

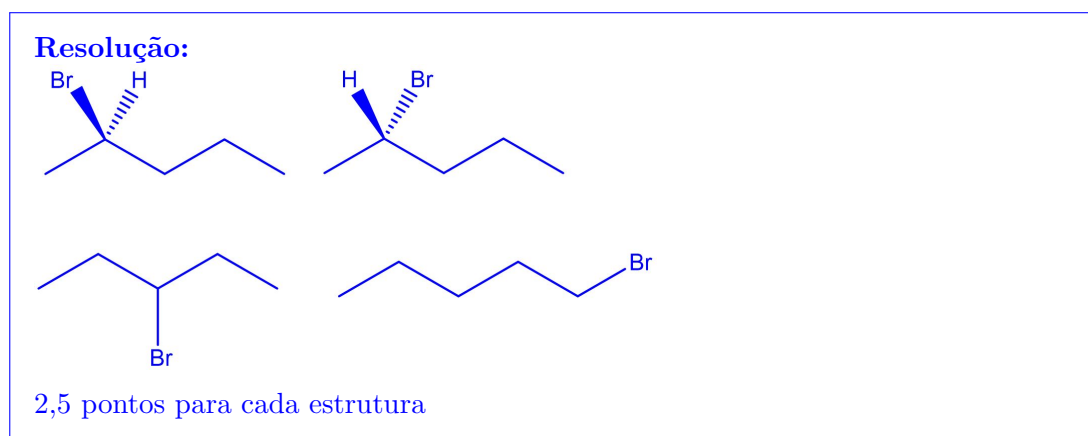
**PROGRAMA NACIONAL  
OLIMPÍADAS DE QUÍMICA**

# CADERNO DE RESPOSTAS

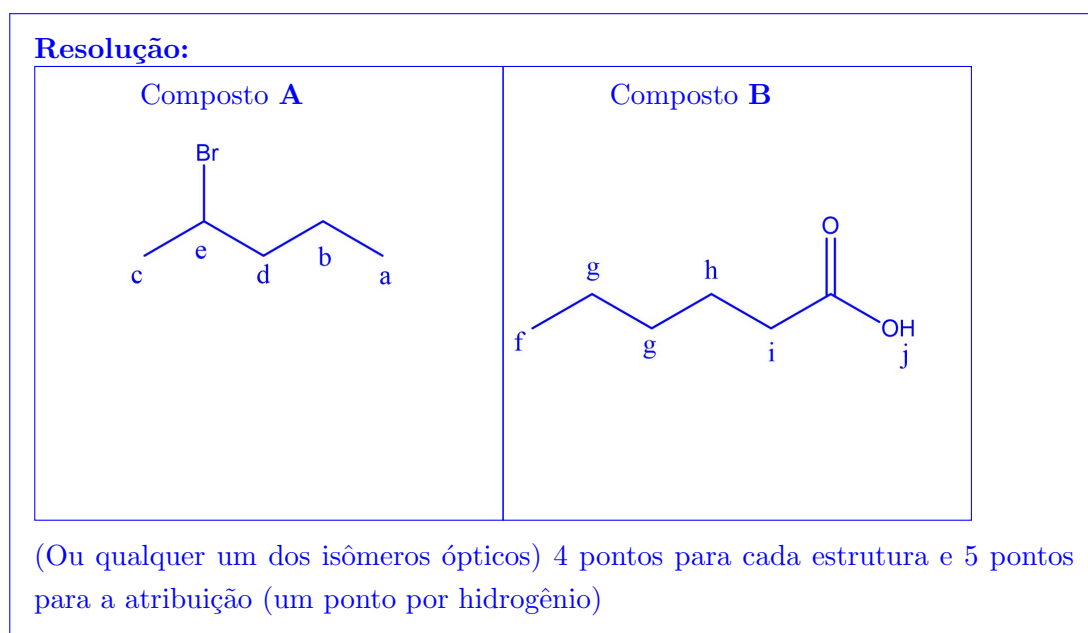
|         |  |
|---------|--|
| Nome:   |  |
| e-mail: |  |
| Sigilo: |  |

**Problema 1:****100 pontos**

1.1. (10 Pontos)



1.2. (18 Pontos)



1.3. (5 Pontos)

Composto C:

**Resolução:**  $C_8H_{16}O_2$ 

Composto D:

