

**PROGRAMA NACIONAL
OLIMPÍADAS DE QUÍMICA**

CADERNO DE QUESTÕES

Nome:	
e-mail:	
Sigilo:	



**Olimpíada Brasileira de Química 2023
FASE VI
Processo seletivo para as olimpíadas internacionais de química**

INSTRUÇÕES

1. Você está recebendo um caderno de problemas e um caderno de respostas.
2. As questões são idênticas nos textos do caderno de problemas e do de respostas.
3. Certifique-se de inserir seu código em todas as folhas do caderno de respostas no local apropriado.
4. Todos os resultados devem ser escritos nas caixas apropriadas no caderno de respostas.
5. Escreva os cálculos relevantes nas caixas apropriadas quando necessário. Se você fornecer apenas o resultado final para questões complicadas, você não receberá pontos.
6. Use o verso das folhas do caderno de problemas se você precisar de rascunhos.
7. A pontuação discriminada na tabela em cada problema, no caderno de resposta, refere-se apenas ao peso relativo das questões (itens) do problema e não à pontuação absoluta de cada item. A pontuação de cada problema, para composição da nota final, é dada na forma de porcentagem referente à pontuação total.
8. É permitido o uso de calculadora científica não programável.
9. Esta prova tem duração de 5 horas.
10. Você pode ficar com o caderno de problemas.

Constantes físicas, Unidades, Fórmulas e Equações

Constante de Avogadro:	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante universal dos gases perfeitos:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Pressão padrão:	$p^\circ = 1,0 \text{ bar} = 100\,000,0 \text{ Pa}$
Pressão atmosférica:	$p_{atm} = 1,0 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 101\,300,0 \text{ Pa}$
Zero da escala Celsius:	$273,15 \text{ K}$
Constante de Faraday:	$F = 96\,486,0 \text{ C mol}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Massa do elétron:	$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Velocidade da luz:	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Energia de um fóton:	$E = hc/\lambda$
Equação do gás ideal:	$pV = nRT$
Primeira lei da termodinâmica:	$\Delta U = q + w$
Entalpia H :	$H = U + pV$
Entropia S :	$S = k_B \ln W$
Varição de entropia:	$\Delta S = q_{rev}/T$
Energia livre de Gibbs:	$G = H - TS$
	$\Delta G^\circ = -RT \ln K$
	$\Delta G^\circ = -zFE_{cel}^\circ$
	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
Quociente da reação:	
para a reação $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
Varição de entalpia com a temperatura:	$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ(T_2 - T_1)$
Varição de entropia com a temperatura:	$\Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ \ln T_2/T_1$
Equação de Nernst:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{red}}{c_{ox}}$
Equação de Clausius-Clapeyron	$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
Equação de Kelvin:	$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma M}{\rho RT r}$
Coeficiente de temperatura	
do potencial de célula padrão:	$\frac{dE_{cel}}{dT} = \frac{\Delta_r S^\circ}{zF}$
Equação da isoterma de Langmuir:	$\theta = ap/(1 + ap)$
Equação de Arrhenius:	$\ln k = \ln A - E_a/RT$
Leis de velocidade integradas:	
Ordem zero:	$[A] = [A]_0 - kt$
Primeira ordem:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
Segunda ordem:	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Meia-vida de um processo de primeira ordem:	$t_{1/2} = \ln 2/k$
Meia-vida de um processo de segunda ordem:	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$
Dependência da temperatura com a	
constante de velocidade:	$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Equação de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon lc$$

Coefficiente de acidez efetiva:

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + [H^+] \beta_1^H + [H^+]^2 \beta_2^H + \dots + [H^+]^6 \beta_6^H$$

Coefficiente do efeito do íon coexistente:

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + [N] K_{NY}$$

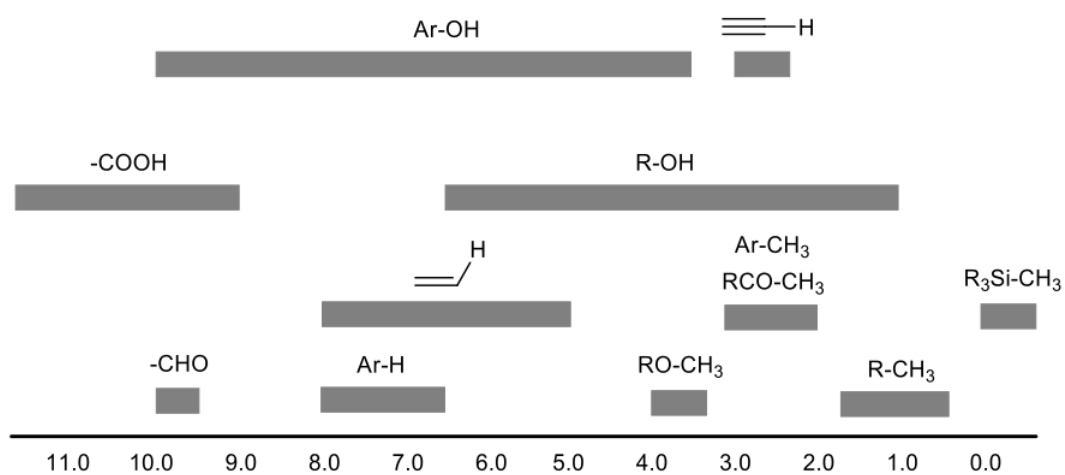
Concentração do íon metálico

no ponto estequiométrico:

$$pM'_{pe} = 1/2(\lg K'_{MY} - \lg c_M^{pe})$$

RMN ^1H

Deslocamentos químicos do hidrogênio (em ppm/TMS)



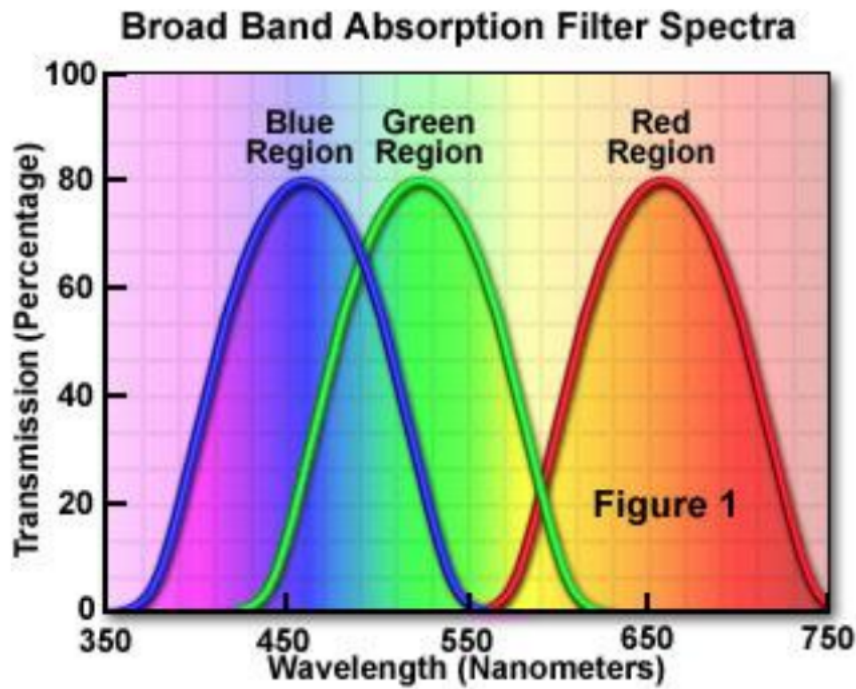
Constantes de acoplamento H-H (em Hz)

