

**PROGRAMA NACIONAL OLIMPIADAS DE QUÍMICA**

**OLIMPIADA BRASILEIRA DE QUÍMICA**

**EXAME DA FASE VI – 2016**

## **Gabarito Oficial**

---

Referente ao exame da Fase VI da Olimpíada Brasileira de Química,  
realizado em 23 de abril de 2017

**Este documento inclui:**

Conteúdos abordados nos problemas  
Comentários a respeito do desempenho dos estudantes  
Expectativas de resposta  
Chaves de correção  
Referências  
Histogramas de notas

Natal, abril de 2017

# Apresentação

Este documento compreende o gabarito oficial do exame da fase VI da Olimpíada Brasileira de Química que objetiva selecionar os estudantes que comporão a delegação brasileira nas olimpíadas internacionais de química, e foi realizada em 23 de abril de 2017.

O exame da fase VI da OBQ 2016 foi elaborado tendo como base o estilo e o modelo de questões e da prova das edições anteriores da Olimpíada Internacional de Química (IChO), a qual apresenta como características marcantes: (i) conteúdos abrangendo as áreas de físico-química, química inorgânica, química analítica e química orgânica; (ii) número elevado de questões e alto nível de dificuldade das mesmas para uma prova com duração de 5 horas; (iii) proposição de questões com respostas diretas, as quais incluem cálculos, valores numéricos, estruturas químicas, preenchimento de gráficos ou tabelas e assinalamento de alternativas (sim ou não; verdadeiro ou falso; a, b, c, d ou e, por exemplo) e sentenças curtas de texto; (iv) distribuição da pontuação em termos de peso relativo das questões dentro do mesmo problema, e do peso relativo de cada problema (apresentado em termos de porcentagem) para a composição da nota final.

Adicionalmente, buscou-se reproduzir o estilo de apresentação dos itens nos problemas como cobrado nas provas da IChO, notadamente no que diz respeito à classificação em níveis dos itens. Por exemplo, o Problema 4 consistia dos itens 4.1.1, 4.1.2, 4.2.1 e 4.2.2, o que permite a interpretação de que os dois primeiros itens apresentam relação entre si, e os dois últimos também. Desse modo, o estudante pode planejar melhor a estratégia de resolução da prova, a qual é bastante extensa, pois se ele encontrar dificuldade no conteúdo de determinado item, ele poderá avançar para o próximo item que não tenha relação direta com este, e dessa forma, gerir melhor o tempo disponível para a resolução da prova, podendo retornar ao item em que teve dificuldade após resolver os outros itens do problema ou mesmo após responder a maior parte da prova.

A escolha dos conteúdos dos problemas cobrados nesta prova foi feita de acordo com os conteúdos cobrados nos problemas preparatórios para a IChO 2017, e em consonância com os assuntos e tipos de problemas trabalhados durante o curso de aprofundamento realizado em Natal no período de 20 a 31 de março de 2017. Nesse sentido foram contempladas as áreas de Química Analítica, Química Inorgânica, Físico-química e Química Orgânica. Para os problemas de Química Analítica foram abordados os tópicos Equilíbrio Químico e Iônico, Espectrofotometria e Eletroquímica. Em Química Inorgânica foram cobrados os conteúdos relativos à Química de Coordenação e Sólidos. Já para os problemas abrangendo a área de Físico-Química, foram cobrados os temas Radioquímica, Termodinâmica, Equilíbrio de Fases, Cinética Química e Oscilador Harmônico. Por fim, os conteúdos cobrados na área de Química Orgânica foram: Estereoquímica, Pares Frustrados de Lewis, Reações Pericíclicas, noções de Espectroscopia de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear, além de Síntese Orgânica.

Participaram da Fase VI dezesseis estudantes. A correção das provas foi realizada a partir da chave de correção contida neste documento. A nota foi calculada com base no peso relativo de cada problema. Para cada problema foi apresentada uma tabela com o peso relativo de cada um de seus itens. O aproveitamento de cada estudante no Problema X ( $A_x$ ) foi calculado a partir da fórmula:

$$A_x = \frac{\textit{Pontuação obtida no problema}}{\textit{Total de pontos do problema}}$$

A nota de cada estudante no Problema X ( $N_x$ ) foi calculada através da fórmula a seguir:

$$N_x = A_x \times P_x,$$

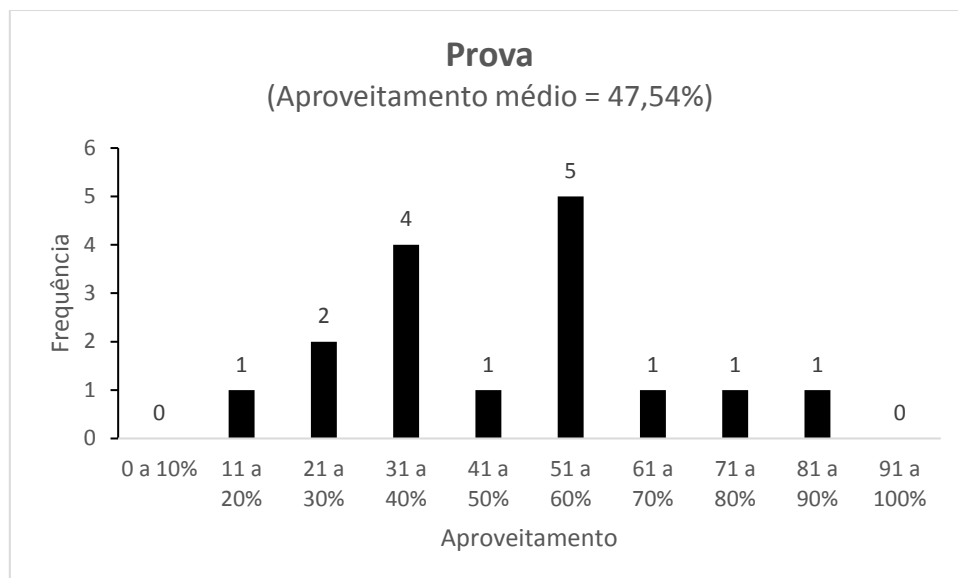
Em que  $P_x$  equivale ao peso do Problema X sobre a pontuação total da prova, a qual foi normalizada para 1.000 pontos. A nota final de cada candidato foi então calculada a partir de:

$$\textit{Nota final} = \sum_{x=1}^8 N_x$$

O desempenho médio dos candidatos em cada problema é apresentado na Tabela abaixo:

Problema	Peso	Conteúdos	Rendimento médio
1	13%	Equilíbrio Iônico Espectrofotometria	47,44%
2	12%	Eletroquímica	60,12%
3	10%	Química de Coordenação	53,55%
4	10%	Radioquímica Sólidos	76,20%
5	13%	Termodinâmica Equilíbrio de Fases	62,25%
6	12%	Cinética Química Oscilador Harmônico	46,35%
7	13%	Estereoquímica Pares Frustrados de Lewis Reações Pericíclicas	26,94%
8	17%	Síntese Orgânica Espectroscopia	23,77%

O histograma das notas finais obtidas pelos estudantes é apresentado a seguir:



# Problema 1

13% do total

1.1.1.	1.1.2.	1.1.3.	1.1.4.	1.2.1.	1.2.2.	Total
10	25	25	10	15	15	100

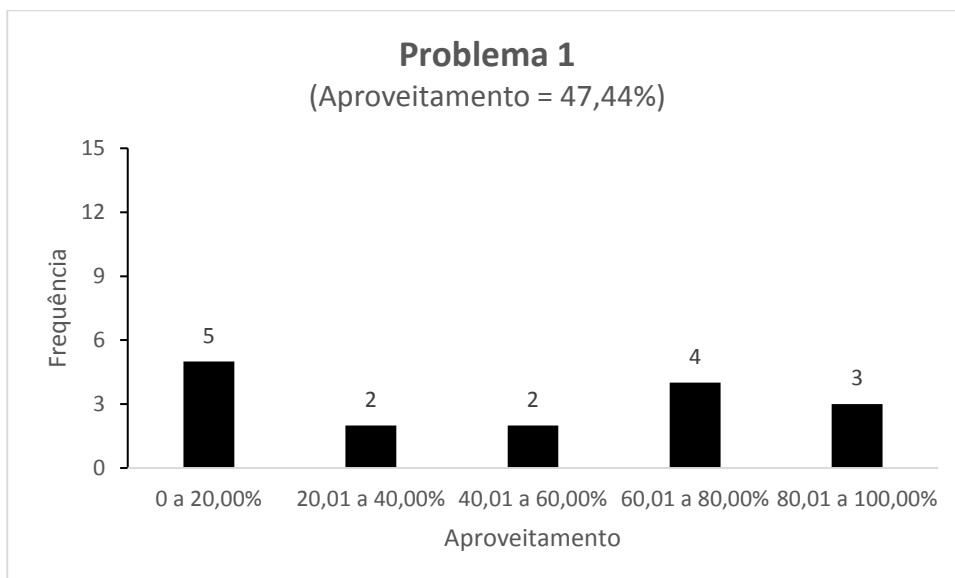
## *Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas*

Neste problema foram abordados conteúdos relativos à equilíbrio iônico e espectrofotometria, em que se exigia do estudante a capacidade de identificação de sítios básicos em uma molécula orgânica, a aplicação do balanço de carga na dedução e resolução de problemas envolvendo equilíbrio iônico para espécies com mais de um pKa, aplicação da equação de Henderson-Hasselbach e da Lei de Lambert-Beer.

## *Comentários sobre o desempenho dos estudantes*

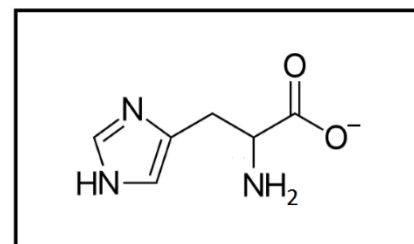
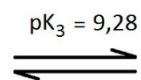
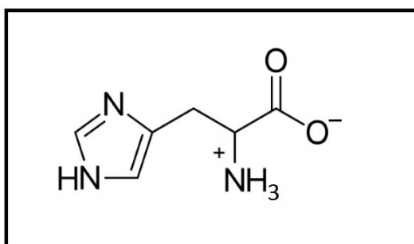
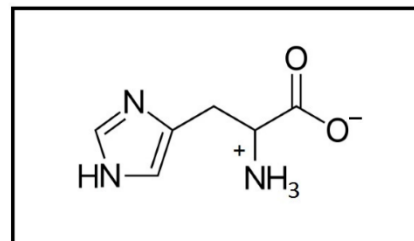
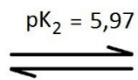
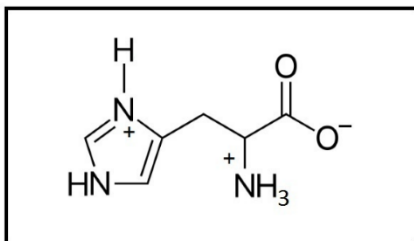
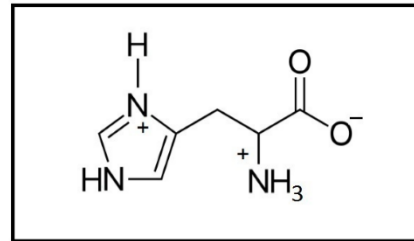
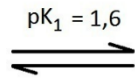
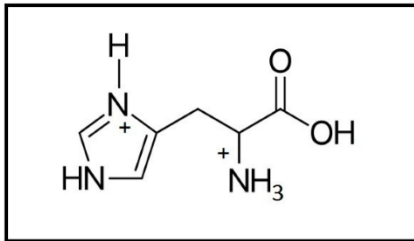
O rendimento dos estudantes neste problema foi satisfatório, de maneira geral, com desempenho praticamente homogêneo no **item 1.1.2**. No **item 1.1.1** foi observado uma dificuldade em identificar qual dos dois nitrogênios presentes no anel da histidina era o mais básico, o que levou a maioria dos erros cometidos para identificar a distribuição de cargas nas espécies em solução. Para os **itens 1.1.2 e 1.1.3** foi exigido que os estudantes realizassem a dedução das fórmulas utilizadas, conforme indicado nas instruções da prova. No **item 1.2.1** o estudante deveria atentar para o fato de que não se deve considerar que todo  $H^+$  presente na solução é exclusivamente devido à dissociação do indicador já que no meio existe também uma outra espécie que se ioniza ( $H_2His^+$ ). Então, nesse caso não é correto que se utilize balanço de carga quando o pH é ajustado na solução.

## *Histograma de notas*



*Expectativa de resposta e chave de correção*

1.1.1. Considerando a fórmula estrutural da histidina (HHis), desenhe as estruturas para as espécies em equilíbrio em meio aquoso relativas a cada pKa.

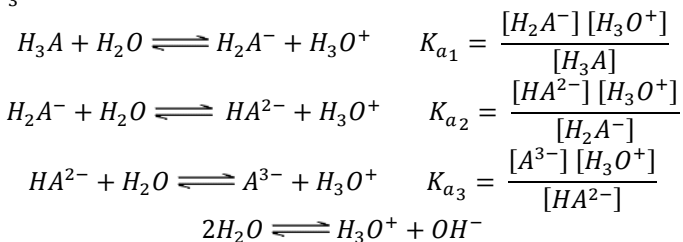


**10 pontos**, sendo que:

- 1 estrutura correta apenas: 2 pontos
- 2 estruturas corretas apenas: 4 pontos
- 3 estruturas corretas apenas: 5 pontos
- 4 estruturas corretas apenas: 7 pontos
- 5 estruturas corretas apenas: 9 pontos

**1.1.2. Calcule** a fração de todas as espécies presentes em uma solução a pH 7,50.

Considerando  $H_3His^{2+} = H_3A$



Balço de massa:

$$C_{H_3A} = F \text{ (concentrao formal)} = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]$$

Utilizando-se da equao de equilbrio para  $K_{a1}$ , podemos fazer

$$[H_2A^-] = \frac{K_{a1} [H_3A]}{[H_3O^+]}$$

Para isolar a concentrao de  $[H_2A^-]$ .

Utilizando-se da equao de equilbrio para  $K_{a2}$ , podemos fazer

$$[HA^{2-}] = \frac{K_{a2} [H_2A^-]}{[H_3O^+]}$$

Para isolar a concentrao de  $[HA^{2-}]$ .