**Resolução:**  $C_{11}H_{22}O_2$

## 1.4. (16 Pontos)

**Resolução:**

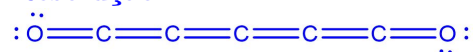
$$\frac{116x}{1000} + \frac{144y}{1000} + \frac{186z}{1000} = 0,237$$

$$\frac{116x}{1000} + \frac{288y}{1000} + \frac{372z}{1000} = 0,406$$

$$\frac{348x}{1000} + \frac{288y}{1000} + \frac{558z}{1000} = 0,619$$

Produto B: 58,6 %, Produto C: 63,9 % e Produto D: 41,4 %

## 1.5. (6 Pontos)

**Resolução:**

## 1.6. (10 Pontos)

**Resolução:**

(serão aceitas moléculas não cíclicas com 11 pares de elétron, desde que respeitem as regras de Lewis)

## 1.7. (25 Pontos)

**Resolução:** A reação 1 é a única que entra em equilíbrio (visto que a 2 possui energia livre muito negativa) A constante de equilíbrio da reação 1 é:  $K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$ ,  $T = 500 \text{ K}$ ,  $\Delta G^\circ = -12,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\log K = 21$

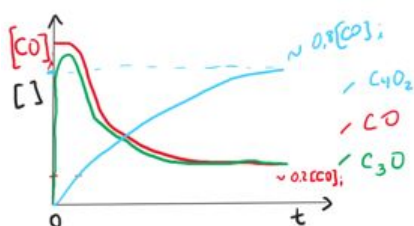
Se  $K = 21$ , no final da reação existirá em equilíbrio:

$$[\text{C}_4\text{O}_2]_{\text{eq}} \sim 0,8[\text{CO}]_i$$

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} \sim 0,2[\text{CO}]_i$$

$$[\text{C}_3\text{O}]_{\text{eq}} \sim 0,2[\text{CO}]_i$$

Logo o gráfico deverá ser:



Pontuação: 5 pontos por K, 5 pontos pelas concentrações no equilíbrio e 15 pontos pelo gráfico

Gráfico:

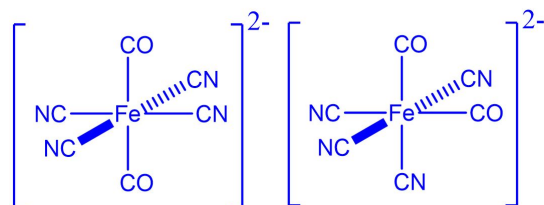
Descontos: 5 pontos por começar o decaimento do CO e formação do  $C_4O_2$  no  $t = 0$

5 pontos por terminar CO e  $C_3O$  no 0 e  $C_4O_2$  no 100%

5 pontos por não formar  $C_3O$  (ou iniciar  $C_3O$  no 100%)

1.8. (10 Pontos)

**Resolução:**



Mais provável pois reduz repulsão entre as cargas dos ânions cianeto

3 pontos para cada estrutura e 4 pontos por acertar a mais provável

**Problema 2:****100 pontos**

2.1. (30 Pontos)

**Resolução: Gráfico 1**

Equação da reta:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{max}[S]_0} + \frac{1}{v_{max}}$$

Logo

$$\frac{1}{v_{max}} = 1,708$$

$$v_{max} = 0,585 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{K_M}{v_{max}} = 0,753$$

$$K_M = 0,441 \text{ mol L}^{-1}$$

**Gráfico 2**

Equação da reta:

$$\frac{[S]_0}{v} = \frac{[S]_0}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}}$$

Logo

$$\frac{1}{v_{max}} = 1,460$$

$$v_{max} = 0,685 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{K_M}{v_{max}} = 0,850$$

$$K_M = 0,582 \text{ mol L}^{-1}$$

**Gráfico 3**

Equação da reta:

$$v = -\frac{K_M v}{[S]_0} + v_{max}$$

Logo

$$v_{max} = 0,626 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$K_M = 0,490 \text{ mol L}^{-1}$$

## 2.2. (8 Pontos)

**Resolução:**

$$v_{max} = k_2[E]_0$$

$$0,585 = k_2 \times 0,25$$

$$k_2 = 2,74 \text{ min}^{-1}$$

Logo, em 100 minutos 274 moléculas de substrato devem ser convertidas em produto.

## 2.3. (4 Pontos)

- Gráfico 1
- Gráfico 2
- Gráfico 3**

**Resolução:** No gráfico 3 a variável da abcissa ( $v/[S]_0$ ) contém a variável dependente  $v$ . Portanto, não é possível que a variável seja medida sem erros.