Hydrogen type	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2\text{H}_b$	2-12
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CRH}_b$	cis: 7-12; trans:12-18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})-\text{CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}-\text{CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

Tabela de espectroscopia IV

Vibrational mode	σ (cm ⁻¹)	Intensity
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	strong
N—H (stretching)	3500-3350	strong
\equiv C—H (stretching)	3300	strong
=C—H (stretching)	3100-3000	weak
C—H (stretching)	2950-2840	weak
C \equiv N (stretching)	2250	strong
C \equiv C (stretching)	2260-2100	variable
C=O (stretching)	1850-1690	strong
alkene C=C (stretching)	1680-1600	weak
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	weak
CH ₂ (bending)	1480-1440	medium
CH ₃ (bending)	1465-1440;1390-1365	medium
C—O—C (stretching)	1250-1050 (several)	strong
C—OH (stretching)	1200-1020	strong

Espectro da luz visível



Disco de Newton

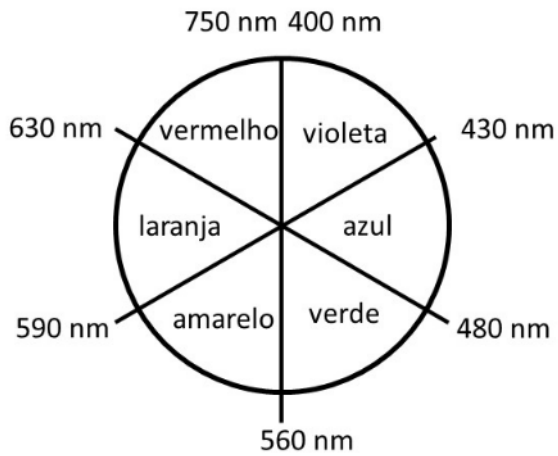
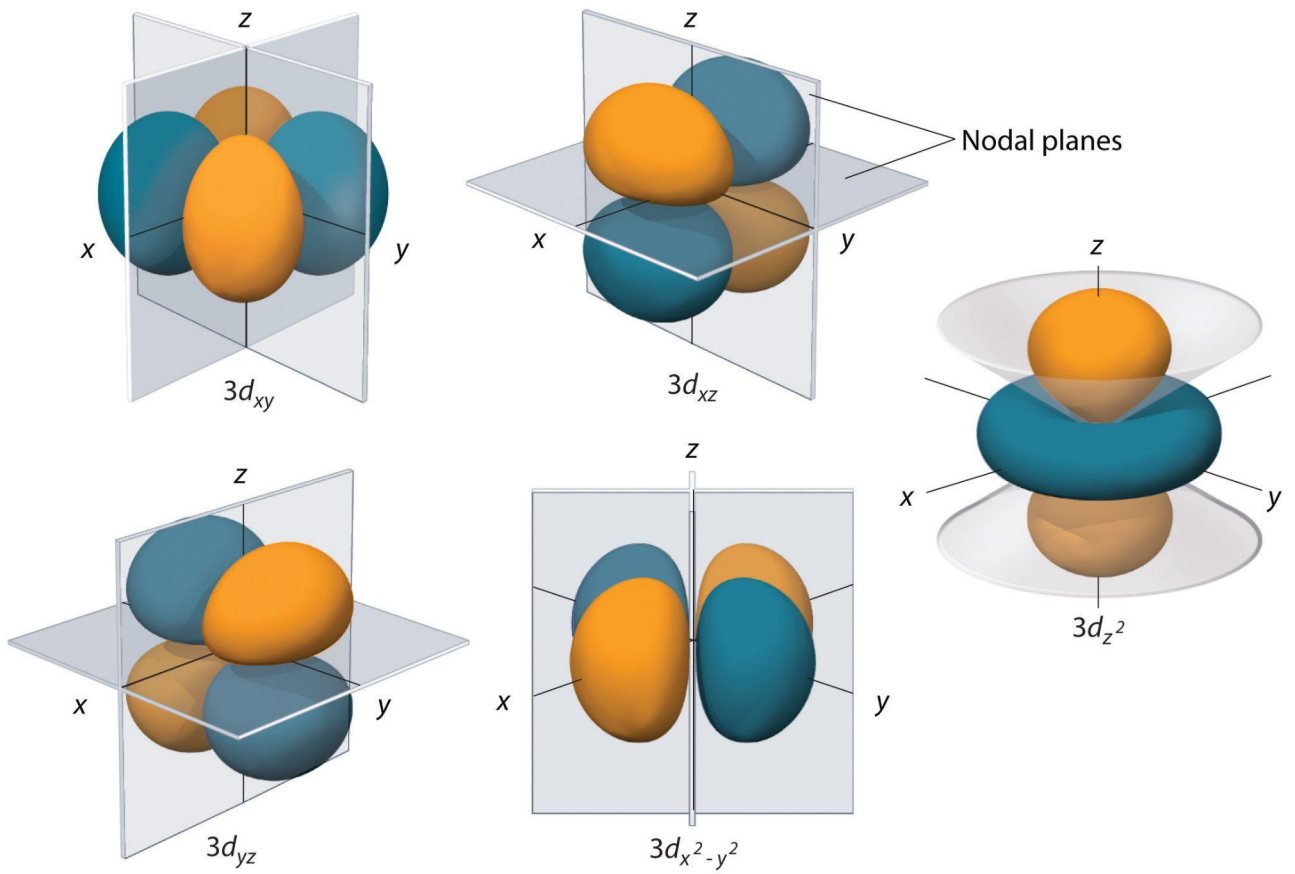