Procedemos à substituio de  $[H_2A^-]$  e obtemos

$$[HA^{2-}] = \frac{K_{a1} K_{a2} [H_3A]}{[H_3O^+]^2}$$

Utilizando-se da equao de equilbrio para  $K_{a3}$ , podemos fazer

$$[A^{3-}] = \frac{K_{a3} [HA^{2-}]}{[H_3O^+]}$$

Para isolar a concentrao de  $[A^{3-}]$ .

Procedemos à substituio de  $[HA^{2-}]$  e obtemos

$$[A^{3-}] = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H_3A]}{[H_3O^+]^3}$$

Procedendo as substituies adequadas de todos os termos na equao de balço de massa, obtemos

$$F = [H_3A] + \frac{K_{a1} [H_3A]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2} [H_3A]}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H_3A]}{[H_3O^+]^3}$$

Colocando o termo  $[H_3A]$  em evidncia ficamos com

$$F = [H_3A] \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{[H_3O^+]^3} \right)$$

Essa ltima equao pode ser escrita como

$$F = [H_3A] \left( \frac{[H_3O^+]^3 + K_{a1} [H_3O^+]^2 + K_{a1} K_{a2} [H_3O^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{[H_3O^+]^3} \right)$$

As fraes relativas a cada spcie em soluo so:

$$\alpha_{[H_3A]} = \frac{[H_3A]}{F} \quad \alpha_{[H_2A^-]} = \frac{[H_2A^-]}{F} \quad \alpha_{[HA^{2-}]} = \frac{[HA^{2-}]}{F} \quad \alpha_{[A^{3-}]} = \frac{[A^{3-}]}{F}$$

Procedendo a substituição de F teremos para  $\alpha_{[H_3A]}$ :

$$\alpha_{[H_3A]} = \frac{[H_3A]}{[H_3A] \left( \frac{[H_3O^+]^3 + K_{a_1}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[H_3O^+]^3} \right)}$$

Fazendo  $[H_3O^+]^3 + K_{a_1}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3} = D$ , obtemos

$$\alpha_{[H_3A]} = \frac{[H_3O^+]^3}{D}$$

Procedendo a substituição de F teremos para  $\alpha_{[H_2A^-]}$ :

$$\alpha_{[H_2A^-]} = \frac{[H_2A^-]}{[H_3A] \left( \frac{[H_3O^+]^3 + K_{a_1}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[H_3O^+]^3} \right)}$$

$$D = [H_3O^+]^3 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}$$

$$\alpha_{[H_3A]} = \frac{[H_3O^+]^3}{D}$$

$$\alpha_{[H_2A^-]} = \frac{K_{a_1} \frac{[H_3A]}{[H_3O^+]}}{\frac{[H_3A]D}{[H_3O^+]^3}} = \frac{K_{a_1}[H_3O^+]^2}{D}$$

$$\alpha_{[HA^{2-}]} = \frac{K_{a_1}K_{a_2} \frac{[H_3A]}{[H_3O^+]^2}}{\frac{[H_3A]D}{[H_3O^+]^3}} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+]}{D}$$

$$\alpha_{[A^{3-}]} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3} \frac{[H_3A]}{[H_3O^+]^3}}{\frac{[H_3A]D}{[H_3O^+]^3}} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{D}$$

$$\alpha_{[H_3A]} = \frac{[H_3O^+]^3}{D}$$

$$\alpha_{[H_2A^-]} = \frac{K_{a_1}[H_3O^+]^2}{D}$$

$$\alpha_{[HA^{2-}]} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+]}{D}$$

$$\alpha_{[A^{3-}]} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{D}$$

$$D = [H_3O^+]^3 + K_{a_1}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3O^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}$$

$$D = (10^{-7,5})^3 + 10^{-1,6}[10^{-7,9}]^2 + 10^{-1,6} \cdot 10^{-9,97} \cdot 10^{-9,28} = 9,516 \times 10^{-16}$$

$$pH = 7,5 \therefore [H_3O^+] = 10^{-7,5}$$

$$pK_{a_1} = 1,6 \therefore K_{a_1} = 10^{-1,6}$$

$$pK_{a_2} = 5,97 \therefore K_{a_2} = 10^{-5,97}$$

$$pK_{a_3} = 9,28 \therefore K_{a_3} = 10^{-9,28}$$

$$\alpha_{[H_3A]} = \frac{(10^{-7,5})^3}{9,516 \times 10^{-16}} = 3,0 \times 10^{-8}$$

$$\alpha_{[H_2A^-]} = \frac{10^{-1,6} (10^{-7,5})^2}{9,516 \times 10^{-16}} = 2,63 \times 10^{-2}$$

$$\alpha_{[HA^{2-}]} = \frac{10^{-1,6} \times 10^{-5,97} \times 10^{-7,5}}{9,516 \times 10^{-16}} = 8,9 \times 10^{-1}$$

$$\alpha_{[A^{3-}]} = \frac{10^{-1,6} \times 10^{-5,97} \times 10^{-9,28}}{9,516 \times 10^{-16}} = 1,48 \times 10^{-2}$$

**25 pontos, sendo que:**

- Se não deduzir e usar a fórmula direta desconta 5 pontos

**1.1.3.** Calcule o pH de uma solução formada pela dissolução de 0,0155 g de histidina (HHis) em 100,0 mL de água. Considere que a variação de volume é desprezível.

Dados:

Massa molar: 155,14 g mol<sup>-1</sup>

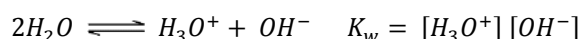
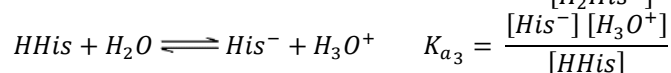
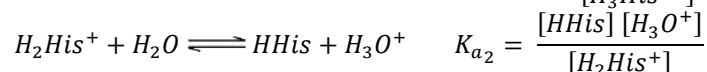
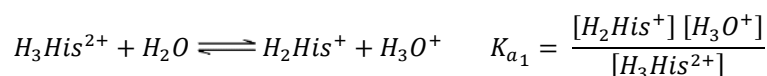
Massa da amostra: 0,0155 g

Volume da solução: 0,100 dm<sup>3</sup>

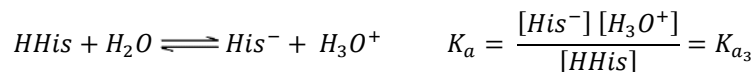
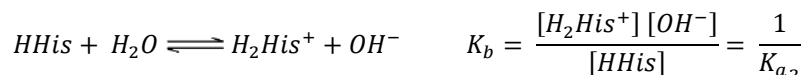
$$n = \frac{m}{MM} = \frac{0,0155 \text{ g}}{155,14 \text{ g mol}^{-1}} = 9,9 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$C_{HHis} = \frac{n}{V} = \frac{9,9 \times 10^{-5} \text{ mol}}{1,0 \times 10^{-1} \text{ dm}^3} = 9,9 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \cong 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

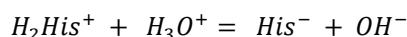
Para calcular o pH devem ser considerados todos os equilíbrios envolvidos



Considerando que o HHis tem caráter anfótero, podemos escrever:



Aplicando o balanço de carga



Isolando-se H<sub>2</sub>His<sup>+</sup> e His<sup>-</sup> das respectivas expressões das constantes de equilíbrios e substituindo-se no balanço de carga, tem-se

$$\frac{[HHis][H_3O^+]}{K_{a2}} + H_3O^+ = \frac{[His^-][H_3O^+]}{K_{a3}} + OH^-$$

Rearranjando-se e igualando-se a zero fica

$$\frac{[HHis][H_3O^+]}{K_{a2}} - \frac{K_{a3}[HHis]}{[H_3O^+]} + [H_3O^+] - [OH^-] = 0$$

Utilizando a expressão do Kw para substituir o OH<sup>-</sup>, teremos

$$\frac{[HHis][H_3O^+]}{K_{a2}} - \frac{K_{a3}[HHis]}{[H_3O^+]} + [H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} = 0$$

Multiplicando-se tudo por [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] fica

$$\frac{[HHis][H_3O^+]^2}{K_{a2}} - K_{a3}[HHis] + [H_3O^+]^2 - K_w = 0$$

Separando-se os termos com [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sup>2</sup> fica

$$\frac{[HHis][H_3O^+]^2}{K_{a2}} + [H_3O^+]^2 = K_{a3}[HHis] + K_w$$



Colocando  $[H_3O^+]^2$  em evidência

$$[H_3O^+]^2 \left( \frac{[HHis]}{K_{a2}} + 1 \right) = K_{a3}[HHis] + K_w$$

Isolando-se  $[H_3O^+]^2$  fica

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_{a3}[HHis] + K_w}{\frac{[HHis]}{K_{a2}} + 1}$$

Para simplificar multiplica-se o numerador e o denominador do termo à direita por  $K_{a2}$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{(K_{a3}[HHis] + K_w) K_{a2}}{\left( \frac{[HHis]}{K_{a2}} + 1 \right) K_{a2}}$$

Resolvendo, fica

$$[H_3O^+]^2 = \frac{(K_{a2}K_{a3}[HHis] + K_{a2}K_w)}{(HHis + K_{a2})}$$

Considerando-se que no equilíbrio  $HHis + H_2O \rightleftharpoons His^- + H_3O^+$  tem-se que  
 $[HHis] = C_{HHis} - [H_3O^+] \cong C_{HHis}$

Então teremos

$$[H_3O^+]^2 = \frac{(K_{a2}K_{a3}C_{HHis} + K_{a2}K_w)}{(C_{HHis} + K_{a2})}$$

Resolvendo para

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{(K_{a2}K_{a3}C_{HHis} + K_{a2}K_w)}{(C_{HHis} + K_{a2})}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{(10^{-5,97} \times 10^{-9,28} \times 1,0 \times 10^{-3}) + (10^{-5,97} \times 10^{-14})}{(1,0 \times 10^{-3} + 10^{-5,97})}}$$

$$[H_3O^+] = 1,343 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 7,62$$

**25 pontos, sendo que:**

- Se não deduzir e usar a fórmula direta desconta 5 pontos
- Se seguir o raciocínio e errar no cálculo desconta 3 pontos para cada cálculo errado

**1.1.4.** Calcule o pH de uma solução formada pela mistura de 100 mL de KOH  $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  e 100 mL de uma solução  $0,0150 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de  $\text{H}_3\text{His}^{2+}$ .

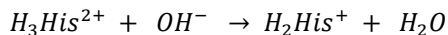
Dados:

$$V_{\text{KOH}}: 0,100 \text{ dm}^3$$

$$C_{\text{KOH}}: 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V_{\text{H}_3\text{His}^{2+}}: 0,100 \text{ dm}^3$$

$$C_{\text{H}_3\text{His}^{2+}}: 0,0150 \text{ mol dm}^{-3}$$



$$n_{\text{H}_3\text{His}^{2+}} = 1,50 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \times 1,0 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{KOH}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 1,0 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

	$\text{H}_3\text{His}^{2+}$	+ $\text{OH}^-$	→	$\text{H}_2\text{His}^+$	+ $\text{H}_2\text{O}$
Início	$1,50 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$		0	
Final	$1,00 \times 10^{-3}$	0		$5,0 \times 10^{-4}$	

$$C_{\text{H}_3\text{His}^{2+}} = \frac{1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{2,0 \times 10^{-1} \text{ dm}^3} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$C_{\text{H}_2\text{His}^+} = \frac{5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{2,0 \times 10^{-1} \text{ dm}^3} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Aplicando a equação de Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_1} + \log \frac{[\text{H}_2\text{His}^+]}{[\text{H}_3\text{His}^{2+}]}$$

$$\text{pH} = 1,6 + \log \frac{2,5 \times 10^{-3}}{5,0 \times 10^{-3}}$$

$$\text{pH} = 1,29$$

**10 pontos**, sendo que:

- Se seguir o raciocínio e errar no cálculo desconta 2 pontos para cada cálculo errado

**1.2.1.** Calcule a absorvância da solução a 435 nm, considerando que o tampão não absorve nesta região.

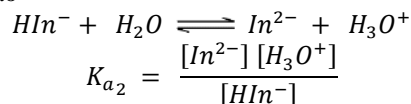
Considerando a diluição apresentada, temos

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$5,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 0,001 \text{ dm}^3 = C_2 \times 0,100 \text{ dm}^3$$

$$C_2 = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

O equilíbrio considerado é o da  $K_{a2}$ , então



O pH dado foi igual a 7,0 então  $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

	$[HIn^-]$	$[In^{2-}]$	$[H_3O^+]$
Início	$5,0 \times 10^{-6}$	0	$1,0 \times 10^{-7}$
Equilíbrio	$5,0 \times 10^{-6} - x$	x	$1,0 \times 10^{-7} + x$

$$pK_{a2} = -\log K_{a2}$$

$$\therefore K_{a2} = 10^{-7,95} = 1,122 \times 10^{-8}$$

$$K_{a2} = \frac{[In^{2-}][H_3O^+]}{[HIn^-]} = \frac{x(1,0 \times 10^{-7} + x)}{5,0 \times 10^{-6} - x}$$

$$x = \frac{1,122 \times 10^{-8}(5,0 \times 10^{-6} - x)}{1,0 \times 10^{-7} + x}$$

$$x = 1,87 \times 10^{-7} = [In^{2-}]$$

$$[HIn^-] = 5,0 \times 10^{-6} - 1,87 \times 10^{-7} = 4,813 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

A absorvância da mistura em 435 nm é igual a

$$A_m = A_{HIn^-} + A_{In^{2-}}$$

Sabendo-se que pela Lei de Lambert-Beer  $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ , então para a mistura no comprimento de onda considerado, teremos

$$A_m = \epsilon_{HIn^-} \cdot b \cdot c_{HIn^-} + \epsilon_{In^{2-}} \cdot b \cdot c_{In^{2-}}$$

$$A_m = (5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 4,813 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})$$

$$+ (1,15 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 1,87 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}) = 0,2406 + 0,0021 = 0,2428$$

**15 pontos, sendo que:**

- Se seguir o raciocínio e errar no cálculo desconta 2 pontos para cada cálculo errado

1.2.2. Calcule as absorvâncias da solução no  $pK_1$  e no  $pK_2$ . Considerando que o tampão não absorve nas regiões consideradas.

