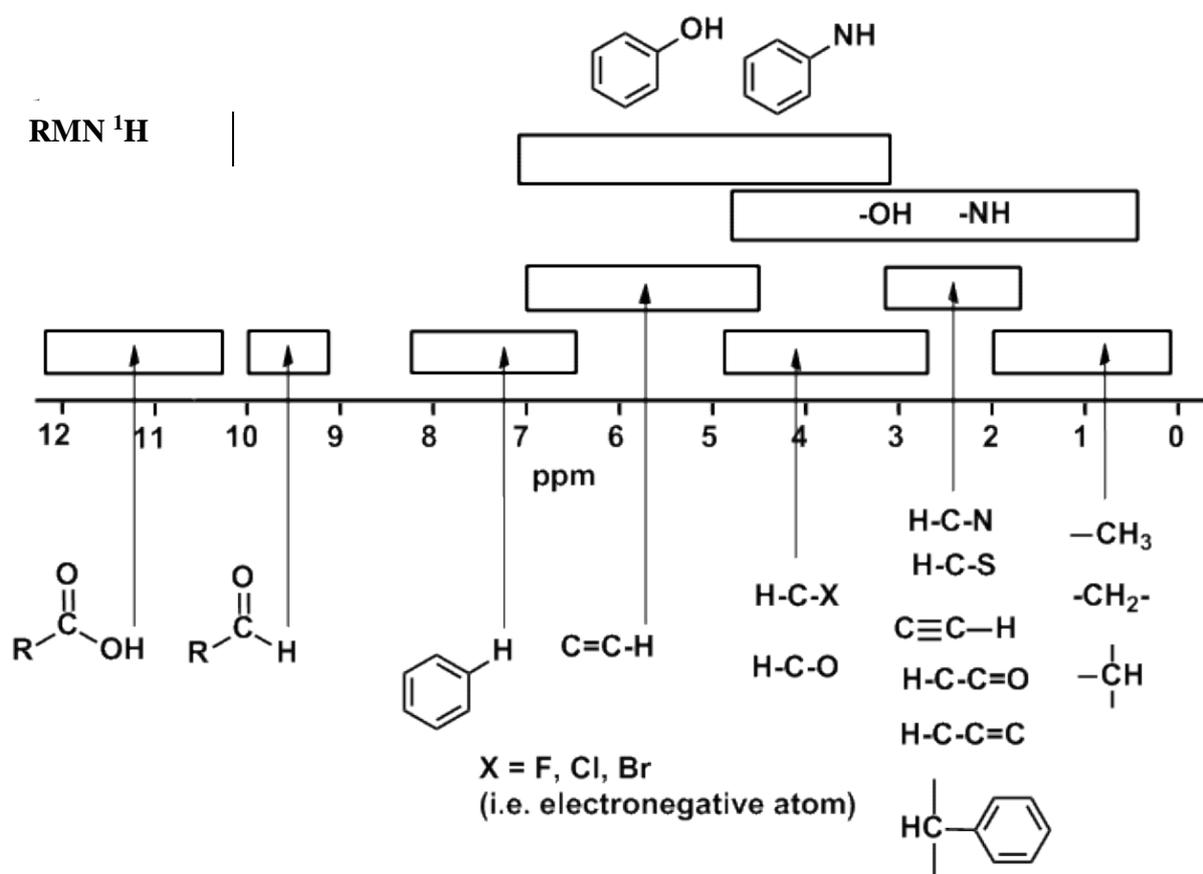
QUÍMICA ORGÂNICA

PROBLEMA 5

| Item | A | B | C | D | Total |
|--------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Pontos | 4,2 | 6,6 | 2,2 | 7,0 | 20 |

Um composto **A** de fórmula molecular C_9H_8O mostrou um sinal no espectro de RMN 1H em δ 6,73 (dd; $J = 15$ Hz e 6 Hz) e δ 7,48 (d; $J = 15$ Hz). O sinal mais desprotegido do espectro é δ 9,69 (d; $J = 6$ Hz). No espectro de massa de **A** foram observados os picos de m/z 132, 131 e 77. A reação do benzaldeído com um composto **B** na presença de etóxido de sódio em etanol resulta na formação de **A** como produto majoritário. Com respeito a estas informações, responda:

- Escreva as estruturas químicas de **A** e **B**.
- Identifique no composto **A** quais átomos de hidrogênio apresentam os deslocamentos químicos em δ 6,73; 7,48 e 9,69, explicando suas multiplicidades.
- Mostre um mecanismo que represente a formação do pico de m/z 131 observado no espectro de massa.
- Escreva o mecanismo da formação de **A** a partir do composto **B** de acordo com o descrito no enunciado.