## 2.4. (40 Pontos)

**Resolução:** Aplicando a aproximação do estado estacionário para o intermediário formado temos

$$\frac{d[EXY]}{dt} = k_1[E][A][B] - k_2[EXY] - k_3[EXY] + k_4[E][C][D] = 0$$

$$k_1[E][A][B] + k_4[E][C][D] = k_2[EXY] + k_3[EXY]$$

$$[E] = \frac{k_2 + k_3}{k_1[A][B] + k_4[C][D]} [EXY]$$

Aplicando o balanço de massa

$$[E]_0 = [E] + [EXY]$$

$$[E]_0 = \frac{k_2 + k_3}{k_1[A][B] + k_4[C][D]} [EXY] + [EXY]$$

$$[E]_0 = \left( \frac{k_2 + k_3}{k_1[A][B] + k_4[C][D]} + 1 \right) [EXY]$$

$$[E]_0 = \frac{k_2 + k_3 + k_1[A][B] + k_4[C][D]}{k_1[A][B] + k_4[C][D]} [EXY]$$

$$[EXY] = \frac{k_1[A][B] + k_4[C][D]}{k_2 + k_3 + k_1[A][B] + k_4[C][D]} [E]_0$$

Como em  $t = 0$  as concentrações dos produtos são iguais a zero, temos

$$[EXY] = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + k_3 + k_1[A][B]}[E]_0$$

A lei de velocidade de consumo dos reagentes é dada por

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[E][A][B] - k_2[EXY] \\ -\frac{d[A]}{dt} &= k_1([E]_0 - [EXY])[A][B] - k_2[EXY] \\ -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[E]_0[A][B] - k_1[EXY][A][B] - k_2[EXY] \\ -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[E]_0[A][B] - (k_1[A][B] + k_2)[EXY] \\ -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[E]_0[A][B] - (k_1[A][B] + k_2) \frac{k_1[A][B]}{k_2 + k_3 + k_1[A][B]}[E]_0 \\ -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[E]_0[A][B] \left( 1 - \frac{k_1[A][B] + k_2}{k_2 + k_3 + k_1[A][B]} \right) \\ -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[E]_0[A][B] \left( \frac{k_2 + k_3 + k_1[A][B] - k_1[A][B] - k_2}{k_2 + k_3 + k_1[A][B]} \right) \\ -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[E]_0[A][B] \left( \frac{k_3}{k_2 + k_3 + k_1[A][B]} \right) \\ -\frac{d[A]}{dt} &= \frac{k_3[E]_0}{1 + \frac{k_2 + k_3}{k_1[A][B]}} \end{aligned}$$

Logo

$$v_d = k_3[E]_0$$

e

$$K_{AB} = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

2.5. (8 Pontos)

**Resolução:**

$$\begin{aligned} \frac{v_d}{2} &= \frac{v_d}{1 + K_{AB}/([A][B])} \\ 1 + K_{AB}/([A][B]) &= 2 \\ K_{AB}/([A][B]) &= 1 \\ K_{AB} &= [A][B] \end{aligned}$$

2.6. (10 Pontos)

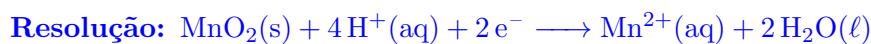
**Resolução:**

$$K_{eq} = \frac{v_d K_{CD}}{v_r K_{AB}}$$



**Problema 3:****100 pontos**

3.1. (12 Pontos)



5 pontos: 1 ponto descontado para cada ausência de fase de agregação ou outro erro.

$$E^0 = \frac{1 \times (+0,950) + 1 \times (+0,1510)}{2} = +1,230 \text{ V}$$

3 pontos: qualquer erro retira todos os pontos.

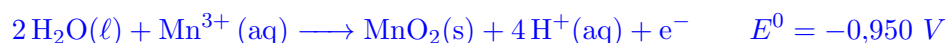
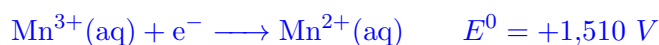


3 pontos: 1 ponto descontado para cada ausência de fase de agregação ou outro erro.

$$E^0 = 1,510 \text{ V}$$

1 ponto: qualquer erro retira o ponto.

3.2. (12 Pontos)

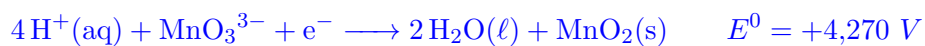
**Resolução:**

12 pontos: 1 ponto descontado para cada ausência de fase de agregação ou outro erro.

3.3. (4 Pontos)

- favorece e favorece, respectivamente.
- favorece e desfavorece, respectivamente.
- desfavorece e favorece, respectivamente.
- desfavorece e desfavorece, respectivamente.**

## 3.4. (12 Pontos)

**Resolução:** Desproporcionamento:

12 pontos: 1 ponto descontado para cada ausência de fase de agregação ou outro erro.