Diagrama da relação de fase dos orbitais d



	1 IA																		18 VIIIA
1	1 H Hidrogênio 1,008	2 He Hélio 4,003											13 IIIA B Boro 10,81	14 IVA C Carbono 12,01	15 VA N Nitrogênio 14,01	16 VIA O Oxigênio 16,00	17 VIIA F Flúor 19,00		
2	3 Li Lítio 6,940	4 Be Berílio 9,012											5 B Boro 10,81	6 C Carbono 12,01	7 N Nitrogênio 14,01	8 O Oxigênio 16,00	9 F Flúor 19,00	10 Ne Neônio 20,18	
3	11 Na Sódio 22,99	12 Mg Magnésio 24,31	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	13 Al Alumínio 26,98	14 Si Silício 28,08	15 P Fósforo 30,97	16 S Enxofre 32,06	17 Cl Cloro 35,45	18 Ar Argônio 39,95	
4	19 K Potássio 39,10	20 Ca Cálcio 40,08	21 Sc Escândio 44,96	22 Ti Titânio 47,87	23 V Vanádio 50,94	24 Cr Cromio 52,00	25 Mn Manganês 54,94	26 Fe Ferro 55,85	27 Co Cobalto 58,93	28 Ni Níquel 58,69	29 Cu Cobre 63,55	30 Zn Zinco 65,38	31 Ga Gálio 69,72	32 Ge Germânio 72,63	33 As Arsênio 74,92	34 Se Selênio 78,96	35 Br Bromo 79,90	36 Kr Criptônio 83,80	
5	37 Rb Rubídio 85,47	38 Sr Estrôncio 87,62	39 Y Ítrio 88,91	40 Zr Zircônio 91,22	41 Nb Nióbio 92,91	42 Mo Molibdênio 95,96	43 Tc Tecnécio (98)	44 Ru Rutênio 101,07	45 Rh Ródio 102,91	46 Pd Paládio 106,42	47 Ag Prata 107,87	48 Cd Cádmio 112,41	49 In Índio 114,82	50 Sn Estanho 118,71	51 Sb Antimônio 121,76	52 Te Telúrio 127,60	53 I Iodo 126,90	54 Xe Xenônio 131,29	
6	55 Cs Césio 132,91	56 Ba Bário 137,33	57 a 71 La-Lu Lantanídeos	72 Hf Háfnio 178,49	73 Ta Tântalo 180,95	74 W Tungstênio 183,84	75 Re Rênio 186,21	76 Os Ósmio 190,23	77 Ir Iridio 192,22	78 Pt Platina 195,08	79 Au Ouro 196,97	80 Hg Mercúrio 200,59	81 Tl Tálio 204,38	82 Pb Chumbo 207,2	83 Bi Bismuto 208,98	84 Po Polônio (209)	85 At Astató (210)	86 Rn Radônio (222)	
7	87 Fr Frâncio (223)	88 Ra Rádio 226,03	89 a 103 Ac-Lr Actinídeos	104 Rf Rutherfordório (261)	105 Db Dúbnio (262)	106 Sg Seabórgio (263)	107 Bh Bóhrio (262)	108 Hs Hássio (265)	109 Mt Meitnério (266)	110 Ds Darmstádio (271)	111 Rg Roentgênio (272)	112 Cn Copernício (285)							
			Lantanídeos	57 La Lantânio 138,91	58 Ce Cério 140,12	59 Pr Praseodímio 140,91	60 Nd Neodímio 144,24	61 Pm Promécio (145)	62 Sm Samário 150,36	63 Eu Európio 151,96	64 Gd Gadolínio 157,25	65 Tb Térbio 158,93	66 Dy Disprósio 162,50	67 Ho Hólmio 164,93	68 Er Érbio 167,26	69 Tm Túlio 168,93	70 Yb Íterbio 173,05	71 Lu Lutécio 174,97	
			Actinídeos	89 Ac Actínio (227)	90 Th Tório 232,04	91 Pa Protactínio 231,04	92 U Urânio 238,03	93 Np Netúnio 237,05	94 Pu Plutônio (244)	95 Am Americío (243)	96 Cm Cúrio (247)	97 Bk Berquélío (247)	98 Cf Califórnio (251)	99 Es Einstênio (252)	100 Fm Férmio (257)	101 Md Mendelévio (258)	102 No Nobélio (259)	103 Lr Laurécio (262)	

Redução eletroquímica de CO₂

15% do total										
Questão	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	Total
Pontuação	8	6	4	4	6	20	20	20	12	100
Nota										

O aumento do nível de dióxido de carbono atmosférico (CO₂) e as consequências climáticas e ambientais representam uma ameaça ao desenvolvimento sustentável da sociedade humana. A redução eletroquímica de CO₂ (ec-CO₂RR) aliada ao uso de energia elétrica renovável é uma forma atrativa de transformar o CO₂ em produtos químicos de valor agregado e fechar o ciclo do carbono. Apesar disso, os eletrocatalisadores para ec-CO₂RR ainda sofrem de alto sobrepotencial, e as complexas vias de reação geralmente levam a misturas de produtos. Dentre os produtos que podem ser obtidos temos, hidrocarbonetos, álcoois de vários comprimentos de cadeia, além do monóxido de carbono (CO) e ácido fórmico (HCOOH), sendo estes dois últimos considerados os de mais viável obtenção, entre as várias rotas de reação possíveis.

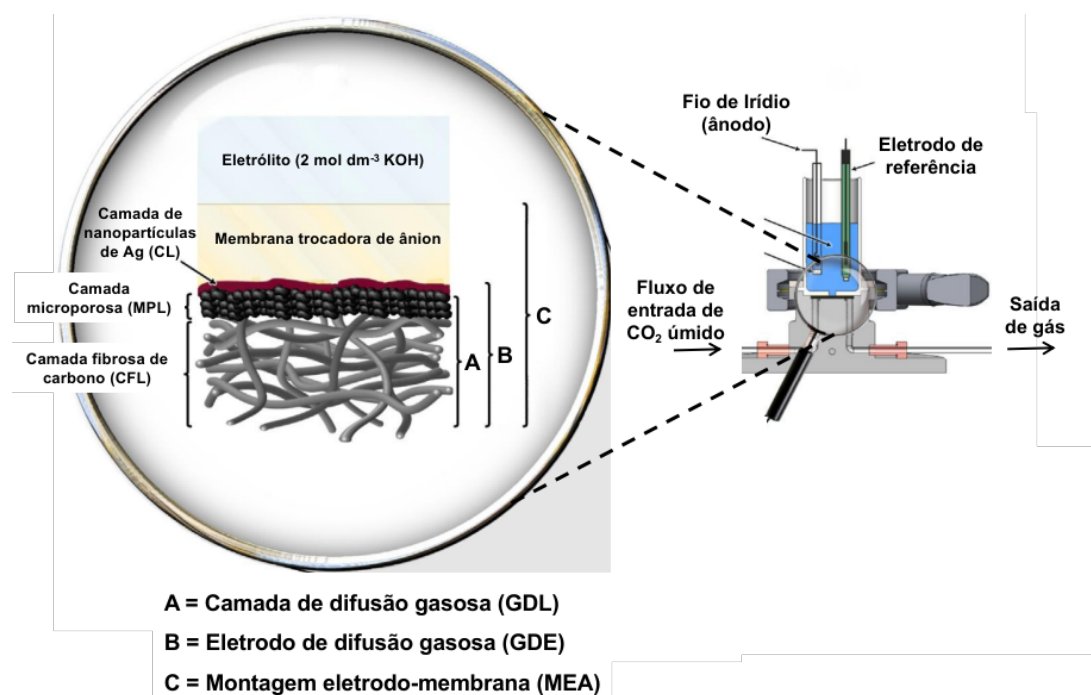
Considerando a formação APENAS de alcanos, para qualquer um deles produzido, o estado de oxidação médio do carbono será de: $-\frac{2(n+1)}{n}$, em que n é o número de carbonos do alcano. Portanto, numa eletrólise do CO₂, para formar alcanos, a quantidade de matéria de elétrons envolvidos dividida pela quantidade de matéria de gás carbônico eletrolisados será: $\Delta = 4 + \frac{2(n+1)}{n}$