QUÍMICA ORGÂNICA

PROBLEMA 6

| Item | A | B | C | D | Total |
|--------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Pontos | 4,4 | 6,0 | 4,8 | 4,8 | 20 |

O citronelal (3,7-dimetiloct-6-en-1-al) é um composto monoterpeneo bastante encontrado em óleos essenciais de espécies vegetais que pode ser obtido através de reação de oxidação do composto **A** com PCC (clorocromato de piridínio) em diclorometano à temperatura ambiente. O citronelal pode reagir com a 2,4-dinitrofenil-hidrazina para formar uma hidrazona (**B**) e, também, pode reagir com a etilamina catalisada por ácido para formar uma imina (**C**).

- Escreva as estruturas químicas de **A**, **B** e **C**.
- Escreva as equações das reações de formação dos compostos **B** e **C**.
- Escreva as estruturas químicas dos estereoisômeros possíveis do composto **A**, designando os descritores *R* e *S* para os centros estereogênicos.
- Descreva o papel do catalisador na formação de **C**, escrevendo o mecanismo da reação.

QUÍMICA ANALÍTICA

PROBLEMA 7

| Item | A | B | C | D | Total |
|--------|-----|------|-----|-----|-------|
| Pontos | 3,2 | 12,0 | 2,4 | 2,4 | 20 |

Segundo a agência reguladora, uma formulação aquosa usada no tratamento de anemia deve ter, pelo menos, 20% m/m de íons Fe^{2+} na sua composição. Para investigar uma denúncia de adulteração com íon Fe^{3+} , que é uma impureza admitida em até 2% m/m, o perito optou por fazer uma eletrodeposição de ferro. Para isso, ele usou 200,0 mg da amostra, submetendo-a à eletrodeposição com uma corrente de 5,0 A. Foram necessários 43,57 segundos para obter 52,0 mg de ferro metálico, referente a todo ferro contido na amostra.

Admitindo que nenhum outro processo eletroquímico ocorreu, determine:

- o teor (m/m) de ferro na amostra analisada
- os teores (m/m) dos íons férrico e ferroso na amostra.
- se a formulação obedece ao determinado pela agência reguladora quanto ao teor de íon ferroso.
- se a formulação obedece ao determinado pela agência reguladora quanto ao teor de íon férrico.

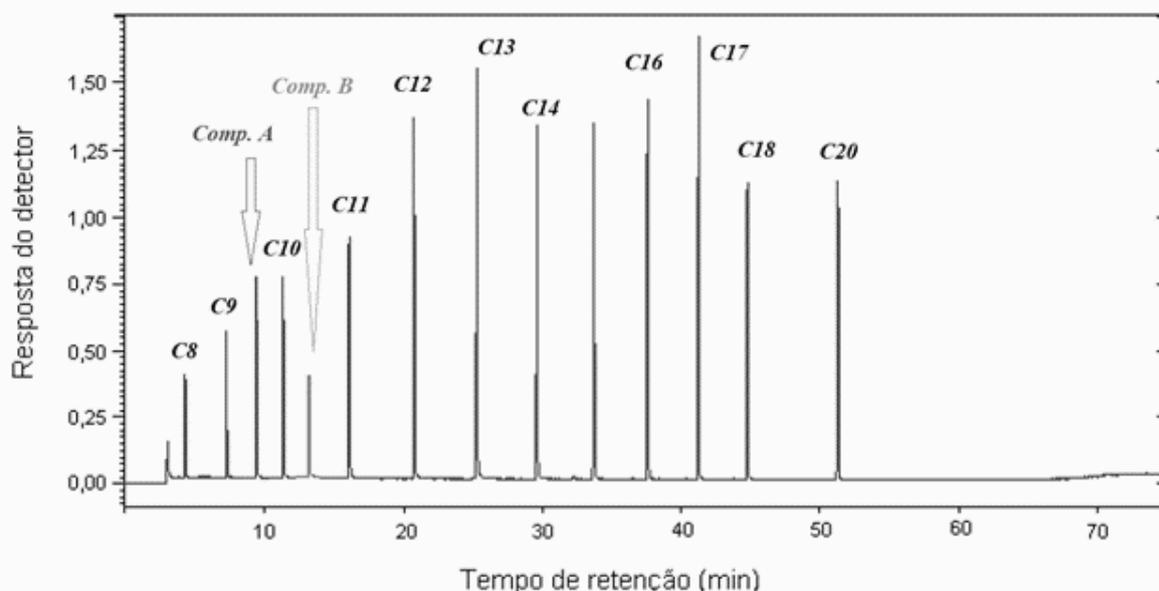
Dados: Massa molar do ferro = $55,84 \text{ g mol}^{-1}$ Constante de Faraday (F) = 96500 C mol^{-1}

QUÍMICA ANALÍTICA

PROBLEMA 8

| | | |
|---------------|----------|--------------|
| Item | A | Total |
| Pontos | 20 | 20 |

Pesquisadores do Laboratório de Produtos Naturais isolaram dois compostos, denominados **A** e **B**, que são isômeros e identificados como terpenos. A queima completa de 200 mg de uma mistura dos compostos produziu 647,06 mg de CO₂ e 211,76 mg de H₂O. Eles fizeram uma coinjeção desses compostos com uma mistura de n-alcenos, visando calcular o índice de Kovatz desses compostos e identificá-los. A seguir, são apresentados o cromatograma obtido, a fórmula para calcular o índice de Kovatz, onde **z** é o número de carbonos do n-alceno que antecede o composto de interesse no cromatograma, e uma tabela com informações dos terpenos investigados pelos pesquisadores.