Para que o pH seja igual a  $pK_1$  é necessário que  $[HIn^-] = \frac{1}{2} C_{H_2In}$

$$[HIn^-] = [H_2In] = \frac{1}{2} 5,0 \times 10^{-6} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Aplicando a equação de Henderson-Hasselbach

$$pH = pK_{a_1} + \log \frac{[HIn^-]}{[H_2In]}$$

$$pH = 1,6 + \log \frac{2,5 \times 10^{-6}}{2,5 \times 10^{-6}}$$

$$pH = 1,6$$

A absorvância da mistura em 520 nm é igual a

$$A_m = A_{H_2In} + A_{HIn^-}$$

Sabendo-se que pela Lei de Lambert-Beer  $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ , então para a mistura no comprimento de onda de 520 nm, teremos

$$A_m = \epsilon_{H_2In} \cdot b \cdot c_{H_2In} + \epsilon_{HIn^-} \cdot b \cdot c_{HIn^-}$$

$$A_m = (5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})$$

$$+ (2,13 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) = 0,125 + 0,0053 = 0,1303$$

A absorvância da mistura em 435 nm é igual a

$$A_m = A_{H_2In} + A_{HIn^-}$$

Sabendo-se que pela Lei de Lambert-Beer  $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ , então para a mistura no comprimento de onda de 435 nm, teremos

$$A_m = \epsilon_{H_2In} \cdot b \cdot c_{H_2In} + \epsilon_{HIn^-} \cdot b \cdot c_{HIn^-}$$

$$A_m = (1,67 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})$$

$$+ (5,0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) = 0,04175 + 0,125 = 0,1667$$

A absorvância da mistura em 572 nm é igual a

$$A_m = A_{H_2In} + A_{HIn^-}$$

Sabendo-se que pela Lei de Lambert-Beer  $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ , então para a mistura no comprimento de onda de 572 nm, teremos

$$A_m = \epsilon_{H_2In} \cdot b \cdot c_{H_2In} + \epsilon_{HIn^-} \cdot b \cdot c_{HIn^-}$$

$$A_m = (2,03 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})$$

$$+ (2,0 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) = 0,05175 + 0,0005 = 0,0522$$

Para que o pH seja igual a  $pK_2$  é necessário que  $[In^{2-}] = \frac{1}{2} C_{HIn^-}$

$$[In^{2-}] = [HIn^-] = \frac{1}{2} 5,0 \times 10^{-6} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Aplicando a equação de Henderson-Hasselbach

$$pH = pK_{a_2} + \log \frac{[In^{2-}]}{[HIn^-]}$$

$$pH = 7,95 + \log \frac{2,5 \times 10^{-6}}{2,5 \times 10^{-6}}$$

$$pH = 7,95$$

A absorvância da mistura em 520 nm é igual a

$$A_m = A_{HIn^-} + A_{In^{2-}}$$

Sabendo-se que pela Lei de Lambert-Beer  $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ , então para a mistura no comprimento de onda de 520 nm, teremos

$$A_m = \epsilon_{HIn^-} \cdot b \cdot c_{HIn^-} + \epsilon_{In^{2-}} \cdot b \cdot c_{In^{2-}}$$

$$A_m = (2,13 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})$$

$$+ (2,5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) = 0,0053 + 0,0625 = 0,0678$$

A absorvância da mistura em 435 nm é igual a

$$A_m = A_{HIn^-} + A_{In^{2-}}$$

Sabendo-se que pela Lei de Lambert-Beer  $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ , então para a mistura no comprimento de onda de 435 nm, teremos

$$A_m = \epsilon_{HI n^-} \cdot b \cdot c_{HI n^-} + \epsilon_{In^{2-}} \cdot b \cdot c_{In^{2-}}$$
$$A_m = (5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})$$
$$+ (1,15 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) = 0,1250 + 0,0287 = 0,1537$$

A absorvância da mistura em 572 nm é igual a

$$A_m = A_{HI n^-} + A_{In^{2-}}$$

Sabendo-se que pela Lei de Lambert-Beer  $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ , então para a mistura no comprimento de onda de 572 nm, teremos

$$A_m = \epsilon_{HI n^-} \cdot b \cdot c_{HI n^-} + \epsilon_{In^{2-}} \cdot b \cdot c_{In^{2-}}$$
$$A_m = (2 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})$$
$$+ (4,97 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) = 0,0005 + 0,1242 = 0,1247$$

**15 pontos, sendo que:**

- Se seguir o raciocínio e errar no cálculo desconta 2 pontos para cada cálculo errado
- Para cada comprimento de onda que deixar de calcular a absorvância descontam-se 2 pontos

## Problema 2

12% do total

2.1.1.	2.1.2.	2.1.3.	2.2.1	2.2.2.	2.3.1.	2.3.2.	2.4.1.	2.4.2.	Total
20	30	30	10	20	30	10	50	10	210

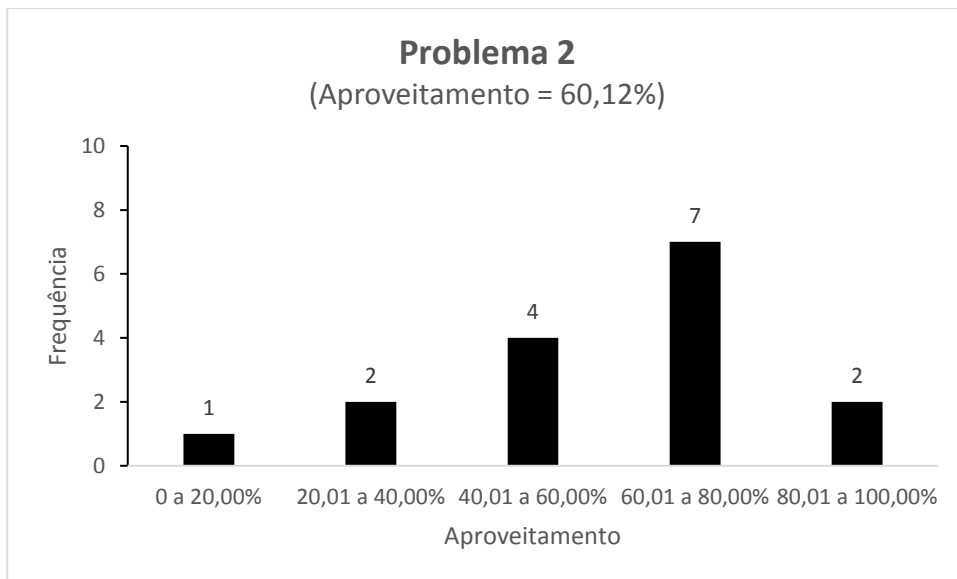
### *Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas*

Este problema está associado à eletroquímica, abrangendo desde seus conceitos mais básicos até suas aplicações em técnicas eletroanalíticas como coulometria e titulações condutométrica e amperométrica, abordando também os conhecimentos sobre estequiometria, reações químicas e balanceamento de equações, de acordo com o que foi visto nos problemas preparatórios da IChO. O **item 2.1.1** exigia que o candidato soubesse diferenciar os processos, catódico e anódico, numa pilha reversível quando está operando no sentido espontâneo (descarga) ou não espontâneo (recarga), além da descrição da reação global envolvida. Os **itens 2.1.2 e 2.1.3** exigiam conhecimentos básicos da eletroquímica como a determinação da constante de equilíbrio e do potencial de uma célula eletroquímica, através do emprego da Equação de Nernst. Os **itens 2.2.1 e 2.2.2** demandavam que o candidato associasse as variações nas concentrações do eletrólito da pilha com o sentido do processo redox (carga ou descarga), bem como a quantidade de carga envolvida. Os **itens 2.3.1 e 2.3.2** abordam o emprego da condutometria para determinar o ponto de equivalência de uma titulação e exigia do candidato conhecimentos desde a interpretação da curva no sentido de extrair o ponto de equivalência, associar seu formato com os íons presentes em cada etapa da curva, bem como cálculos envolvendo estequiometria e diluição e reação de neutralização. Os **itens 2.4.1 e 2.4.2** estavam associados à titulação amperométrica de uma amostra (mistura de  $\text{Pb(s)}$  e  $\text{PbSO}_4\text{(s)}$ ). Neste caso o candidato precisava atentar ao fato de que todo chumbo da amostra era solubilizado na forma de  $\text{Pb}^{2+}$  e que a titulação permitia a determinação do chumbo total contido na amostra. O candidato também precisava interpretar o formato da curva, associando-o à eletroatividade dos reagentes e produtos da reação envolvida na titulação.

### *Comentários sobre o desempenho dos estudantes*

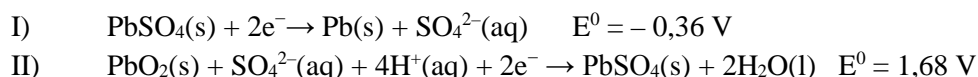
O desempenho dos candidatos nos **itens 2.1.2, 2.2.1, 2.2.2 e 2.3.1** foi excelente e bastante homogêneo para todos os candidatos. Um comportamento inesperado ocorreu no **item 2.1.1**, com baixíssimo índice de acerto. O problema aconteceu porque os candidatos não atentaram ao fato de que o processo de recarga não é espontâneo, portanto, as reações ocorrem no sentido contrário ao espontâneo. Os **itens 2.3.2 e 2.4.2** eram questões objetivas, e no geral houve aproveitamento por apenas 50% dos candidatos, indicando que ainda há dificuldade em associar o formato das curvas de titulação aos processos eletroquímicos envolvidos. No **item 2.4.1** os candidatos não atentaram ao fato de que todo o chumbo presente na amostra é solubilizado sob a forma de  $\text{Pb}^{2+}$ .

***Histograma de notas***



### Expectativa de resposta e chave de correção

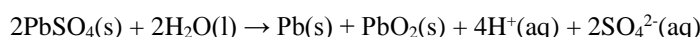
As reações eletródicas associadas ao funcionamento da célula de chumbo-ácido são:



**2.1.1.** Identifique as reações, catódica e anódica, e escreva a reação global balanceada para o processo de recarga da bateria de chumbo-ácido.

Como a recarga ocorre a partir de uma eletrólise (célula eletrolítica) a reação catódica é aquela que apresenta o menor valor de  $E^0$ , portanto a reação (I) é a catódica e a (II) é a anódica.

A reação global para a recarga da bateria é:



**20 pontos**, sendo 10 pontos para a primeira parte (identificação) e 10 pontos para a segunda (reação global). Deduz-se 5 pontos se errar o balanceamento e 15 se acertar apenas a reação balanceada no sentido da descarga da bateria.

**2.1.2.** Calcule a constante de equilíbrio da célula galvânica.

A Equação de Nernst descreve o potencial de uma célula eletroquímica,  $\Delta E$ , como:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K$$

No equilíbrio,  $\Delta E = 0$ , portanto  $0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K$ , ou  $\Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$

$$E^0_{\text{cat}} - E^0_{\text{an}} = \frac{RT}{nF} \ln K \Rightarrow (1,68 - (-0,36))\text{V} = \frac{8,345 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{2 \times 96485 \text{ C.mol}^{-1}} \ln K \Rightarrow \ln K = 159 \Rightarrow K = 9,2 \times 10^{68}$$

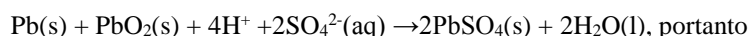
Esta forma da Equação de Nernst também poderia ser utilizada:

$$\Delta E_{\text{cel}} = \Delta E^0_{\text{cel}} - \frac{0,0592}{2} \log K$$

**30 pontos**. Deduz-se 20 pontos se o raciocínio estiver coerente e não for encontrado o valor correto ou se confundir  $\ln$  e  $\log$  na equação de Nernst e seguir o raciocínio correto até o final. A pontuação será mantida se o resultado correto for encontrado por outras derivações da equação de Nernst.

**2.1.3.** Calcule o potencial da célula galvânica para uma concentração de ácido sulfúrico igual a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Considere que o ácido se encontra totalmente dissociado nessas condições.

Para a pilha galvânica, a reação global é



$$\Delta E_{\text{cel}} = \Delta E^0_{\text{cel}} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4 [\text{SO}_4^{2-}]^2} = 1,68 - (-0,36) - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{(0,002)^4 \times (0,001)^2} = 2,04 - 0,50 = 1,54 \text{ V}$$

Outra possibilidade de resposta é aplicando a equação de Nernst na forma

$$\Delta E_{\text{cel}} = \Delta E^0_{\text{cel}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^4 [\text{SO}_4^{2-}]^2}$$

**30 pontos**. Deduz-se 20 pontos se o raciocínio estiver coerente e não for encontrado o valor correto.



Uma determinada corrente fluiu na bateria, provocando uma variação na concentração de ácido sulfúrico de  $1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para  $3,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**2.2.1.** Indique se a bateria sofreu carga ou descarga.

Carga

Descarga

**10 pontos**

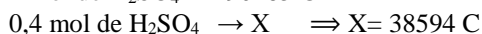
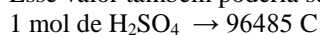
**2.2.2.** Considerando que os eletrodos estavam imersos em 200 mL da solução, calcule a carga (em Coulomb) envolvida no processo.

O número de moles (N) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formado =  $(3,00 \text{ mol L}^{-1} \times 0,20 \text{ L}) - (1,00 \text{ mol L}^{-1} \times 0,20 \text{ L}) = 0,4 \text{ mol}$ .

$N = Q/nF$ , sendo Q a carga envolvida no processo, n o número de mols de elétrons transferidos por cada mol de ácido sulfúrico e F a constante de Faraday. Na reação é transferidos 2 mols de eletros para cada 2 mols de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , numa relação de um mol elétrons transferidos por mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$$Q = NnF = 0,4 \text{ mol} \times 1 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} = 38594 \text{ C}$$

Esse valor também poderia ser obtido a partir de uma regra de três

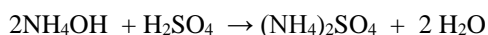


**20 pontos.** *Deduz-se 15 pontos se o raciocínio estiver coerente e não for encontrado o valor correto.*

**2.3.1.** Calcule a concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na solução da bateria.

Concentração da solução diluída. O volume de equivalência, determinado a partir da mudança na inclinação da curva, corresponde a 8,00 mL.