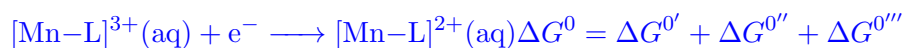
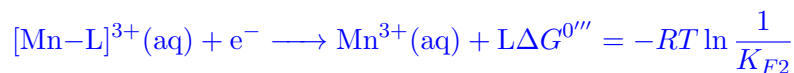
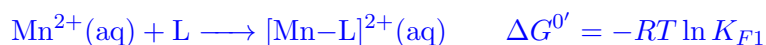
## 3.5. (6 Pontos)

**Resolução:** Observando o diagrama de Latimer, o potencial de redução à direita do  $\text{Mn}_3^+$  não pode ser maior do que aquele à esquerda, logo o potencial padrão da semi-reação mostrada deve ser no máximo +0,950 V.



6 pontos (só há uma possibilidade de resposta).

## 3.6. (20 Pontos)

**Resolução:**

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -nF(+1,510 \text{ V}) - RT \ln K_{F1} - RT \ln \frac{1}{K_{F2}}$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -nF(+1,510 \text{ V}) - RT \ln K_{F1} + RT \ln K_{F2}$$

Se  $K_{F1} = K_{F2}$  então:  $\Delta G^0 = \Delta G^{0'}$

implicando que  $E^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = E^0([\text{Mn-L}]^{3+}/[\text{Mn-L}]^{2+})$ .

20 pontos: É necessário deixar claro o cancelamento dos termos que possuem as

constantes de formação; É necessário expressar as quatro equações químicas.

## 3.7. (20 Pontos)

**Resolução:** A partir da soma das energias livres de Gibbs, temos:

$$\begin{aligned}
 -nF(+0,600 \text{ V}) &= -nF(+1,275 \text{ V}) - RT \ln K_1 + RT \ln K_2 \\
 nF(1,275 - 0,600 \text{ V}) &= RT \ln K_2/K_1 \\
 \frac{K_2}{K_1} &= e^{\frac{nF(0,675)}{RT}} \\
 K_2 &= K_1 \times e^{\frac{96485 \times (0,675)}{8,314} \times 298}
 \end{aligned}$$

usando  $k_1 = 6,2 \times 10^{13}$ , temos  $k_2 = 1,6 \times 10^{25}$

20 pontos: aproximações serão avaliadas; é necessário que os cálculos estejam satisfatoriamente indicados.

## 3.8. (14 Pontos)

**Resolução:** Para o eletrodo de zinco, temos:



Mas nas condições do experimento

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + E_{([\text{Mn-L}]^{3+}(\text{aq})/[\text{Mn-L}]^{2+})}^0 &= 1,660 \text{ V} \\
 E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + 0,600 \text{ V} &= +1,660 \text{ V} \\
 E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 &= +1,060 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Utilizando a equação de Nernst para o eletrodo de zinco:

$$\begin{aligned}
 -1,06 \text{ V} &= -0,76 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \right) \\
 -0,30 &= \frac{0,059}{2} \log[\text{Zn}^{2+}] \\
 \log[\text{Zn}^{2+}] &= \frac{-0,30 \times 2}{0,059}
 \end{aligned}$$

Resolvendo temos,  $[\text{Zn}^{2+}] = 6,8 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$

14 pontos: aproximações serão avaliadas; é necessário que os cálculos estejam satisfatoriamente indicados.

**Problema 4:****100 pontos**

4.1. (10 Pontos)

**Resolução:** N<sup>o</sup> de centros de quiralidade: 4N<sup>o</sup> de centros de estereoisômeros: 16

4.2. (5 Pontos)

- Cetona**
- Carbamato
- Lactona
- Éter
- Grupo aromático

4.3. (5 Pontos)

- Nucleófilo
- Base**
- Ácido de Lewis
- Eletrófilo
- Grupo de saída

4.4. (5 Pontos)

- ii.* KMnO<sub>4</sub>, calor; *iii.* KBr, DMF
- ii.* NaBH<sub>4</sub>; *iii.* KBr, DMF
- ii.* NaBH<sub>4</sub>, EtOH; *iii.* PBr<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**
- ii.* Pd/C, H<sub>2</sub>; *iii.* Br<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>
- ii.* NaBH<sub>3</sub>CN, THF; *iii.* NBS, CCl<sub>4</sub>

4.5. (5 Pontos)