- 1.1** TEORICAMENTE, **quais** os valores máximo e mínimo de “ Δ ” para a reação de eletrólise citada? Considere que não há restrição para o número de átomos de carbono no alcano formado, ou seja, o número de carbonos pode ser muito grande. 8 pt

A produção de CO e ácido fórmico, a partir da eletrólise do CO₂, é mais viável, pois o número de mols de elétrons transferidos por mol de gás carbônico reduzido, oferece vantagens econômicas em relação a outros produtos que exigem maior gasto de energia.

- 1.2** **Escreva** as semi-reações de redução do gás carbônico formando 1) monóxido de carbono e 2) ácido fórmico. Considere que estão disponíveis íons H⁺ no meio aquoso. OBS: Não é necessário escrever fases de agregação. 6 pt

Num estudo da ec-CO₂RR observou-se que o uso de um catalisador de prata (Ag), na forma de nanopartículas (NPs), permitiu boa seletividade na formação de CO. O procedimento experimental envolveu o uso de um eletrodo de difusão gasosa (GDE), ilustrado abaixo (apenas partes relevantes do dispositivo são mostradas):



No eletrodo, o catalisador é suportado por uma camada de difusão de gás (GDL), composta por uma camada fibrosa de carbono (CFL) e uma camada microporosa (MPL). A GDL permite a “entrega” rápida do CO_2 , que atinge a camada de catalisador essencialmente em fase gasosa. A célula eletroquímica fornece produtos gasosos, sendo o eletrodo configurado como uma membrana de gap zero (zero-gap MEA), onde o GDE é diretamente conectado a uma membrana de troca aniônica (veja Figura acima). A membrana garante que produtos voláteis gerados no cátodo não cruzem para o ânodo, reduzindo a eficiência da eletrólise. Além disso, a membrana controla o acesso de água ao catalisador.

1.3 Qual a reação catódica que seria “parasita” para a $\text{ec-CO}_2\text{RR}$, caso ocorresse um grande acesso de água na superfície do catalisador? 4 pt

Numa determinada montagem, como aquela mostrada acima, após certo tempo de operação verificou-se que gás carbônico era obtido no ânodo numa mistura gasosa com gás oxigênio.

1.4 Assinale a opção abaixo que indica corretamente o porquê dessa observação: 4 pt

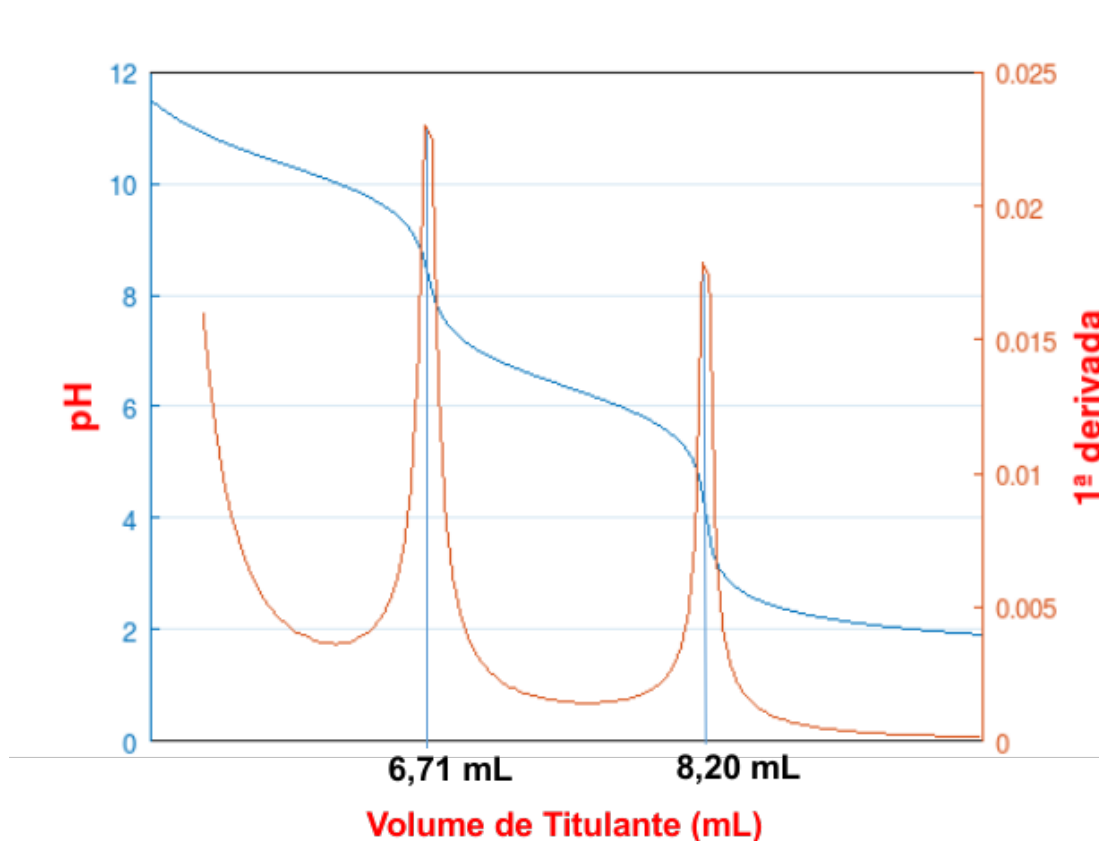
- O GDE é projetado exatamente para entregar estes produtos gasosos, sendo a zero-gap MEA montada para impedir que eles sofram difusão para o cátodo.
- A reação de redução favorecida no cátodo é aquela que gera bicarbonato ou carbonato, que podem difundir na MEA, sendo oxidados na parte anódica.
- As nanopartículas de prata promovem a oxidação do CO , que também se difunde através da membrana, gerando CO_2 que se mistura com o O_2 proveniente da oxidação do hidróxido.
- A oxidação do carbonato, na parte anódica, é a principal semi-reação, sendo possível inferir que esta é a descarga preferencial, frente àquela do bicarbonato.