A reação envolvida na titulação é:



Pela estequiometria, O número de mols da base ( $M_b$ ) = 2x número de mols do ácido ( $M_a$ )

$$M_b \times V_b = 2 M_a \times V_a, \text{ portanto } M_a = (1,00 \text{ mol L}^{-1} \times 0,008 \text{ L}) / (2 \times 0,1 \text{ L}) = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$$

Concentração da solução antes da diluição. A solução analisada foi preparada a partir da diluição de 25 mL da solução da bateria para 1000 mL, portanto

$$M_a \times 0,025 \text{ L} = 0,04 \text{ mol L}^{-1} \times 1,0 \text{ L}$$

$$M_a = 0,04 \text{ mol L}^{-1} \times 1,00 \text{ L} / 0,025 \text{ L}$$

$$M_a = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$$

**30 pontos.** *Deduz-se 15 pontos se for feita apenas a primeira parte do problema e 20 se houver coerência no raciocínio e não for obtido o valor correto. Obterá a pontuação integral se obtiver o valor correto seguindo outro caminho.*

2.3.2. Na curva da titulação observa-se que, após a mudança de inclinação, a condutância permanece praticamente inalterada até o término da adição do titulante. Esse comportamento se deve ao fato de que: (marque a opção correta)

- A base titulante é fraca
- A mobilidade iônica do íon  $\text{NH}_4^+$  é menor que a do íon  $\text{H}^+$
- Todo íon  $\text{H}^+$  foi consumido
- A concentração do titulante é muito menor que a do titulado
- O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é um ácido forte

10 pontos

2.4.1. Determine a massa, em gramas, de Pb e  $\text{Pb}^{2+}$  na amostra do eletrodo analisado.

Todo chumbo da amostra é solubilizado na forma de  $\text{Pb}^{2+}$

Reação envolvida na titulação:  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s})$

O volume de equivalência é igual a 13 mL

Na titulação, o número de mols (N) de dicromato é igual ao de  $\text{Pb}^{2+}$ . Portanto,

$$N_{\text{Pb}} = 0,006 \text{ mol L}^{-1} \times 0,013 \text{ L} = 7,8 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

O número de mols total de Pb é 5 vezes esse valor, pois titulou-se apenas um quinto da solução.

Portanto, a massa de Pb =  $5 \times 7,8 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 207,2 \text{ g mol}^{-1} = 0,08 \text{ g}$ . Assumindo que material analisado é composto de Pb e  $\text{PbSO}_4$ , a massa o íon sulfato é  $0,100 - 0,08 = 0,02 \text{ g}$ .

$$\begin{aligned} 303,26 \text{ g de PbSO}_4 &\rightarrow 96,08 \text{ g de SO}_4^{2-} \\ x \text{ g de PbSO}_4 &\rightarrow 0,02 \text{ g de SO}_4^{2-} \\ x &= 0,063 \text{ g PbSO}_4 \end{aligned}$$

$$\text{massa de Pb}^{2+} = 0,063 - 0,02 = 0,043 \text{ g}$$

$$\text{massa de Pb} = 0,1 - 0,063 = 0,037 \text{ g}$$

**50 pontos, sendo:**

*5 pontos se determinar somente o número de mols de Pb na alíquota titulada*

*10 pontos se determinar também o número de mols de total de Pb na amostra*

*15 pontos se determinar até a massa total de Pb na amostra*

*25 pontos se acertar a massa de um estado de oxidação do Pb*

*30 pontos se acertar a massa de Pb e considerar a diferença da massa como  $\text{Pb}^{2+}$*

2.4.2. Na curva da titulação amperométrica, a corrente diminui até um valor mínimo e, em seguida, começa a aumentar provocando uma inversão na inclinação. O crescimento da corrente após a mudança de inclinação se deve ao fato de que: (marque a opção correta)

- O íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  é eletroativo
- O Pb depositado no eletrodo é reconvertido a  $\text{Pb}^{2+}$
- O íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  precipita o íon  $\text{Pb}^{2+}$
- Todo íon  $\text{Pb}^{2+}$  foi consumido
- O íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  está em excesso

10 pontos

## Problema 3

10% do total

3.1.1.	3.1.2.	3.2.1.	3.2.2.	Total
4	48	26	26	104

### *Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas*

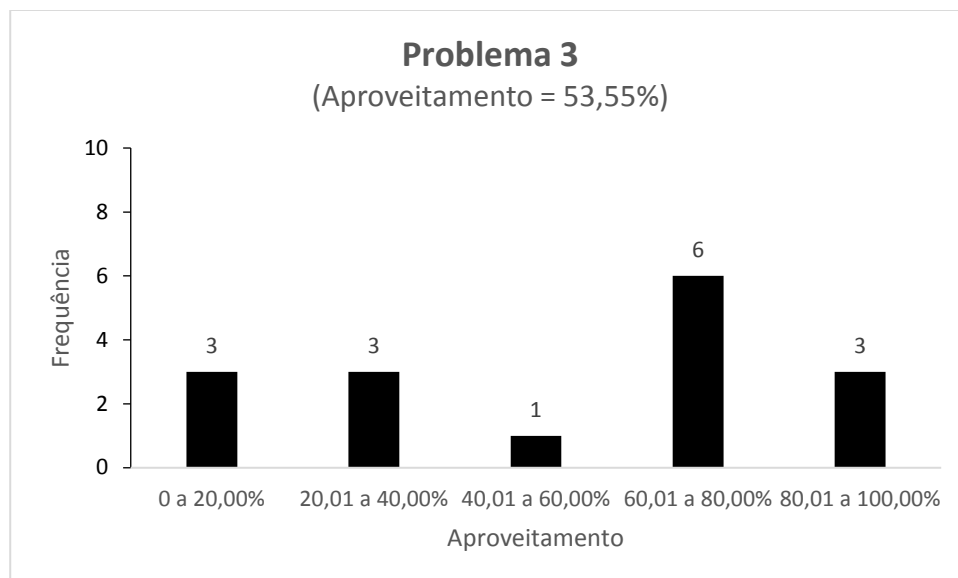
O problema 3 aborda conhecimentos relacionados a química inorgânica, mais especificamente sobre a química de coordenação. No problema foi solicitado que os candidatos demonstrassem seus conhecimentos sobre dois três tópicos principais: geometria e isomeria de compostos de coordenação e teoria do campo cristalino (TCC).

**Item 3.1.1:** neste item o candidato deveria mostrar aptidão com a identificação do tipo de isomeria envolvida entre os compostos informados. **Item 3.1.2:** neste item o candidato deveria utilizar seus conhecimentos sobre isomeria de compostos de coordenação e sobre a influência da estrutura dos ligantes nas possibilidades isoméricas para um complexo octaédrico. Foi requisitado que os candidatos desenhassem as estruturas dos isômeros de maneira a demonstrar suas habilidades na visualização e representação espacial de complexos com o ligante bidentados 2,2-bipiridina (bipy). **Itens 3.2.1 e 3.2.2:** nestes itens o candidato deveria reconhecer as geometrias dos complexos apresentados em cada item e apresentar os respectivos diagramas de desdobramento do campo cristalino (TCC).

### *Comentários sobre o desempenho dos estudantes*

De uma forma geral o desempenho de grande parte dos alunos foi muito bom, apresentando conhecimentos e habilidades importantes sobre química de coordenação. Entretanto, é importante destacar deficiências apresentadas por alguns candidatos quanto a identificação correta do tipo de isomeria nos compostos propostos no **item 3.1.1** e na representação dos isômeros no **item 3.1.2**. Importante destacar que um número razoável de alunos não representou a estrutura correta do ligante bipyridina. Em alguns casos foi utilizada apenas uma representação geral para ligantes bidentados. Especificamente em relação aos **itens 3.2.1 e 3.2.2**, um número considerável de candidatos tiveram dificuldades em identificar a geometria dos compostos apresentados e representar corretamente os diagramas de energia previstos pela teoria do campo cristalino. Portanto, é recomendado que os candidatos tenham uma maior atenção aos diagramas de energia, não apenas para as geometrias tidas como tradicionais (octaédrica, tetraédrica e quadrática), mas também para outras geometrias possíveis na química de coordenação.

### *Histograma de notas*



### Expectativa de resposta e chave de correção

O sal  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ , onde bpy corresponde ao ligante 2,2-bipiridina, possui um isômero com fórmula  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_4(\text{bpy})][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2]$ .

3.1.1. Qual o tipo de isomeria existente entre estes dois sais?

Isomerismo de ligação.

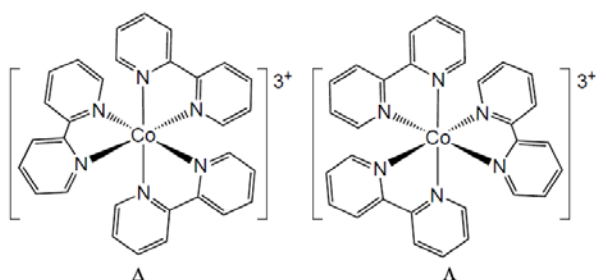
**4 pontos**

3.1.2. Desenhe as estruturas de todos os isômeros possíveis para cada um dos íons complexos envolvidos nos dois sais acima, especificando qual isômero cada estrutura representa.

$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ :

Tipo(s) de isomeria: podem ser originados dois isômeros ópticos

Estrutura do(s) isômero(s):



**16 pontos, dos quais:**

- 2 pontos: identificação da isomeria.
- 6 pontos: para cada estrutura correta. Porém, 4 pontos quando o ligante bipy não foi representada corretamente
- 2 pontos pela identificação do isômero.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ :

Tipo(s) de isomeria: não possui isômeros

Estrutura do(s) isômero(s): não há

**2 pontos**

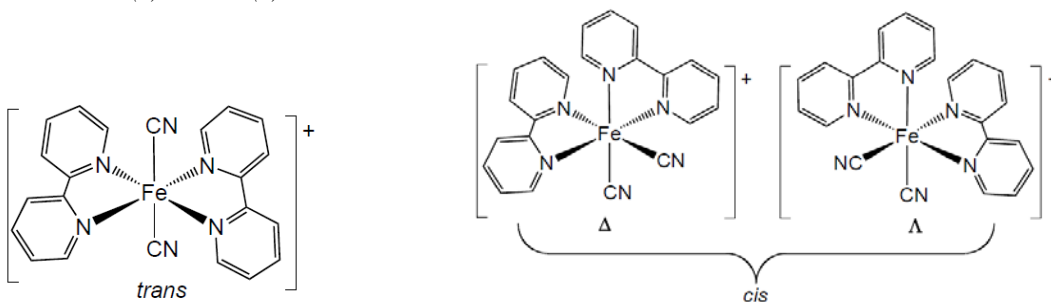
$[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2]^+$ :

Tipo(s) de isomeria: isomeria geométrica (cis e trans). O isômero cis possuem também isomeria óptica.

**6 pontos, dos quais:**

- 4 pontos para identificação da isomeria geométrica
- 2 pontos para identificação da isomeria óptica.

Estrutura do(s) isômero(s):



**22 pontos, dos quais:**

- 6 pontos: para cada estrutura correta. Porém, 4 pontos quando a bipy não foi representada corretamente.
- 2 pontos pela identificação dos isômeros ópticos.
- 2 pontos pela identificação dos isômeros geométricos.

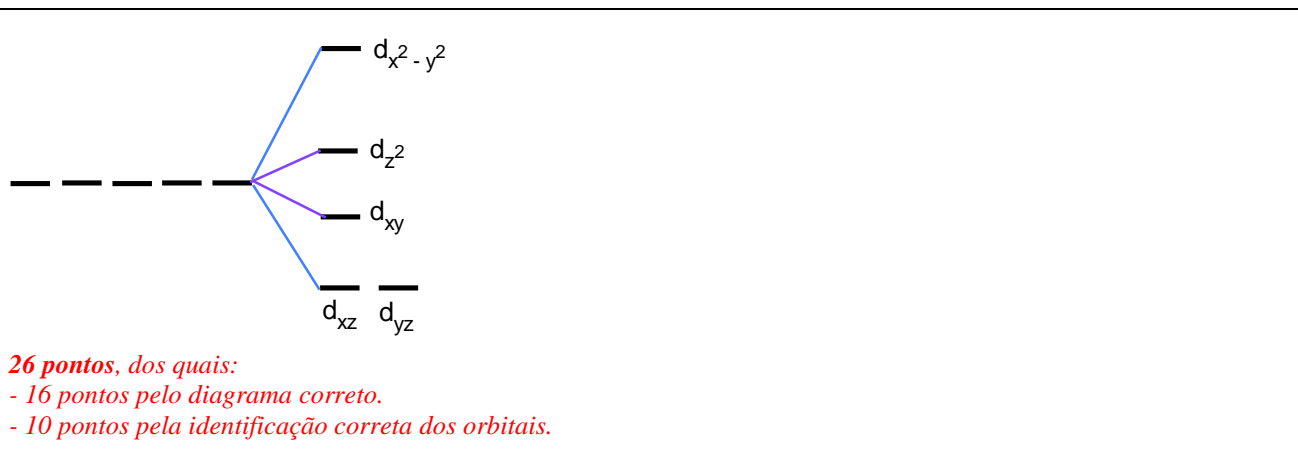
**[Co(CN)<sub>4</sub>(bpy)]:**

*Tipo(s) de isomeria:* não possui isômeros

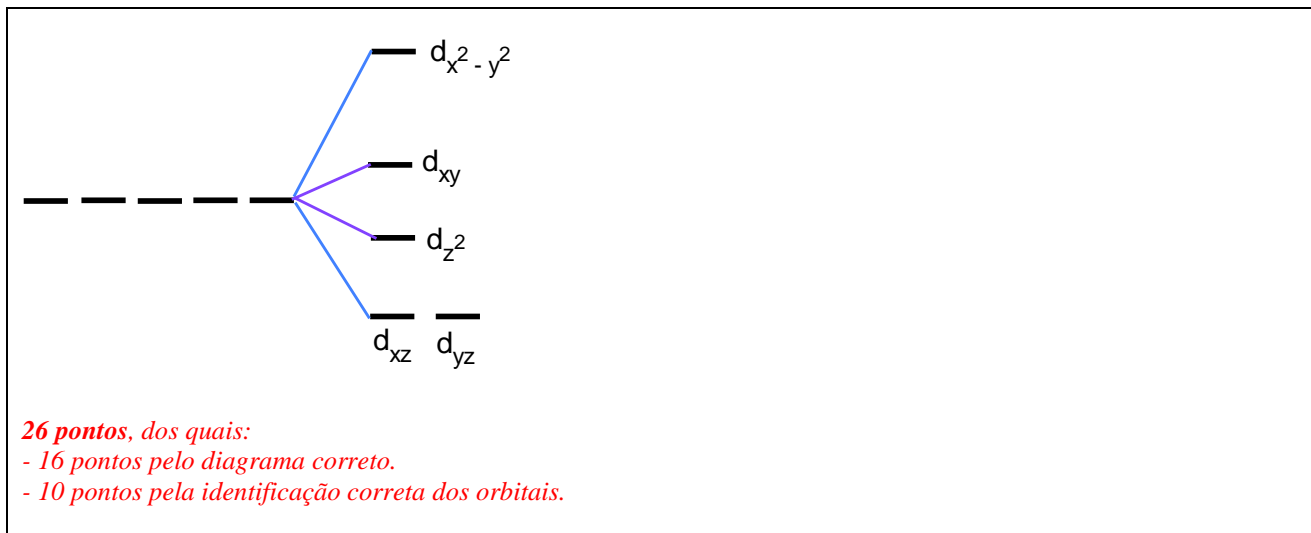
*Estrutura do(s) isômero(s):* não há

**2 pontos**

**3.2.1.** O cobalto é um metal da primeira série de transição, presente por exemplo, na estrutura da vitamina B12. Quando cloreto de cobalto(III) reage com L1 pode originar compostos do tipo [Co(L1)Cl]<sup>2+</sup>. Mostre o diagrama de desdobramento dos orbitais *d* do metal neste complexo.