**Resolução:** Configuração absoluta de 5: S

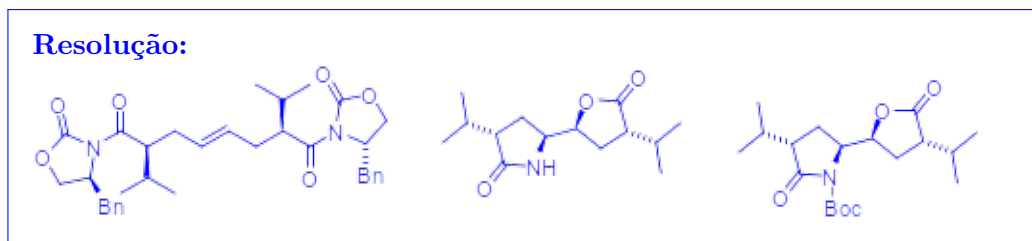
4.6. (5 Pontos)

- vi.* LAH, THF; *xii.* DMSO, ClCOCOCl, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**
- vi.* NaBH<sub>4</sub>, EtOH; *xii.* PCC, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>
- vi.* Pd/C, EtOH; *xii.* H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, acetona
- vi.* NaBH<sub>3</sub>CN, THF ; *xii.* H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, acetona



4.11.

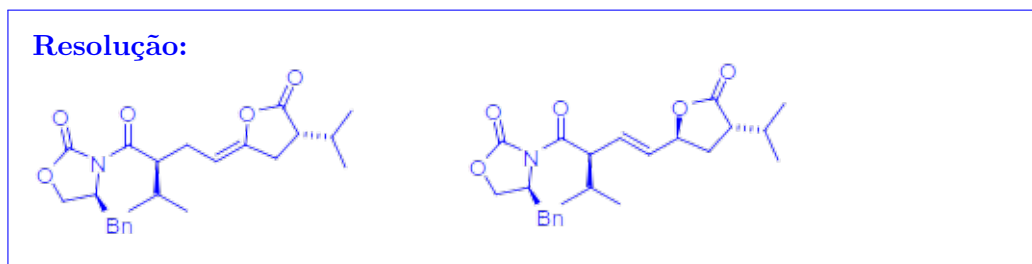
a) (15 Pontos)



b) (5 Pontos)

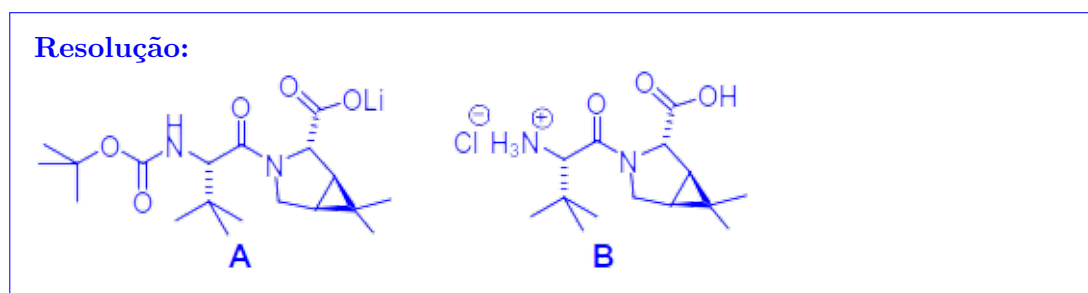
 *iv.* LiBr *iv.* Br<sub>2</sub> *iv.* NBS *iv.* CH<sub>3</sub>Br *iv.* HOBr

c) (10 Pontos)

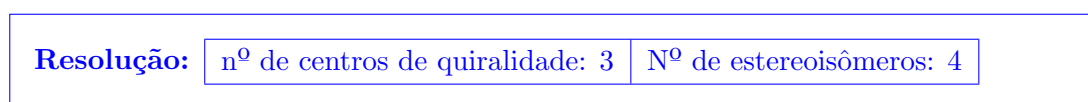


**Problema 5:****100 pontos**

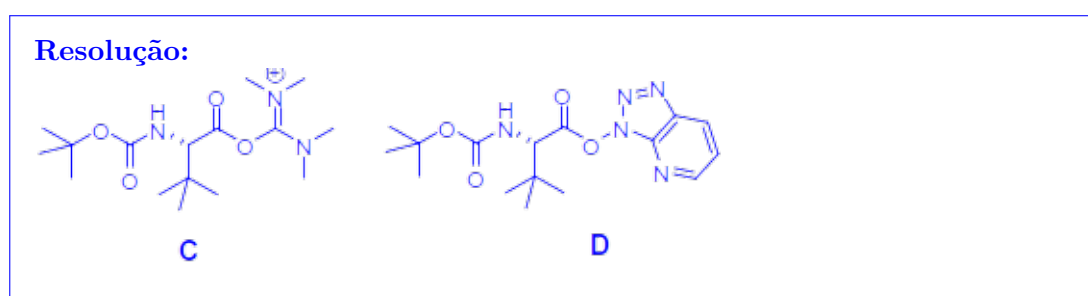
5.1. (10 Pontos)