Considere que no procedimento mostrado, após alguns ajustes experimentais, a operação, em condição estacionária, é realizada com fornecimento contínuo de CO_2 gasoso no eletrodo, medidos a 1 atm e 50°C . Verificou-se que NÃO havia qualquer difusão de íons pela zero-gap MEA, indicando o seu bom funcionamento.

Após uma hora de operação, a solução da parte catódica foi totalmente drenada e diluída a 100,00 mL em balão volumétrico. Uma alíquota dessa solução foi submetida a testes qualitativos que demonstraram a presença de carbonato e bicarbonato, indicando que o CO_2 foi eletrolisado por duas semi-reações distintas.

- 1.5 **Escreva** as duas semi-reações que promovem a produção de 1) monóxido de carbono e carbonato e 2) monóxido de carbono e bicarbonato, a partir da redução do gás carbônico. OBS: Considere, quando necessário, a água como fonte de prótons. 6 pt

Adicionalmente, uma outra alíquota de 100,00 μL da mesma solução diluída foi coletada e submetida a uma titulação potenciométrica, cujo gráfico de pH versus volume de titulante é mostrado a seguir. O titulante utilizado foi uma solução padrão de ácido clorídrico a 0,1001 mol/L.



Observam-se dois pontos finais distintos na curva de titulação acima e devido a diversas questões relacionadas à técnica potenciométrica, a avaliação dos volumes de equivalência foi realizada através da análise do gráfico da primeira derivada, sendo os volumes em questão indicados na Figura.

1.6 Quais as quantidades de matéria de carbonato e de bicarbonato produzidos no processo descrito? Mostre os cálculos. 20 pt

1.7 Se a área superficial do eletrodo é 200 cm^2 , qual foi a corrente (considerada constante) desenvolvida, em mA/cm^2 , no processo descrito? Mostre os cálculos. Se por algum motivo você não conseguiu resolver o item 1.5. considere que na formação de cada mol dos íons citados é necessário dois mols de elétrons. Se por algum motivo você não conseguiu resolver o item 1.6. considere que a quantidade de matéria de carbonato é $0,80 \text{ mol}$ e a quantidade de matéria do bicarbonato é $0,20 \text{ mol}$. 20 pt

1.8 Qual a taxa volumétrica, em mL/s , de alimentação de CO_2 , no processo descrito? Mostre seus cálculos. Se por algum motivo você não conseguiu resolver o item 1.5. considere que na formação de cada mol dos íons citados é necessário dois mols de elétrons. Se por algum motivo você não conseguiu resolver o item 1.6. considere que a quantidade de matéria de carbonato é $0,80 \text{ mol}$ e a quantidade de matéria do bicarbonato é $0,20 \text{ mol}$. 20 pt

1.9 Na operação descrita acima, qual o volume de monóxido de carbono produzido no cátodo do dispositivo (nas mesmas condições de pressão e temperatura do CO_2 da alimentação)? Mostre seus cálculos. Se por algum motivo você não conseguiu resolver o item 1.5. considere que na formação de cada mol dos íons citados é necessário dois mols de elétrons. Se por algum motivo você não conseguiu resolver o item 1.6. considere que a quantidade de matéria de carbonato é $0,80 \text{ mol}$ e a quantidade de matéria do bicarbonato é $0,20 \text{ mol}$. 12 pt

Cristais e pedras naturais

15% do total												
Questão	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	2.10	2.11	Total
Pontuação	4	6	6	5	10	4	10	15	5	10	25	100
Nota												

Parte considerável dos esforços de pesquisa em química de materiais se dá na catalogação e caracterização de cristais e pedras naturais. Por meio disso, é possível identificar numerosas propriedades eletrônicas e magnéticas únicas, estados excitônicos exóticos, entre outras que nos permitem aprofundar nosso entendimento de sistemas de muitos corpos. Estas propriedades estão intimamente relacionadas com sua estrutura química e física, e o estudo da cristalografia nos permite identificar tais estruturas para então traçar correlações com suas estrutura eletrônica.

Nesse sentido, no material Cuprita foram observados excitons de Rydberg com números quânticos até $n=25$, maiores do que já se tinha observado em quaisquer outros materiais, sendo assim um material fundamental para explorar interações eletrônicas entre excitons massivos. A composição química da Cuprita é de 88,82% de Cobre (Cu) e 11,18% de Oxigênio (O), e possui célula unitária onde os átomos de Cobre adotam estrutura cúbica de face centrada (CFC) e os de Oxigênio ocupam um quarto ($\frac{1}{4}$) dos espaços tetraédricos.