**3.2.2.** Sais de níquel(II) reagem com L1 originando o íon complexo [Ni(L1)]<sup>2+</sup>. Mostre o diagrama de desdobramento dos orbitais *d* do metal neste complexo.



## Problema 4

10% do total

4.1.1.	4.1.2.	4.2.1.	4.2.2.	Total
4	2	10	10	26

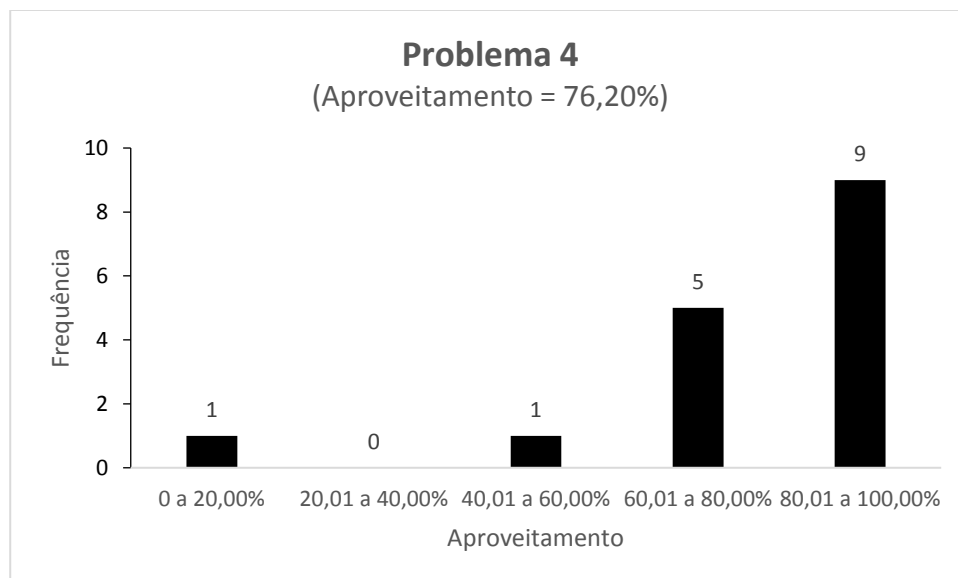
### *Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas*

O Problema 4 trata sobre os temas de radioquímica e sólidos. Nos **itens 4.1.1 e 4.1.2**, relativo ao conteúdo de radioquímica, foi solicitado aos candidatos que desenvolvessem cálculos utilizando o tempo de meia vida de amostras radioativas e que identificasse o tipo de partícula emitida em um determinado decaimento radioativo, à semelhança do que foi proposto na questão 21 dos problemas preparatórios para a IChO 2017. No que diz respeito ao conteúdo de sólidos, o preparatório para IChO 2017 contemplou nas questões 9, 19 e 22, onde as principais habilidades exigidas eram com respeito a: o conhecimento dos retículos cúbicos e dos números de partículas em cada cela unitária; o cálculo das densidades dos sólidos através do conhecimento das seus tipos de empacotamento; os tipos de buracos intersticiais em cada estrutura; o número de coordenação e a determinação de fórmulas a partir deste e da estrutura; e cálculo da energia de rede através do ciclo de Born-Haber. O **item 4.2.2** demandava aos alunos habilidades referentes aos cálculos da densidade dos sólidos e do raio cristalográfico do composto, o que ainda contempla a parte do conhecimento acerca dos principais empacotamentos cúbicos e a contagem do número de átomos dentro de uma cela unitária. Ainda neste contexto, as relações entre o raio dos átomos e os parâmetros da cela unitária são primordiais, envolvendo também noções básicas de geometria.

### *Comentários sobre o desempenho dos estudantes*

De modo geral, o rendimento dos alunos neste problema foi muito bom, com exceção do **item 4.1.1**, em que foi observado que muitos alunos não atentaram para o fato de que a composição do isótopo radioativo em questão corresponde a 1% do elemento estrôncio. No **item 4.2.1** observou-se que a relação entre o raio da “esfera” e a aresta da cela cúbica era bem conhecida pelos alunos, ou seja, a parte geométrica relativa aos retículos cúbicos não apresentou grandes problemas. Por sua vez, no **item 4.2.2** os principais erros ocorreram na conversão de  $\text{cm}^3$  para  $\text{pm}^3$  e na contagem do número de “esferas” no sistema cúbico de face centrada. Acredita-se que com relação a este tema os alunos estejam com uma boa fundamentação teórica, necessitando apenas de atenção na realização de cálculos e/ou conversões.

### *Histograma de notas*



## ***Expectativa de resposta e chave de correção***

**4.1.1.** Calcule a idade de uma amostra de SrBr<sub>2</sub> com cerca de 0,0625% de <sup>90</sup><sub>39</sub>Y (formado).

Para cada meia-vida temos:

$$1^a = 0,50$$

$$2^a = 0,25$$

$$3^a = 0,125$$

$$4^a = 0,0625$$

Logo temos 4 meia-vidas = 4 x 30 = 120 anos.

**4 pontos**

- *Considerada todas as outras formas de raciocínio e de cálculo que alcancem a resposta correta.*

**4.1.2.** Qual o tipo de emissão radioativa o estrôncio emite para a formação do Ítrio? Mostre a equação para o decaimento.

A emissão é de um  ${}_{-1}^0\beta$ ;

**1 ponto**

Ou seja,  ${}_{38}^{90}\text{Sr} \rightarrow {}_{-1}^0\beta + {}_{39}^{90}\text{Y}$ .

**1 ponto**

**4.2.1.** Calcule a densidade, em g·cm<sup>-3</sup>, do SrBr<sub>2</sub>. Expresse o resultado com duas casas decimais.

A massa na cela unitária, em gramas é:  $(4 \times 247,74) / 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

O volume da cela unitária é:  $920 \times 1142 \times 430 \text{ pm}^3 = 4,517752 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$

Assim: densidade = massa / volume =  $(4 \times 247,74) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / (6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 4,517752 \times 10^{-22} \text{ cm}^3) = 3,64 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

**10 pontos, sendo que:**

- *É primordial que os alunos leiam no texto que existem 4 fórmulas na cela unitária. Se eles não considerarem este valor e mesmo assim realizarem o cálculo corretamente, serão atribuídos apenas 3 pontos.*

- *Eventuais erros de arredondamento ou não uso correto de Algarismos Significativos deduz 2 pontos.*

**4.2.2.** O estrôncio, que cristaliza segundo um sistema cúbico de face centrada, possui densidade aproximada de  $2,64 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , à temperatura ambiente. Calcule, nesta temperatura, o raio cristalográfico do estrôncio (raio da esfera que representa o átomo na cela unitária). Expresse o raio em pm (picômetros).

A relação entre a aresta da cela unitária e o raio do átomo é:

$$4r = \sqrt{2}a$$

Temos 4 átomos na cela unitária, 3 nas faces (1/2 átomo em cada uma das 6 faces) e 1 nos vértices (1/8 átomo em cada um dos 8 vértices). A massa, portanto, numa cela é:

$$\text{Massa} = (4 \times 87,62 \text{ g/mol}) / (6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 5,82 \times 10^{-22} \text{ g}$$

A densidade é dada por:

$$\text{Densidade} = \text{massa/volume} = \text{massa}/(\text{aresta ao cubo})$$

$$2,64 \text{ g/cm}^3 = 5,82 \times 10^{-22} \text{ g/volume}$$

$$\text{Volume} = 2,20 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

Assim a aresta, sendo a raiz cúbica do volume será:

$$\text{Aresta} = 6,041 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Logo o raio:

$$4r = \sqrt{2}(6,041 \cdot 10^{-8})$$

$$\text{Raio} = 2,136 \times 10^{-8} \text{ cm} = 213,58 \text{ pm}$$

**10 pontos, sendo que:**

- Serão verificados os passos tomados pelos alunos. Erros em cada passo, como por exemplo, na fórmula que relaciona a aresta com o raio, no número de átomos na cela e etc, serão descontados 3 pontos, considerando-se mesmo assim os acertos nos passos seguintes.



# Problema 5

13% do total

5.1.1.	5.1.2.	5.1.3.	5.1.4.	5.2.1.	5.2.2.	Total
2	8	12	12	8	8	50

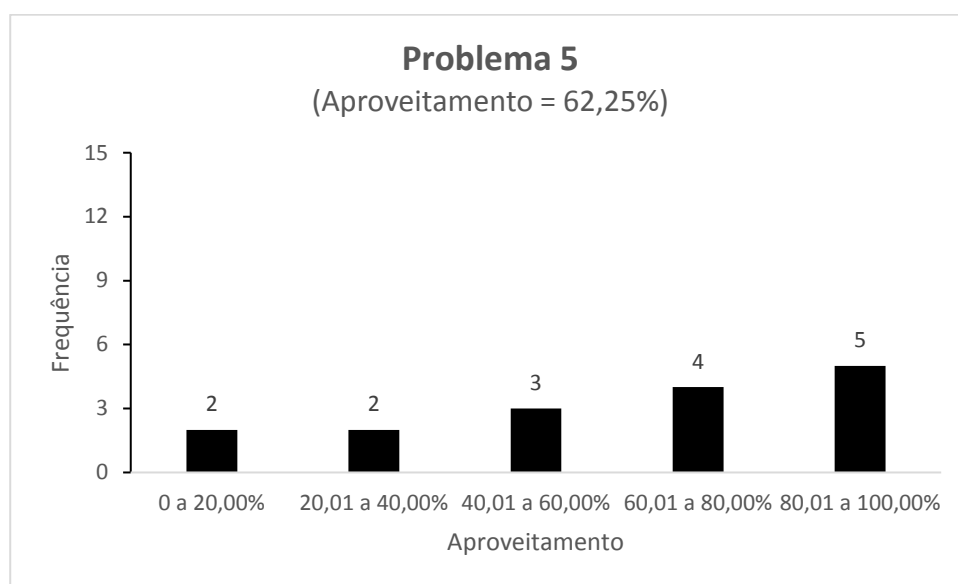
## Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas

O Problema 5 contempla os conteúdos referentes a: termodinâmica de misturas; misturas ideais; cálculos de energia livre de mistura, entropia de mistura, variação de volume no processo de mistura, e de entalpia de mistura; lei de Raoult; lei de Dalton; cálculos de fração em mols na fase líquida e na fase gasosa; propriedades coligativas – crioscopia. Todos estes conteúdos foram abordados no preparatório para IChO 2017, e assim os alunos foram solicitados com respeito à parte matemática e teórica destes temas.

## Comentários sobre o desempenho dos estudantes

Com relação ao desempenho dos alunos neste problema, observou-se que o item que tratou do cálculo do grau de dimerização do ácido benzoico a partir de dados de abaixamento de temperatura de congelamento foi aquele com pior rendimento (43,75%), sendo que os alunos não conseguiram determinar, através do fator de conversão de van't Hoff, o grau de associação solicitado. Uma das maneiras mais fáceis seria considerar o soluto diretamente como um dímero (usando o dobro da massa molar do ácido benzoico) e calcular o fator  $i$ . Através da fórmula  $i = 1 + \alpha(q - 1)$ , como  $q = 2$ , calcula-se o  $\alpha$ , grau de dissociação e  $\beta = 1 - \alpha$ , sendo  $\beta$  o grau de associação. Outro item com baixo rendimento (56,25%) foi aquele em que era solicitado o cálculo da variação de entropia de mistura e da variação de entropia total. Neste caso, a equação utilizada seria  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , sendo fornecidas as variações de energia livre de Gibbs e de entalpia. Os principais erros ocorreram no cálculo de entropia total, onde deveriam considerar a entropia das vizinhanças, calculada por:  $\Delta S_{viz} = -\Delta H_{sist}/T$ . No item relativo ao cálculo das frações em mol na fase gasosa, tínhamos uma aplicação direta das leis de Raoult e de Dalton. Neste caso o rendimento foi de 54,69%, principalmente devido àqueles alunos que deixarem este item em branco, o que por sua vez pode estar relacionado ao aspecto matemático necessário neste tipo de questão. Vale ressaltar que neste conteúdo tais aspectos matemáticos são inevitáveis. Os demais itens apresentaram rendimento acima de 70%.

## Histograma de notas



## Expectativa de resposta e chave de correção

**5.1.1.** Associe as curvas corretamente às substâncias, escrevendo (B) para benzeno e (T) para tolueno.

Pelos valores das pressões de vapor dos solventes puros fica claro que o benzeno é mais volátil. Assim, o vapor tende a ser mais rico em benzeno. Portanto, a curva 1 é a do benzeno, e a curva 2 a do tolueno.