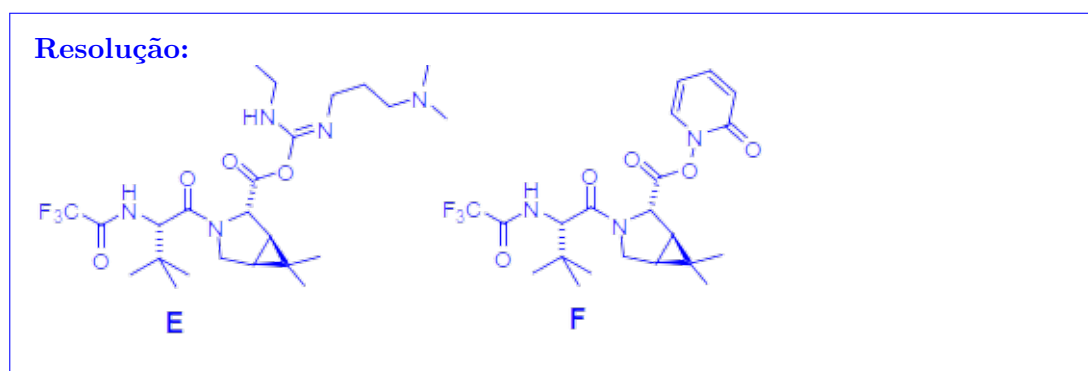
5.2. (10 Pontos)



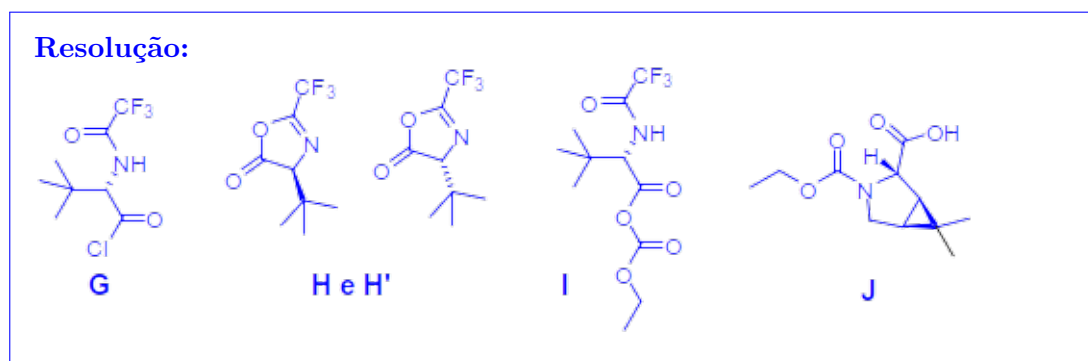
5.3. (10 Pontos)



5.4. (20 Pontos)



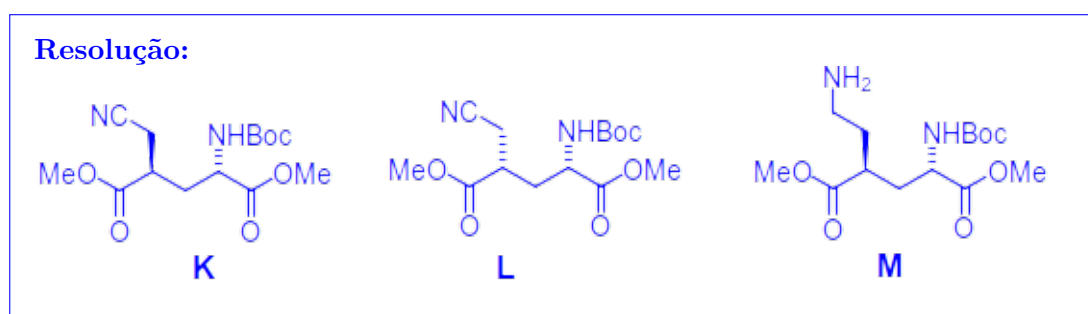
5.5. (25 Pontos)



5.6. (5 Pontos)

- i.* DMF, TEA
- i.* THF, *N*-metilmorfolina
- i.* **THF, NH<sub>3</sub>**
- i.* THF, DIPEA
- i.* AcOEt, *N*-metilmorfolina

5.7. (10 Pontos)