Parte 1

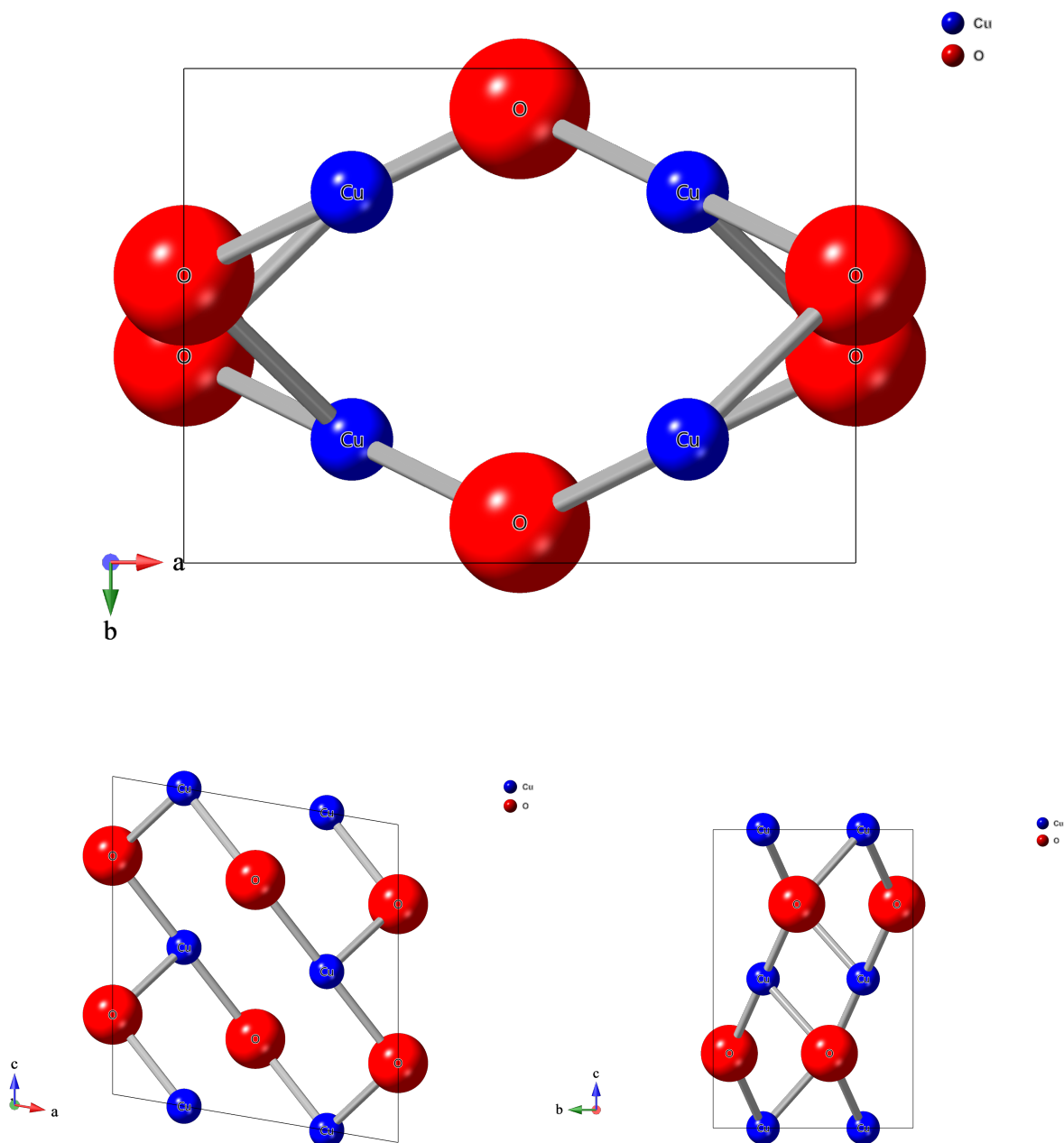
2.1 **Determine** a fórmula mínima da Cuprita e o estado de oxidação do Cobre neste óxido. 4 pt

2.2 **Determine** o número de átomos de Cu e O na célula unitária da Cuprita e **esboce-a**. 6 pt

2.3 Quando analisado em um experimento de difração de raios-X, um pico bem definido de primeira ordem, correspondendo ao plano de Miller (1 0 0), é observado no ângulo $10,39^\circ$. Considerando que a amostra foi irradiada com raios-X Cu K- α de comprimento de onda 154,05 pm, **determine** o parâmetro de rede a (em Å) da célula unitária e a densidade da Cuprita em $g\ cm^{-3}$. 6 pt

2.4 Um Óxido de Cobre preto (Óxido X) pode ser obtido a partir da Cuprita caso seja aquecida na presença de oxigênio. Alternativamente, esse óxido também resulta da decomposição à $180\ ^\circ\text{C}$ do Nitrato de Cobre (II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. **Identifique** o Óxido X e **escreva** ambas as reações supracitadas devidamente balanceadas. 5 pt

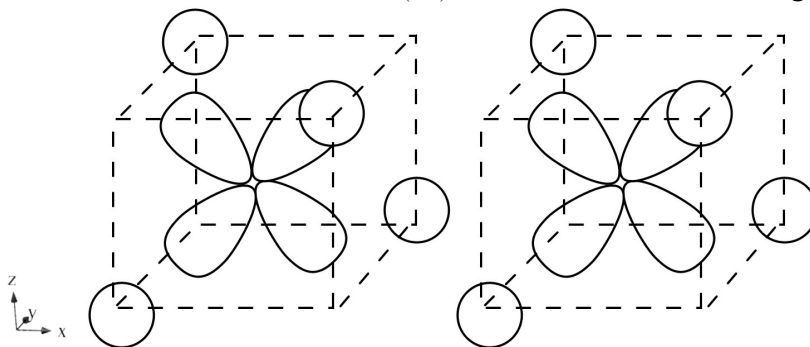
2.5 As projeções da célula unitária do Óxido X nos 3 eixos cristalográficos são dadas a seguir. Com base nelas, **determine** o número de átomos de Cu e O na célula unitária.



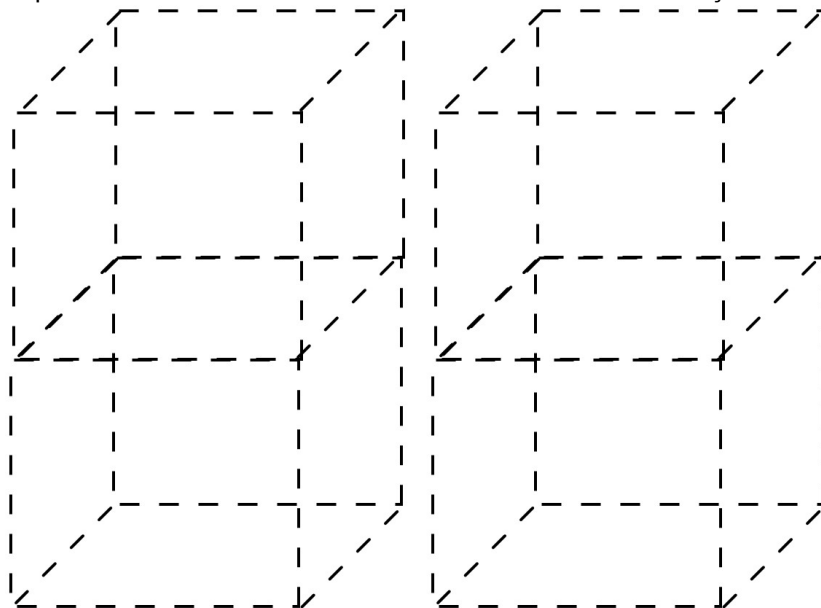
- 2.6 **Determine** o número de coordenação e o tipo de ambiente de coordenação dos átomos de Cu no Óxido X 4 pt

Parte 2

- 2.7 Na célula unitária da Cuprita, o Cu se encontra em buracos tetraédricos, tendo assim, um ambiente de coordenação tetraédrico, como modelado a seguir. **Preencha a fase** dos orbitais de tal forma a obter um orbital molecular ligante e um antiligante da interação entre o orbital $d(xz)$ do cobre e os orbitais σ dos oxigênios. Mantenha a fase do orbital $d(xz)$ constante em ambos os diagramas. 10 pt