Cromatograma (CG-DIC, isoterma a 250°C) da coinjeção dos compostos A e B com uma série homóloga de n-alcenos (C8 até C18 e C20)

$$\text{Índice de Kovatz do composto } X = 100 \cdot z + 100 \cdot \left[\frac{\log \left(\frac{t_r(x)}{t_r(z)} \right)}{\log \left(\frac{t_r(z+1)}{t_r(z)} \right)} \right]$$

| Nome do composto | Fórmula Molecular | Índice de Kovatz |
|------------------|---------------------------------|------------------|
| α-pineno | C ₁₀ H ₁₆ | 939 |
| Limoneno | C ₁₀ H ₁₆ | 1034 |
| (E)-Cariofileno | C ₁₅ H ₂₄ | 1418 |
| Germacreno-d | C ₁₅ H ₂₄ | 1480 |

A partir dos dados apresentados, identifique os compostos **A** e **B**, apresentando seus cálculos e justificando sua resposta.

FÍSICO-QUÍMICA

PROBLEMA 9

| Item | A | B | C | Total |
|--------|-----|-----|-----|-------|
| Pontos | 6,4 | 4,0 | 9,6 | 20 |

Considere um eletrólito fraco, que pouco se dissocia em água. Arrhenius propôs que o seu grau de dissociação, numa certa concentração, pode ser estimado pela razão entre a condutividade molar e a condutividade iônica molar limite (diluição infinita) da solução.

- Explique e justifique essa proposta.
- Explique a razão de utilizar corrente alternada, com frequência ao redor de 1000 Hz, em medições da condutividade de soluções eletrolíticas.
- A resistência de uma célula de condutividade em 25 °C preenchida com $\text{KCl}(\text{aq})$ 0,1000 mol L⁻¹ vale 28,44 Ω. Considere a condutividade da solução $\text{KCl}(\text{aq})$ 0,1000 mol L⁻¹ igual a 1,2886 S m⁻¹. A resistência da solução $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ 0,0100 mol L⁻¹ em 25 °C, medida nessa célula de condutividade, vale 2220 Ω. Determine o grau de dissociação do ácido acético, considerando os valores de condutividades iônicas molares limites apresentados a seguir:

Condutividade iônica molar limite (em mS m² mol⁻¹), em água e 25 °C:

H⁺: 34,96; Na⁺: 5,01; K⁺: 7,35; OH⁻: 19,80; Cl⁻: 7,63; Br⁻: 7,81; CH₃COO⁻: 4,09.

FÍSICO-QUÍMICA

PROBLEMA 10

| Item | A | B | C | D | Total |
|--------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Pontos | 4,8 | 8,0 | 4,8 | 2,4 | 20 |

A equação de Clayperon, $pV = nRT$, é uma forma simplista de correlacionar as variáveis de estado de um gás. Sua formulação negligencia o volume das moléculas de gás, bem como as forças intermoleculares, o que restringe sua aplicação em condições de baixa pressão ($p \rightarrow 0$). Uma das primeiras formas de incluir essas forças e aumentar a previsibilidade das variáveis de estado de um gás, incluindo estes dois fatores, foi elaborada por Johannes Diderik van der Waals.

Dadas as equações abaixo:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad z = \frac{p\bar{V}}{RT} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial p}\right) = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right)$$
$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad R = 0,08206 \text{ atm L}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

E os valores de constantes de van der Waals abaixo:

| Substância | a atm L ² mol ⁻² | b L mol ⁻¹ |
|------------------|---|---------------------------|
| H ₂ O | 5,464 (a ₁) | 0,03049 (b ₁) |
| CO ₂ | 3,592 (a ₂) | 0,04267 (b ₂) |

Responda o que se pede:

- Explique o motivo de **a₁** ser maior que **a₂**, enquanto **b₂** é maior que **b₁**.
- Supondo que 25,0 mol de cada gás ocupem recipientes distintos com volumes de 100,0 L cada, a uma temperatura de 600 K, qual gás apresentará maior desvio da idealidade? Justifique através de cálculos e diga qual efeito é o predominante: atração ou repulsão.
- Qual o significado físico da temperatura de Boyle (T_b)? Calcule os valores de T_b para esses dois gases.
- Calcule os valores mínimos de temperatura para que não haja mais separação (distinção visual) das fases líquida e vapor para essas duas substâncias.