5.8. (5 Pontos)

- iv.* **NH<sub>3</sub>, MeOH; v.** **HCl, isopropanol**
- iv.* NH<sub>3</sub>, MeOH; *v.* LiOH, H<sub>2</sub>O
- iv.* NaCN, NaBH<sub>4</sub>; *v.* CF<sub>3</sub>COOH, THF
- iv.* NaNH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O; *v.* HCl, isopropanol
- iv.* HCl, isopropanol; *v.* NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O

5.9. (5 Pontos)

- LaCl<sub>3</sub>
- MgBr<sub>2</sub>
- InCl<sub>3</sub>

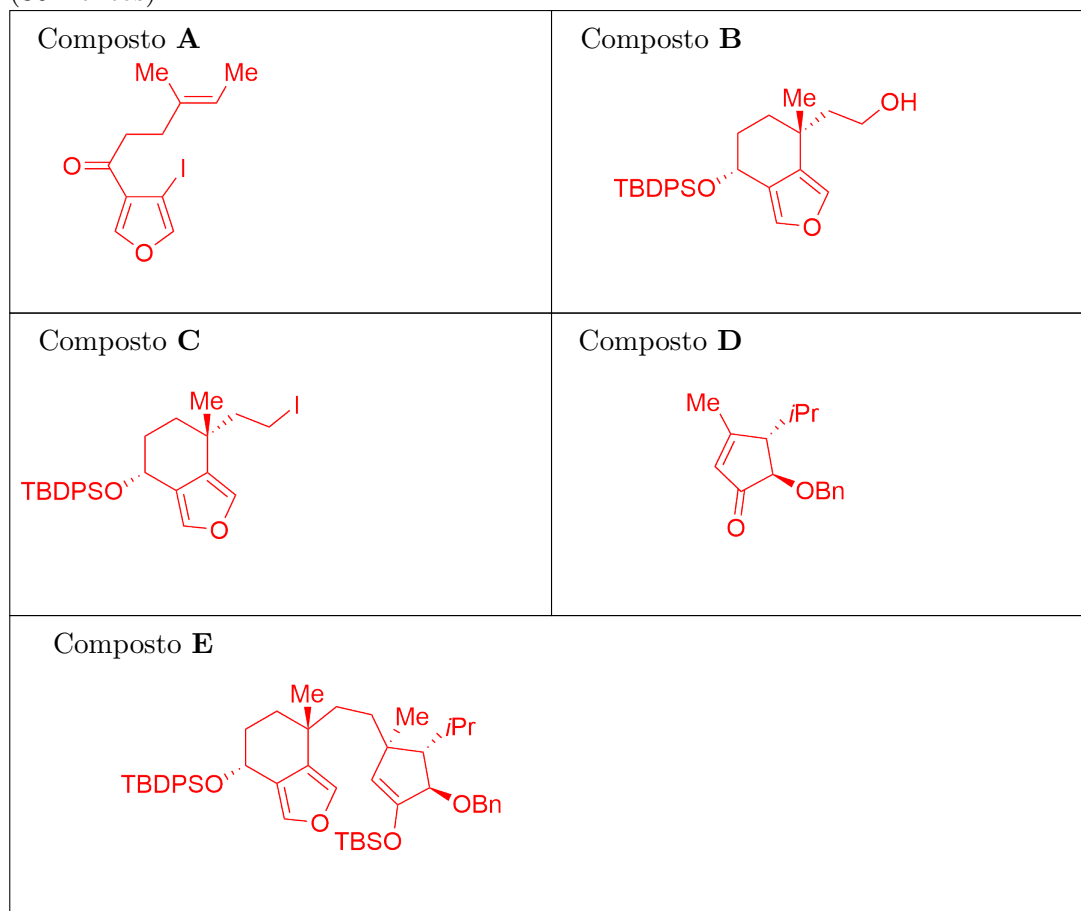


$\text{CHCl}_3$

$\text{AlCl}_3$

**Problema 6:****100 pontos**

6.1. (30 Pontos)