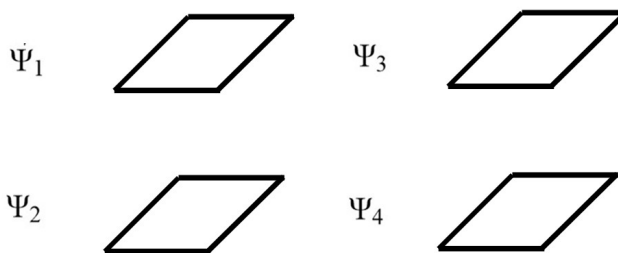
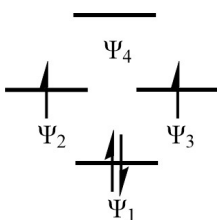
- 2.8 Na célula unitária do Óxido X, temos um ambiente de coordenação diferente. **Esboce** uma interação ligante e uma não-ligante entre um orbital d do cobre e os orbitais σ dos oxigênios. Caso não tenha obtido resposta ao item 2.6, assuma ambiente de coordenação octaédrico. 15 pt



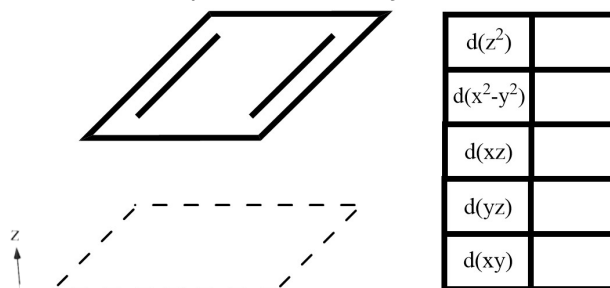
- 2.9 Até o presente momento, somente as interações σ dos ligantes com o átomo central foram consideradas. Ao considerar, também, interações π , espera-se que o orbital d utilizado na interação não-ligante representada no problema anterior: 5 pt
- Forme uma interação π , cujo orbital π antiligante será de maior energia que o orbital d de origem.
 - Forme uma interação π , cujo orbital π antiligante será de menor energia que o orbital d de origem.
 - Permaneça não-ligante.

Parte 3

- 2.10 Ligações coordenadas frequentemente ocorrem entre centros metálicos e grupos orgânicos conjugados, como por exemplo o ciclobutadieno (C_4H_4). **Esboce** os orbitais Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 e Ψ_4 do diagrama de orbital molecular os orbitais π do ciclobutadieno representado a seguir. Para consistência, esboce Ψ_2 com seu plano nodal intersectando ligações C-C e Ψ_3 intersectando átomos de C.



- 2.11 Associe o orbital d do átomo central ao orbital molecular do ciclobutadieno em que a interação eletrônica é favorável:



Equações

$$n \times \lambda = 2 \times \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \times \text{sen}(\theta)$$

Boranas e organoboranos

15% do total										
Questão	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	Total
Pontuação	16	10	18	18	4	8	6	10	10	100
Nota										

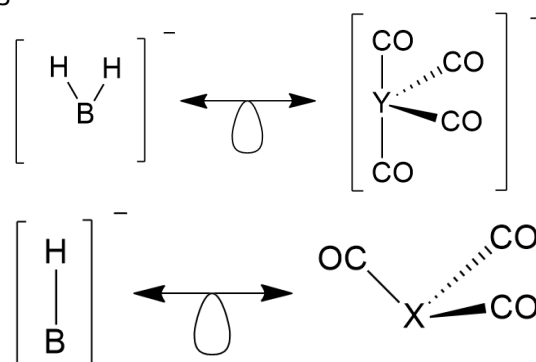
Compostos de boro como as boranas e os organoboranos são importantes em diferentes processos químicos como, por exemplo, hidroborações.

Apesar da fórmula mínima para a borana mais simples ser BH_3 , em condições ambientes ela só é encontrada como o dímero B_2H_6 . Por outro lado, o organoborano BR_3 mais simples, o $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ é encontrado na forma monomérica. Existem ainda compostos com composição intermediária a esses dois descritos anteriormente, com fórmula molecular $\text{B}_2\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{B}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, $\text{B}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ e $\text{B}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$.

- 3.1** **Desenhe** no quadro na folha de respostas, as estruturas das moléculas indicadas, considerando os possíveis isômeros. Indique também a geometria do(s) átomo(s) de boro da molécula. 16 pt

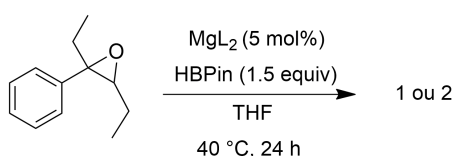
Para entender a reatividade das boranas com alguns compostos metálicos, pode-se utilizar a teoria isolobal, verificando quantos elétrons faltam na estrutura para uma camada fechada.

- 3.2** Com base nisso, **determine** o metal da primeira série de transição (Sc-Zn) que corresponde a X e a Y que formam os seguintes fragmentos isolobais com os ânions mostrados: 10 pt



A hidroboração utilizando diferentes organoboranos (e catalisadores específicos) pode contribuir para reações estereoseletivas. Recentemente, em um artigo* de pesquisadores da King Abdullah University of Science and Technology da Arábia Saudita foi mostrado que o uso da borana HBpin (pinacolborano) com diferentes complexos de magnésio geram hidroborações com estereoseletividade distinta para a abertura de epóxidos formando álcoois.

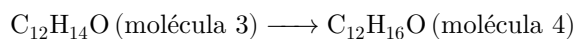
Para o composto abaixo, dependendo do complexo de magnésio utilizado, pode-se formar os produtos álcoois 1 ou 2.



3.3 Desenhe a estrutura desses compostos.

18 pt

A reação da molécula 3, que contém um grupo epóxido, com o pinacolborano na presença $Mg(NTf_2)_2$ como catalisador gera um produto único (molécula 4) com 74% de rendimento.