**2 pontos**

**5.1.2.** Mostre, utilizando as leis de Raoult e de Dalton (para as pressões parciais) que as curvas apresentadas no gráfico acima seguem, para misturas binárias, o modelo:

$$y_i^V = \frac{x_i^L (P_i^0 / P_j^0)}{1 + x_i^L (P_i^0 / P_j^0 - 1)}$$

Componentes i e j

Lei de Raoult:

$$P_i = x_i^L P_i^0 \quad (1a)$$

$$P_j = x_j^L P_j^0 \quad (1b)$$

$$x_i^L + x_j^L = 1 \quad (1c)$$

Lei de Dalton:

$$P_i = y_i^V P_{\text{TOTAL}} \quad (2)$$

$$P_{\text{TOTAL}} = P_i + P_j \quad (3)$$

Substituindo (1a) em (2), (1a) e (1b) em (3), e depois (1c) no resultado disto, temos:

$$\frac{x_i^L P_i^0}{y_i^V} = x_i^L P_i^0 + (1 - x_i^L) P_j^0 \quad (4)$$

Dividindo os dois membros por  $P_j^0$  e rearranjando:

$$\frac{x_i^L (P_i^0 / P_j^0)}{y_i^V} = x_i^L (P_i^0 / P_j^0) + (1 - x_i^L) \quad (5)$$

$$y_i^V = \frac{x_i^L (P_i^0 / P_j^0)}{x_i^L (P_i^0 / P_j^0) + (1 - x_i^L)} \quad (6)$$

Colocando a fração em mols no líquido em evidência no denominador:

$$y_i^V = \frac{x_i^L (P_i^0 / P_j^0)}{1 + x_i^L (P_i^0 / P_j^0 - 1)} \quad (7)$$

**8 pontos, sendo que:**

- Existem outras maneiras para chegar até esta expressão, mas o aluno deverá obrigatoriamente conhecer as leis de Raoult e Dalton.
- Serão concedidos 8 pontos para a demonstração completa, independentemente da quantidade de etapas para chegar à expressão final.
- Apenas as expressões corretas para as leis de Raoult e Dalton fornecerá 2 pontos.
- Aqueles que partirem das expressões corretas, mas errarem alguns passos no decorrer da dedução ganharão 4 pontos.
- O erro em qualquer uma das leis de Raoult ou Dalton irá zerar o item para o aluno.

**5.1.3.** Calcule a composição do vapor quando a pressão de vapor da mistura é igual a 50 torr à temperatura de 20 °C. (Dica: utilize duas casas decimais para expressar as frações em mols)

Para o vapor à 50 torr temos:

$$50 \text{ torr} = P_i + P_j$$

Sendo, por exemplo,  $i$  = benzeno e  $j$  = tolueno. Assim:

$$50 \text{ torr} = x_i^L P_i^0 + (1 - x_i^L) P_j^0$$

$$50 \text{ torr} = x_i^L (74,7 \text{ torr}) + (1 - x_i^L) (22,3 \text{ torr})$$

$$50 = 74,7 x_i^L + (22,3 - 22,3 x_i^L)$$

$$50 - 22,3 = 74,7 x_i^L - 22,3 x_i^L$$

$$x_i^L = \frac{27,7}{52,4}$$

$$x_i^L = 0,53$$

$$x_j^L = 0,47$$

Estas são as frações em mols no líquido. O aluno pode usar a seguir a equação deduzida (7) ou usar a lei de Dalton (2) combinada com a lei de Raoult:

$$x_i^L P_i^0 = y_i^V P_{\text{TOTAL}}$$

$$(0,53)(74,7) = y_i^V (50)$$

$$y_i^V = 0,79$$

E assim:

$$y_j^V = 0,21$$

Portanto, o vapor é composto por 79% de benzeno e 21% de tolueno.

**12 pontos, sendo que:**

- Para aqueles que calcularem corretamente apenas as frações em mols no líquido serão concedidos 6 pontos.
- A pontuação total será dada para os acertos em todas as frações em mol, independentemente do modo como se calcularem aquelas referentes ao vapor.
- Uma vez que há uma dependência entre as frações no líquido e no vapor, não receberão pontuação completa as respostas com acerto na composição do vapor e erro na composição do líquido. Será concedido 2 pontos pelo raciocínio.
- O acerto apenas em uma fração em mols no líquido fornecerá 3 pontos.
- Caso haja o acerto na composição do líquido e o acerto em apenas uma fração em mols do vapor a pontuação será 9.

**5.1.4.** Calcule  $\Delta_{\text{mix}}G$ ,  $\Delta_{\text{mix}}V$ ,  $\Delta_{\text{mix}}S$  e  $\Delta_{\text{mix}}H$  para a mistura de 100,0 g de benzeno com 100,0 g de tolueno a 20 °C e 1 atm.

Calculando os números de mols utilizando as massas molares do benzeno (78 g/mol) e do tolueno (92 g/mol):

$$n_{\text{benzeno}} = 100 \text{ g} / 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,282 \text{ mols}$$

$$n_{\text{tolueno}} = 100 \text{ g} / 92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,087 \text{ mols}$$

$$n_{\text{total}} = 1,282 + 1,087 = 2,369 \text{ mols}$$

As frações em mols são, portanto:

$$x_{\text{benzeno}} = 1,282 / 2,369 = 0,54$$

$$x_{\text{tolueno}} = 0,46$$

A variação da energia de Gibbs de mistura será:

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT [x_{\text{benzeno}} \ln(x_{\text{benzeno}}) + x_{\text{tolueno}} \ln(x_{\text{tolueno}})]$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = (2,369 \text{ mols})(8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(293,15 \text{ K}) [0,54 \cdot \ln(0,54) + 0,46 \cdot \ln(0,46)]$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = -3983,6 \text{ J} = -3,98 \text{ kJ}$$

A variação de entropia de mistura será:

$$\Delta_{\text{mix}}S = -nR \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = -nR [x_{\text{benzeno}} \ln(x_{\text{benzeno}}) + x_{\text{tolueno}} \ln(x_{\text{tolueno}})]$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = -(2,369 \text{ mols})(8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) [0,54 \cdot \ln(0,54) + 0,46 \cdot \ln(0,46)]$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = 13,6 \text{ J/K}$$

Como se trata de uma mistura ideal, temos:  $\Delta_{\text{mix}}V = 0$  e  $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ .

**12 pontos, sendo que:**

- 12 pontos serão concedidos pelo acerto total dos valores, considerando aproximações.

- Cada acerto fornecerá 3 pontos.

- Se houver erro nos números de mols, porém acerto no restante da questão, serão concedidos 9 pontos.

- Erros de sinais serão descontados 2 pontos.

**5.2.1.** Num determinado experimento, 4 g de ácido benzoico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) foi dissolvido em 50 g de benzeno (constante crioscópica de  $4,90 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). A depressão no ponto de fusão da solução (em relação ao solvente puro) foi medida como 1,80 K. Nas condições do experimento, qual a porcentagem de dimerização do ácido benzoico?

Calculamos o fator de van't Hoff "i" considerando que o soluto é o dímero, que possui massa molar igual a 244 g/mol:

$$\Delta T = \frac{K_f m_1}{M_1 m_2} i$$

$$1,80 \text{ K} = \frac{(4,90 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) 4 \text{ g}}{(244 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) 0,050 \text{ kg}} i$$

$$i = 1,12 = 1 + \alpha(q - 1)$$

Sendo  $q = 2$  e  $\alpha$  o grau de dissociação, temos:

$$\alpha = 0,12$$

Como a porcentagem de dissociação é 12%, então o grau de associação (dimerização) é 88%.

**8 pontos, sendo que:**

- O aluno pode fazer a questão considerando o monômero diretamente, no entanto, irá obter um fator "k" igual à metade do valor de "i" mostrado aqui. Neste caso, a equação para calcular a associação deve ser:  $k = 1 + \beta(1/q - 1)$ , sendo  $\beta$  o grau de associação. Assim:  $0,56 = 1 + \beta(1/2 - 1)$ , e  $\beta = 0,88$ .

- A resposta encontrada dessa maneira também será aceita.

- A pontuação é de 8 pontos. Pelo raciocínio, mesmo com algum erro de cálculo serão dados no máximo 4 pontos.

**5.2.2.** No preparo de uma solução de ácido benzoico em benzeno, à temperatura de 25 °C e 1 atm, medidas calorimétricas indicaram uma variação de entalpia de  $-80,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Através de medidas da pressão de vapor em equilíbrio com a solução e utilizando um modelo de gás apropriado, a variação da energia de Gibbs foi determinada como  $-120,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Para este processo de mistura calcule: a variação de entropia do sistema e a variação de entropia total.

Temos que:

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S$$
$$-120 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = -80 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} - 298,15\text{K}\Delta_{\text{mix}}S$$
$$\Delta_{\text{mix}}S = 0,134 \frac{\text{kcal}}{\text{molK}} = 134,2 \text{ cal/molK}$$

Este valor de  $\Delta_{\text{mix}}S$  corresponde à variação de entropia do sistema. Para calcular a entropia total lembramos que:

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta H_{\text{SISTEMA}} = -\Delta H_{\text{VIZINHANÇA}}$$
$$\Delta S_{\text{VIZINHANÇA}} = \frac{\Delta H_{\text{VIZINHANÇA}}}{T}$$
$$\Delta S_{\text{VIZINHANÇA}} = \frac{-(-80 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}})}{298,15 \text{ K}} = 268,3 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

Assim:

$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S_{\text{VIZINHANÇA}} + \Delta S_{\text{SISTEMA}} = 268,3 + 134,2 = 402,5 \text{ cal/molK}$$

A resolução pode ser feita também por:

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{TOTAL}}$$
$$-120 \text{ kcal/mol} = -(298,15\text{K})\Delta S_{\text{TOTAL}}$$
$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = 120000/298,15 = 402,5 \text{ cal/molK}$$

**8 pontos, sendo que:**

- O acerto total, independentemente do modo, vale 8 pontos.
- Serão retirados 2 pontos por erros de sinal.
- O raciocínio do aluno será considerado, o que valerá no máximo 4 pontos.

## Problema 6

12% do total

6.1.1.	6.1.2.	6.2.	6.3.1.	6.3.2.	Total
5	10	30	10	5	60

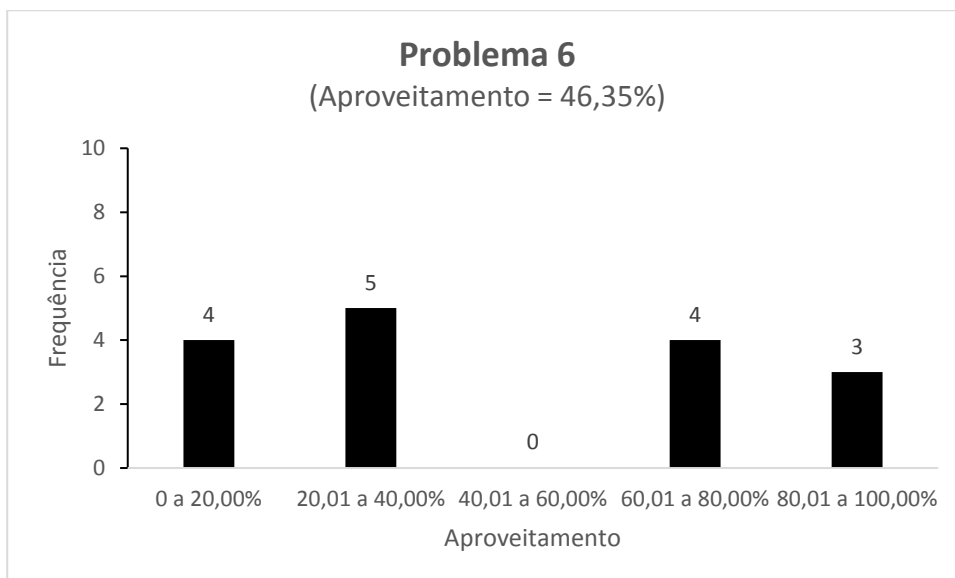
### *Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas*

O Problema 6 é dividido em duas partes, sendo que a primeira aborda o conteúdo de Cinética Química, dividida em três itens, e a segunda parte o conteúdo referente ao Oscilador Harmônico, dividido em dois itens. A primeira parte trata da cinética empírica de determinação da velocidade inicial de uma reação, seguida pelo seu tempo de meia-vida e a energia de ativação. Nessa primeira parte o candidato deve estar atento aos coeficientes estequiométricos da reação, pois os mesmos influenciam diretamente no resultado. Na segunda parte, o candidato deve ser capaz de executar cálculos envolvendo a equação da frequência de um Oscilador Harmônico e, portanto, manipulando e convertendo as unidades necessárias para a obtenção da resposta desejada. O aluno também deve relacionar o conceito de energia dos níveis energéticos vibracionais com os números quânticos correspondentes.

### *Comentários sobre o desempenho dos estudantes*

Os candidatos apresentaram uma pontuação satisfatória indicando um bom conhecimento e domínio dos conceitos abordados em ambas as partes da questão. Nenhum candidato atingiu a pontuação máxima de 60 pontos, o máximo atingido foi 50 pontos. Adicionalmente, nenhum candidato conseguiu acertar o **item 6.1.2**, principalmente por não considerar o coeficiente estequiométrico da reação.

### *Histograma de notas*



## Expectativa de resposta e chave de correção

### 6.1.1. Calcule a velocidade inicial da reação.

A velocidade inicial é:

$$v_0 = (3,6 \times 10^6 \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}) \times (5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1})^2 \times (10^{-4,5} \text{ mol L}^{-1})^2$$

$$v_0 = 9 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**5 pontos, sendo que:**

- Ausência ou erro de unidade desconta 2,5 pontos.

### 6.1.2. Após quanto tempo a concentração do $\text{HSO}_3^-$ atingirá a metade do seu valor inicial?

O tempo de meia-vida para uma reação de segunda ordem com um único reagente é:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k' [\text{HSO}_3^-]_0}$$

Onde  $k'$  é a constante de velocidade na expressão considerando apenas um reagente

$$-\frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dt} = k' [\text{HSO}_3^-]^2$$

Comparando a constante de velocidade para um reagente e a constante de velocidade fornecida na lei de velocidade do enunciado, temos:

$$k' = 2k[\text{H}^+]^2 = 2(3,6 \times 10^6 \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}) \times (10^{-4,5} \text{ mol L}^{-1})^2$$

$$k' = 7,2 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Portanto, o cálculo do  $t_{1/2}$  (tempo que a concentração atinge a metade da inicial) fica:

$$t_{1/2} = \frac{1}{(7,2 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})(5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1})}$$

$$t_{1/2} \cong 2,8 \times 10^5 \text{ s} \quad \text{ou} \quad t_{1/2} \cong 3 \text{ dias}$$

**10 pontos**

- 6.2. Calcule a energia de ativação ( $E_a$ ) com base na lei de velocidade metabólica. Obs: Para a correta análise adimensional da  $E_a$ , é necessário incorporar um fator implícito de  $1 \text{ K}^{-1}$  com base no fato de que a função exponencial e o  $\Delta T$  serão interpretados como números adimensionais.