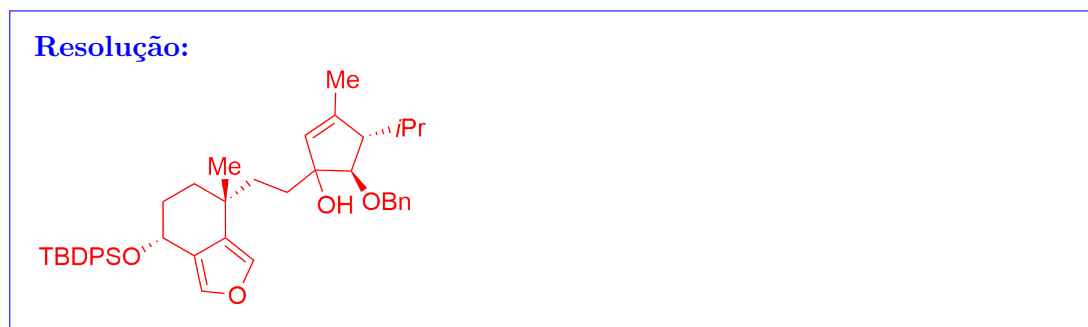
6.2. (5 Pontos)

- A periodinana de Dess-Martin age como agente redutor
- A regioquímica da adição de 9-BBN à dupla é markovnikov
- (+)-DIPCl age como um agente redutor quiral**
- O composto **A** é obtido na forma de uma mistura racêmica
- Na etapa catalisada por paládio, **não** há formação de uma nova ligação carbono-carbono

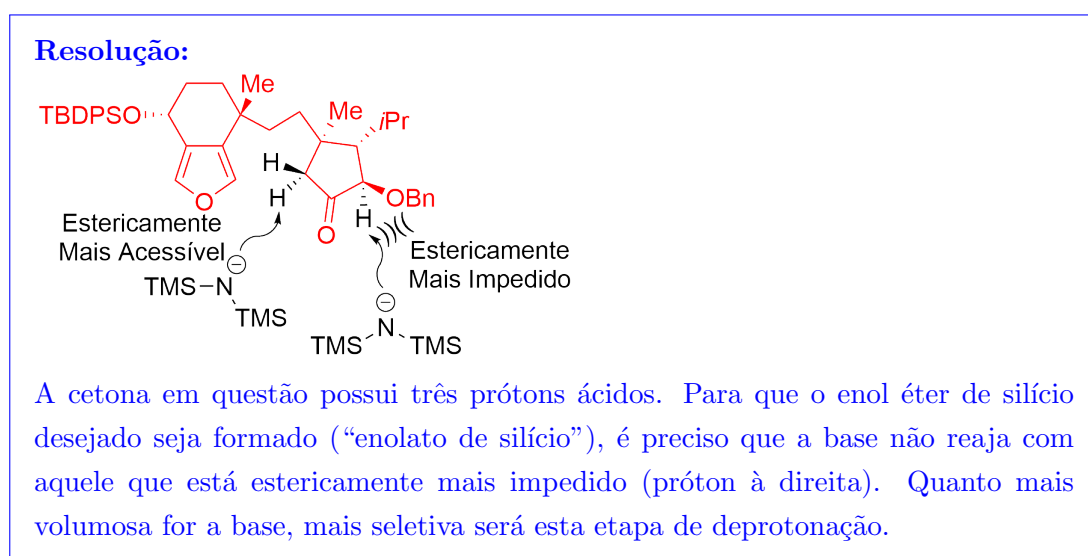
6.3. (10 Pontos)

**Resolução:** A adição de sais de cobre tem como função realizar uma transmetalização (de organolítio para organocobre). Este intermediário reacional tem uma tendência a realizar adições 1,4 em carbonilas  $\alpha, \beta$ -insaturadas. Isto evita as adições 1,2 típicas de reagentes organolítio ou organomagnésio.

6.4. (6 Pontos)



6.5. (10 Pontos)



6.6. (5 Pontos)

- Na primeira etapa desta sequência reacional temos uma adição 1,2 à carbonila de um organolítio.
- Na etapa catalisada por paládio ocorre a formação de um centro quaternário.
- A etapa catalisada por paládio é enantiosseletiva.**
- Na conversão de **B** em **C** ocorre a formação de óxido de trifenilfosfina como subproduto.
- Na etapa eletroquímica,  $\text{LiClO}_4$  age como eletrólito.

## 6.7. (14 Pontos)

**Resolução:**

- $M_{\text{reagente}} = (49 \times 12) + (68 \times 1) + (4 \times 16) + (2 \times 28) = 776 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\rightarrow n_{\text{reagente}} = \frac{0,165 \text{ g}}{776 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

- $n_{\text{produto}} = (0,81) \times (2,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol}) = 1,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

- $n_{\text{eletrons}} = \frac{(9 \cdot 10^{-4} \text{ C}\cdot\text{s}^{-1}) \times (16,5 \times 60 \times 60 \text{ s})}{96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}} = 5,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

- $\text{Eficiência Faradaica} = \frac{2 \cdot 1,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{5,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} = 0,62 = 62\%$

## 6.8. (20 Pontos)

**Resolução:**