Convertendo a temperatura em Kelvin e usando a equação de Arrhenius

$$\ln \frac{M_T}{M_{37}} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{310\text{K}} \right)$$

Considerando que a faixa de temperatura  $f(T) = \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{310\text{K}} \right)$  pode ser expandida em uma série de Taylor

considerando que  $T_0=310\text{K}$ . Portanto, a série se transforma em  $f(T) \approx -\frac{\Delta T}{T_0^2}$ , onde  $\Delta T = 310\text{K} - T$ . Desta forma, a

equação de Arrhenius fica:

$$\ln \frac{M_T}{M_{37}} = \frac{E_a}{R} \times \frac{\Delta T}{T_0^2}$$

Na forma exponencial:

$$M_T = M_{37} e^{\frac{E_a \Delta T}{RT_0^2}}$$

$$M_T = M_{37} \left( e^{\frac{E_a}{RT_0^2}} \right)^{\Delta T}$$

Comparando a última equação apresentada acima com a lei de velocidade metabólica apresentada no enunciado e fazendo a equivalência entre elas, temos:

$$e^{\frac{E_a}{RT_0^2}} = 1,1$$

Na forma logarítmica fica:

$$\frac{E_a}{RT_0^2} = \ln 1,1 = 0,0953$$

$$E_a = (1\text{K}^{-1})(8,314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(310\text{K})^2(0,0953)$$

$$E_a = 7,6 \times 10^4 \text{ Jmol}^{-1}$$

**30 pontos, sendo que:**

- Ausência ou erro de unidade desconta 5 pontos.



**6.3.1.** Calcule o número de onda (em  $cm^{-1}$ ) observado,  $\tilde{\nu}_{obs}$ , no espectro de infravermelho desta molécula.

$$\text{Massa Reduzida: } \mu = \frac{m_{Br}m_{Br}}{m_{Br} + m_{Br}} = \frac{m_{Br}^2}{2m_{Br}} = \frac{m_{Br}}{2}$$

$$\tilde{\nu}_{obs} = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\pi(2.998 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1})} \left[ \frac{240 \text{ N.m}^{-1}}{\left( \frac{78.92 \text{ uma}}{2} \right) (1,661 \times 10^{-27} \text{ kg.uma}^{-1})} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\tilde{\nu}_{obs} = 321.24 \text{ cm}^{-1}$$

**10 pontos, sendo que:**

- Ausência ou erro de unidade para o número de onda desconta 5 pontos.

**6.3.2.** Calcule a energia vibracional fundamental (em Joule) para essa molécula, assumindo  $\tilde{\nu}_{obs} = 321 \text{ cm}^{-1}$

$$E_{\nu} = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) hc \tilde{\nu}_{obs}$$

Estado fundamental:  $\nu = 0$

$$E_0 = \left( \frac{1}{2} \right) hc \tilde{\nu}_{obs} = 3.19 \times 10^{-21} \text{ J}$$

**5 pontos, sendo que:**

- Ausência ou erro de unidade desconta 2,5 pontos.

# Problema 7

13% do total

7.1.	7.2.1.	7.2.2.	7.3.1.	7.3.2.	7.4.	Total
2	4	4	1	14	4	29

## *Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas*

O problema 7 da Olimpíada Brasileira de Química 2017 foi elaborada com base nos problemas preparatórios, tendo sido dividida em quatro partes principais. Nos **itens 7.1, 7.2.1, e 7.3.1**, foi abordado o assunto *quiralidade* na ausência de centros estereogênicos, onde o candidato deveria, basicamente, ter capacidade de identificar se um dado composto orgânico possuía algum elemento de simetria ou não. Para estas questões, foram selecionadas moléculas pertencentes às classes dos ciclofanos, das fosfinas e dos alenos. No **item 7.2.2** foi investigada a capacidade do candidato de formar um *par frustrado de Lewis* a partir de uma fosfina e um composto organoboro, e aplicar o mesmo em uma reação de redução. O **item 7.3.1** tinha como ponto de partida um aleno, o qual sofria uma ciclização intramolecular mediada por base para formação de um enolato, que era então decomposto por meio de tratamento com ácido. Ainda neste item, foram abordados os aspectos estereoquímicos destas reações, especialmente em função das geometrias dos grupos funcionais reativos, além das relações estereoisoméricas entre os produtos e intermediários sintéticos da rota proposta. Por fim, o **item 7.4** aborda o conteúdo de reações pericíclicas, mais especificamente reações 1,3-dipolares entre uma espécie dipolar formada a partir de uma abertura de epóxido e um hidrocarboneto biciclo. Ainda neste item, foi abordada a questão *exo* e *endo* das reações de cicloadição.

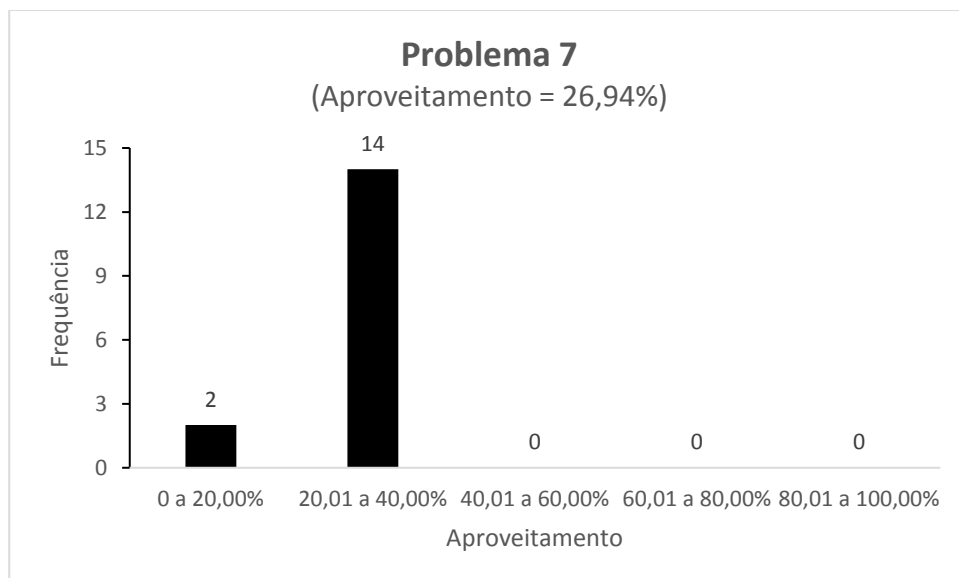
## *Comentários sobre o desempenho dos estudantes*

De modo geral, os candidatos se mostraram aptos a reconhecer situações em que moléculas orgânicas ausentes de centros estereogênicos seriam quirais ou aquirais. Dessa forma, nos **itens 7.1, 7.2.1 e 7.3.1** foram os que apresentaram maiores índices de acerto. Outro tópico que resultou em bom rendimento por parte dos alunos foi a questão abordando par frustrado de Lewis, onde os candidatos, em geral foram capazes de montar o referido par iônico e aplicar o mesmo em uma reação orgânica específica. Em geral, notou-se que houveram erros ocasionados principalmente por falta de atenção, incluindo aspectos estruturais do par iônico e desproteção do enolato (substrato). Os **itens 7.3.2 e 7.4** estão associadas aos piores desempenhos dos alunos, estando estas em branco em muitas das provas, ou com respostas incoerentes. Alguns pontos que podem estar associados ao baixo desempenho dos candidatos nestes itens incluem falta de leitura mais atenciosa dos enunciados, pouca experiência por parte dos alunos na resolução de problemas um pouco mais elaborados, ou mesmo o tempo hábil para realização da prova.

## *Referências*

- Wang, H.; Fröhlich, R.; Kehr, G.; Erker, G. *Chem. Comm.*, **2008**, 5966-5968
- Warrener et al. *Chem. Comm.*, **1997**, 1023-1024

***Histograma de notas***



*Expectativa de resposta e chave de correção*

7.1. Classifique os compostos A e B em quirais ou aquirais.

Composto A:  Quiral                       Aquiral      **1 ponto**

Composto B:  Quiral                       Aquiral      **1 ponto**

7.2.1. Das fosfinas C-F, indique quais são quirais e quais são aquirais.

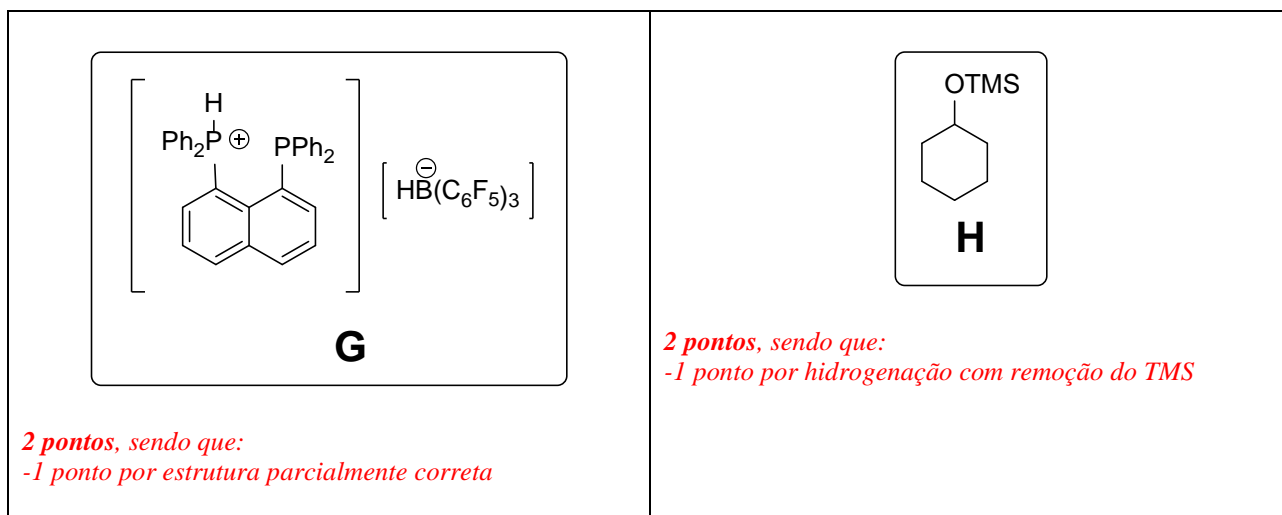
Composto C:  Quiral                       Aquiral      **1 ponto**

Composto D:  Quiral                       Aquiral      **1 ponto**

Composto E:  Quiral                       Aquiral      **1 ponto**

Composto F:  Quiral                       Aquiral      **1 ponto**

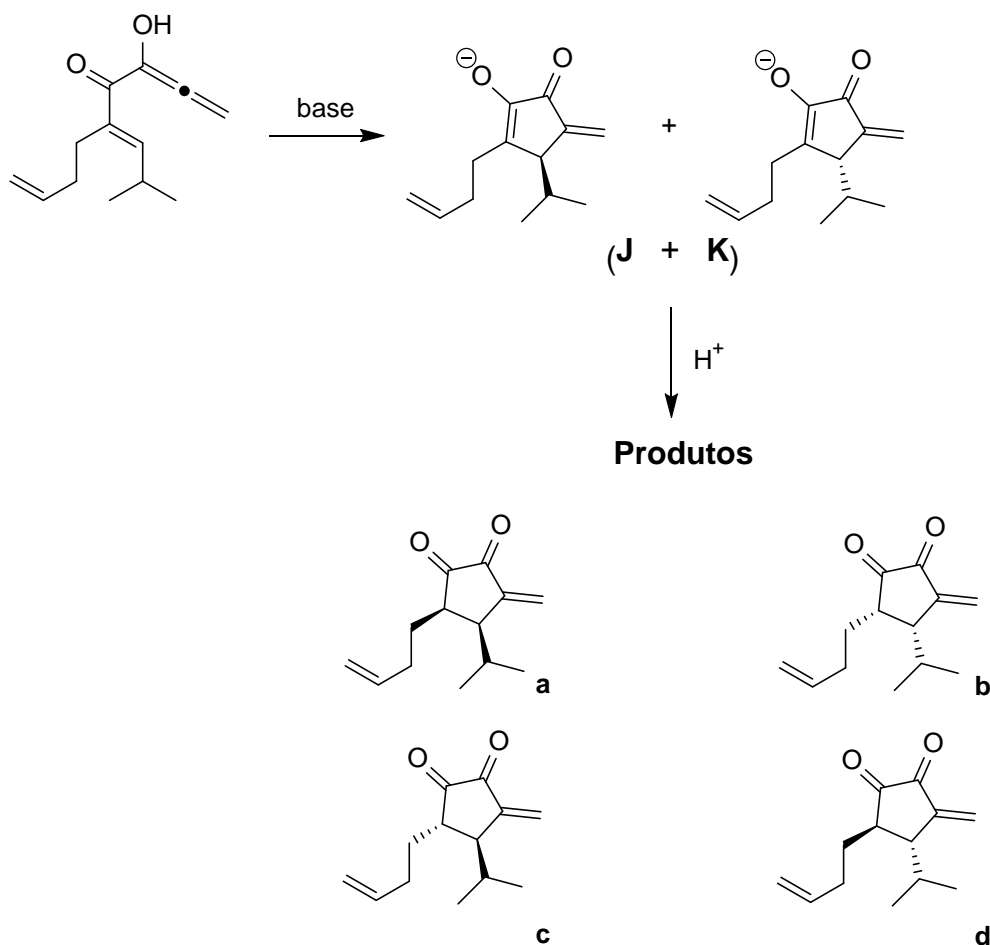
7.2.2. Mostre as estruturas do par iônico G e do produto H da reação com o enolsilano.



7.3.1. O aleno I é quiral?

Sim                       Não      **1 ponto**

7.3.2. Dê as estruturas de **J** e **K**. Ainda, forneça as estruturas de todos os produtos formados ao final desta reação, indicando as relações estereoisoméricas entre eles.



**a e b:** enantiômeros;  
**c e d:** enantiômeros;  
**a e c:** diastereoisômeros;  
**a e d:** diastereoisômeros;  
**b e c:** diastereoisômeros;  
**b e d:** diastereoisômeros.

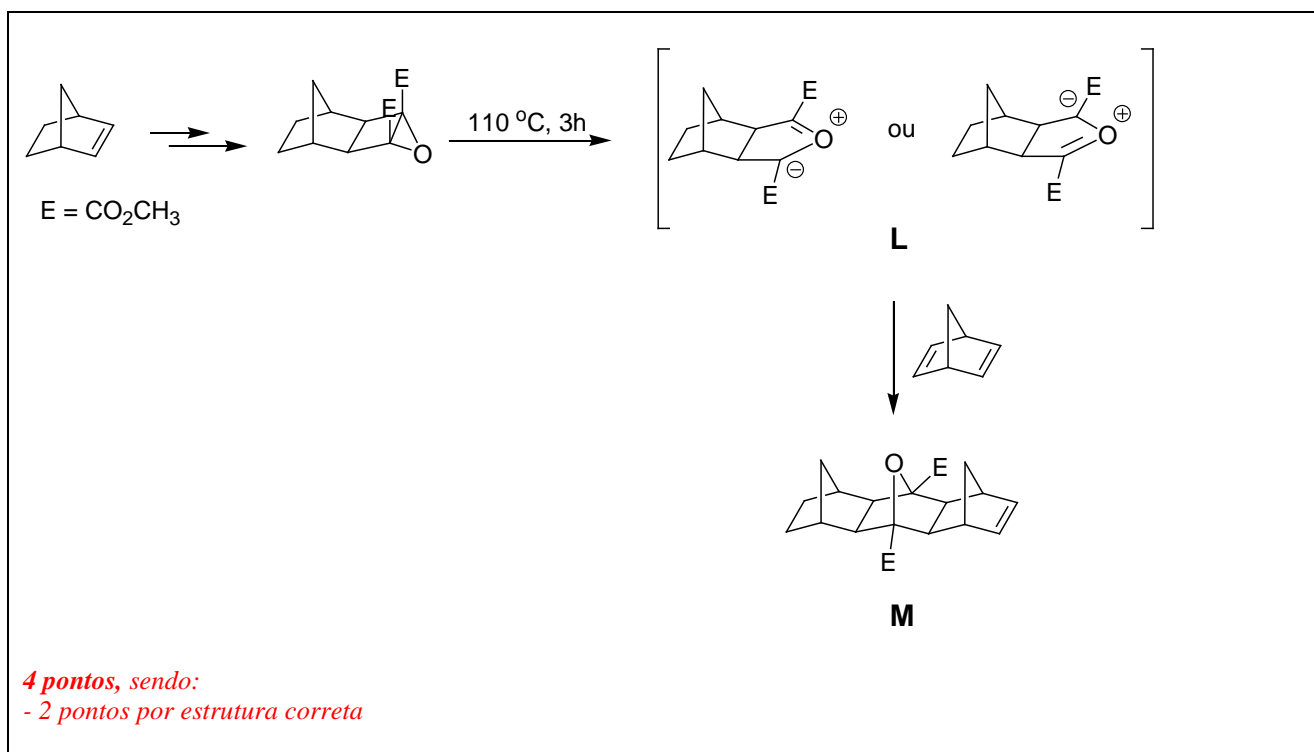
**14 pontos, dos quais:**

- Estruturas **J** e **K** – 2 pontos por estrutura correta; – 1 ponto se protonar o enolato (total = 4 pontos)

- Estruturas **a**, **b**, **c** e **d** – 1 ponto por estrutura (total = 4 pontos)

- Relação das estruturas – 1 ponto por relação correta (total = 6 pontos)

7.4. Dê as estruturas dos compostos **L** e **M**. Observação: todas as fusões de ciclos no composto **M** são do tipo *exo*.



# Problema 8

17% do total

8.1.	8.2.	8.3.	8.4.	8.5.	Total
15	13	2	6	15	51

## *Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas*

O problema 8 aborda as etapas da síntese da molécula do Lípitor, um fármaco mundialmente conhecido para controle do colesterol. Seguindo a linha dos problemas preparatórios, esta questão possuía etapas de cicloadição [3+2] e de condensação de aminas a compostos carbonílicos, além de reações básicas de condensação de espécies carboniladas, oxidação, redução e uso de grupos protetores. Adicionalmente, esperava-se que o candidato possuísse noções de reações orgânicas e um conhecimento básico de estereoquímica e espectroscopia (IV, RMN) de moléculas orgânicas. O problema foi desenvolvido a partir de uma síntese não-linear e com várias dicas a respeito das reações e dos produtos formados de maneira que permitisse ao aluno prosseguir no problema mesmo não acertando completamente a etapa anterior.

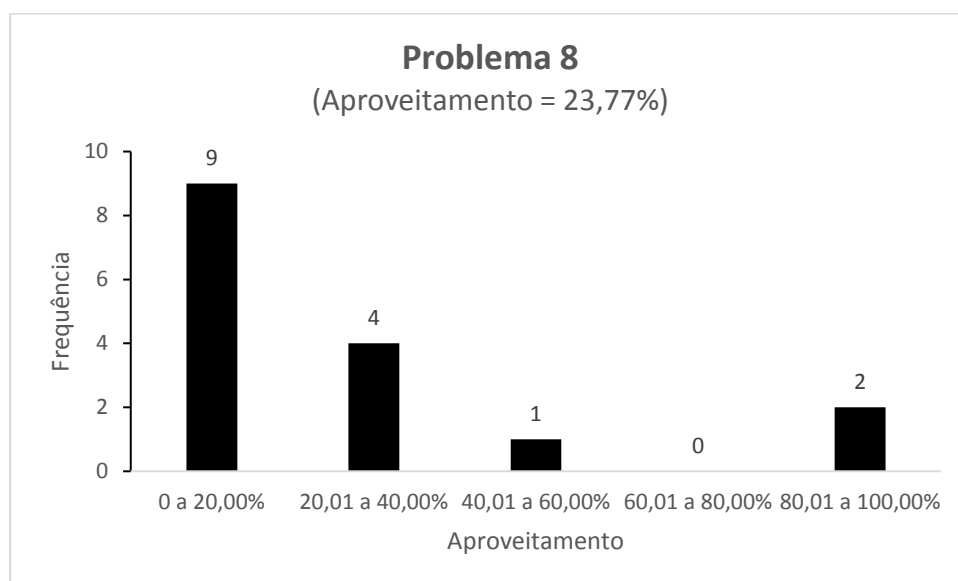
## *Comentários sobre o desempenho dos estudantes*

De maneira geral, por ser a síntese orgânica uma área de grande dificuldade para os alunos, o desempenho neste problema foi dentro do esperado. Muitas provas foram entregues em branco o que confirma essa dificuldade geral com o tema. A prova continha muitas dicas de espectroscopia e da maneira como as reações deveriam proceder, o que deveria facilitar a sua resolução. Porém em muitas provas, foi observada uma falta de atenção às dicas contidas e erros sistemáticos foram cometidos. Alguns candidatos tiveram rendimentos excelentes neste problema, o que confirma que uma leitura cautelosa do problema, ajudaria a melhorar o desempenho geral. Como a maioria das etapas continha dicas próprias que levariam ao acerto total da questão mesmo tendo errado o item anterior, foi retirada uma pequena pontuação durante a correção, por pequenos erros estruturais nos produtos.

## *Referências*

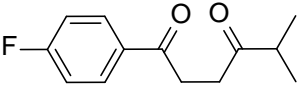
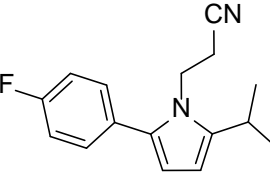
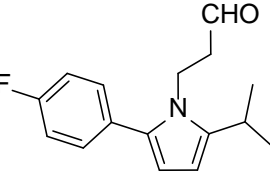
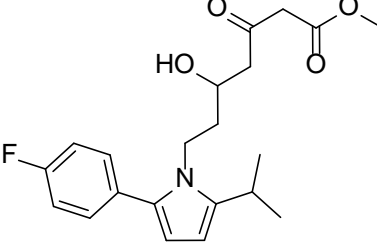
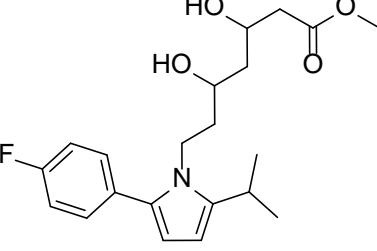
- Roth, B. D. *Prog. Med. Chem.* **2002**, *40*, 1-22

## *Histograma de notas*

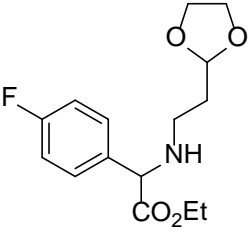
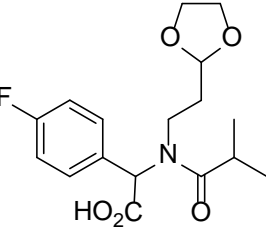


**Expectativa de resposta e chave de correção**

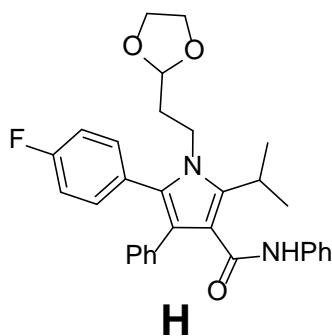
**8.1. Forneça a estrutura dos compostos A-E.**

 <p style="text-align: center;"><b>A</b></p> <p><i>3 pontos, descontando:</i> - 1 ponto por condensação aldólica - 1 ponto por pequenos erros estruturais</p>	 <p style="text-align: center;"><b>B</b></p> <p><i>3 pontos, descontando:</i> - 1 ponto por condensação em uma carbonila - 1 ponto por não formar o heterociclo aromático - 1 ponto por pequenos erros estruturais</p>	 <p style="text-align: center;"><b>C</b></p> <p><i>3 pontos, descontando:</i> - 1 ponto por redução ao álcool - 1 ponto por pequenos erros estruturais</p>
 <p style="text-align: center;"><b>D</b></p> <p><i>3 pontos, descontando:</i> - 2 pontos por adição do enolato termodinâmico - 1 ponto por pequenos erros estruturais</p>	 <p style="text-align: center;"><b>E</b></p> <p><i>3 pontos, descontando:</i> - 2 pontos por redução do éster - 1 ponto por pequenos erros estruturais</p>	

**8.2. Forneça a estrutura dos compostos F-I.**

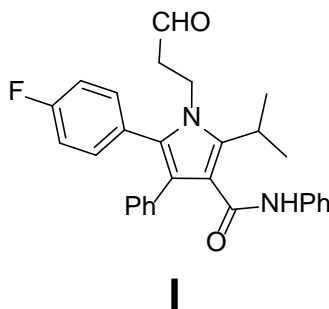
 <p style="text-align: center;"><b>F</b></p> <p><i>3 pontos, descontando:</i> - 1 pontos por adição ao éster - 1 pontos por remoção do acetal - 1 ponto por pequenos erros estruturais</p>	 <p style="text-align: center;"><b>G</b></p> <p><i>4 pontos, descontando:</i> - 1 pontos por não formação da amida - 1 pontos por não hidrolisar o éster - 1 pontos por remoção do acetal - 1 ponto por pequenos erros estruturais</p>
---	--





**4 pontos, descontando:**

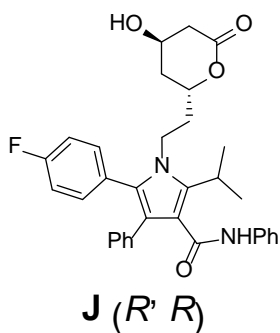
- 1 pontos por manter o ácido carboxílico e/ou cetona
- 1 pontos por não formação do heterociclo aromático
- 1 pontos por remoção do acetal
- 1 ponto por pequenos erros estruturais



**2 pontos, descontando:**

- 1 ponto por pequenos erros estruturais

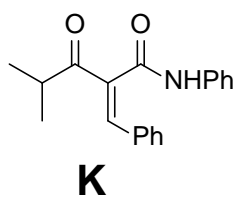
**8.3. Desenhe** o produto **J** com a estereoquímica correta (*R,R*).



**2 pontos, descontando:**

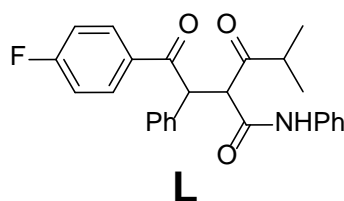
- 1 ponto por estereocentro incorreto

**8.4. Forneça** a estrutura dos compostos **K** e **L**.



**3 pontos, descontando:**

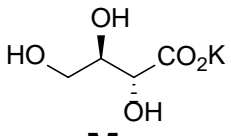
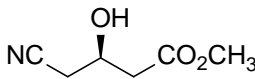
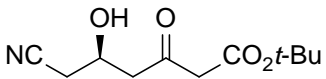
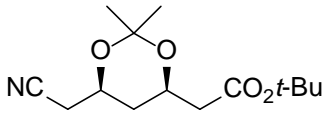
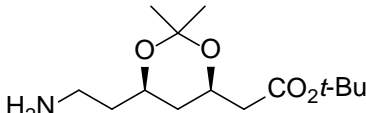
- 1 ponto por adição do enolato cinético
- 1 ponto por não formação do composto  $\alpha,\beta$ -insaturado
- 1 ponto por pequenos erros estruturais



**3 pontos, descontando:**

- 1 ponto por condensação aldólica
- 1 ponto por pequenos erros estruturais

8.5. Forneça a estrutura dos compostos M-Q, com a estereoquímica adequada.

 <p style="text-align: center;"><b>M</b></p> <p><i>3 pontos, descontando:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 ponto por estereoquímica incorreta</li> <li>- 1 ponto por protonação do ácido carboxílico</li> <li>- 1 ponto por pequenos erros estruturais</li> </ul>	 <p style="text-align: center;"><b>N</b></p> <p><i>3 pontos, descontando:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 ponto por estereoquímica incorreta</li> <li>- 1 ponto por CN no carbono secundário</li> <li>- 1 ponto por pequenos erros estruturais</li> </ul>	 <p style="text-align: center;"><b>O</b></p> <p><i>3 pontos, descontando:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 ponto por estereoquímica incorreta</li> <li>- 1 ponto por formação do álcool terciário (na adição ao éster)</li> <li>- 1 ponto por pequenos erros estruturais</li> </ul>
 <p style="text-align: center;"><b>P</b></p> <p><i>3 pontos, descontando:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 ponto por estereoquímica incorreta</li> <li>- 1 ponto por não proteção do diol</li> <li>- 1 ponto por pequenos erros estruturais</li> </ul>	 <p style="text-align: center;"><b>Q</b></p> <p><i>3 pontos, descontando:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 ponto por redução do éster</li> <li>- 1 ponto por desproteção do diol</li> <li>- 1 ponto por pequenos erros estruturais</li> </ul>	