3.4 Determine a estrutura das moléculas 3 e 4 com base na reação descrita anteriormente e com base nos dados de RMN 1H . 18 pt

RMN 1H :

Molécula 3: $\delta = 7,5$ (5H); 3,4 (2H); 1,9 (7H)

Molécula 4: $\delta = 7,5$ (5H, multiplete); 3,6 (2H, dublete); 2,9 (1H, tripleto de dublete); 2,5 (1H, largo); 1,9 (7H, multiplete)

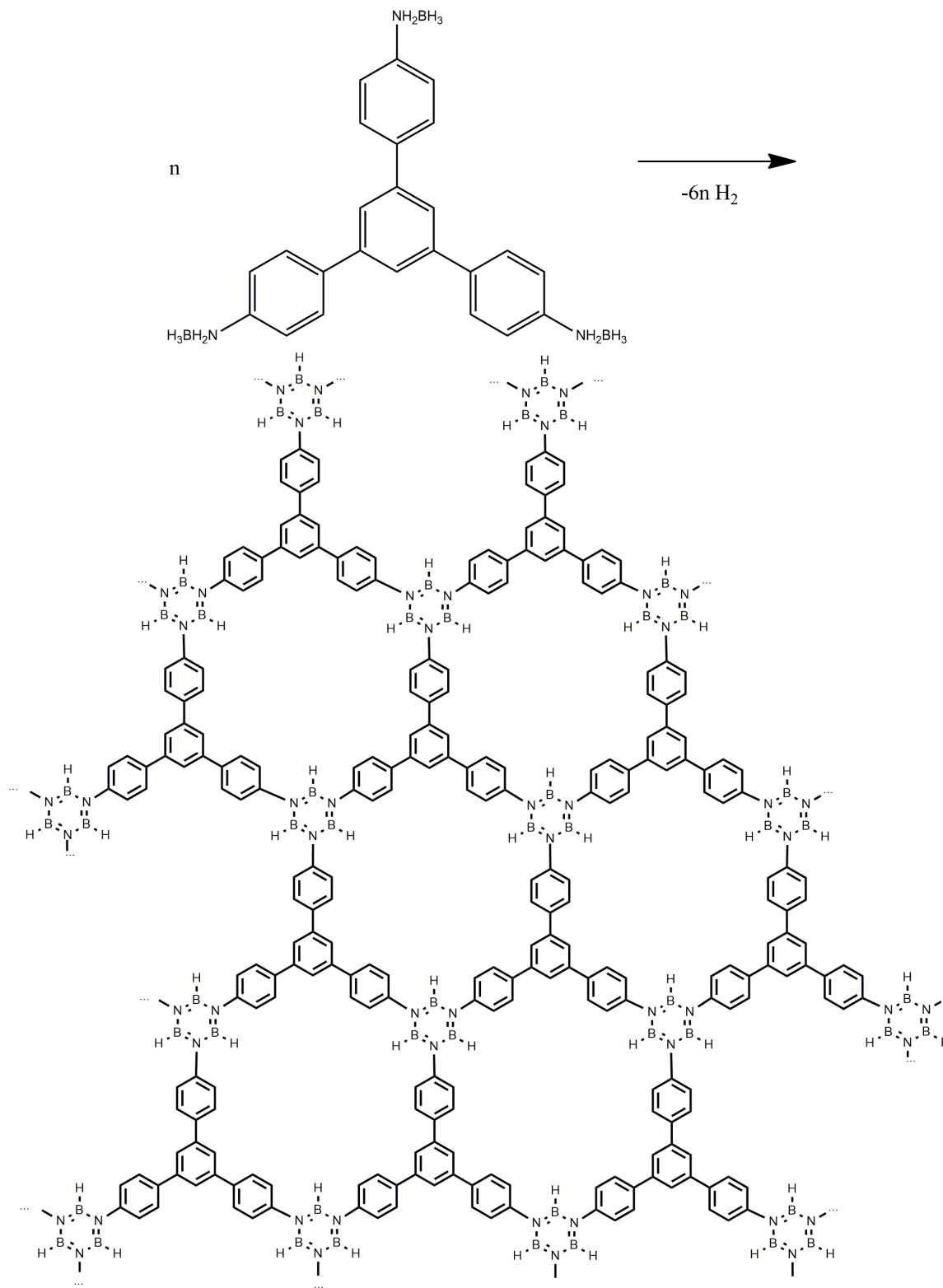
Outras moléculas importantes de boro são aquelas contendo boro e nitrogênio. Dentre elas destacam-se os nitretos de boro e a borazina. O nitreto de boro pode ocorrer em estruturas similares aos alótropos do carbono que se destacam por grande dureza ou por seu aspecto lamelar. Nessas moléculas, existem apenas ligações B-N.

3.5 Desenhe a estrutura do nitreto de boro que é similar ao alótropo lamelar de carbono. 4 pt

Já a borazina, possui uma estrutura similar ao benzeno com a fórmula $B_3N_3H_6$. Sua estrutura pode ser descrita com ou sem cargas.

3.6 Escreva duas possíveis estruturas de Lewis borazina. Explícite as cargas onde for necessário. 8 pt

Jackson K.T.** e colaboradores realizaram uma síntese de borazina tri-substituída, gerando uma rede polimérica como mostrado abaixo.



3.7 Desenhe a estrutura do monômero desta rede e escreva sua fórmula molecular. 6 pt

A curva de decomposição termogravimétrica da rede foi realizada sob atmosfera de nitrogênio e foram observadas 2 etapas de decomposição, uma em torno de 150 °C e a segunda em torno de 600 °C. Na primeira, ocorreu perda de 19,7% da massa inicial e após a segunda etapa de decomposição, a massa restante encontrada foi de 19,6% da massa inicial, que se manteve estável até pelo menos 700 °C.

3.8 Determine a fórmula molecular do primeiro fragmento de decomposição e do produto final do processo. Mostre o raciocínio. 10 pt

Os autores ainda observaram que a rede polimérica se comportava como um material microporoso com grande capacidade de adsorção de gases, chegando a 475 cm³ de Ar (argônio) adsorvido por g de rede a 87 K a 1 atm de pressão.

3.9 Sabendo que a área superficial média do argônio é 0,138 nm²/átomo, calcule a área superficial da rede formada em g/m². 10 pt

Artigos citados na questão

* Magre, M., Paffenholz, E., Maity, B., Cavallo, L., Rueping, M., J. Am. Chem. Soc. 142 (2020) 14286-14294.

** Jackson, K.T., Reich, T.E., El-Kaderi, H.M., Chem. Comm. 48 (2012) 8823-8825.

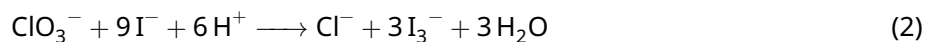
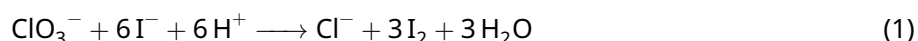
Reações clock

15% do total								
Questão	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Total
Pontuação	12	10	12	18	18	12	18	100
Nota								

Reações relógio, ou "clock reactions" em inglês, são um tipo de reação química caracterizada por uma mudança visível que ocorre após um intervalo de tempo específico. Durante esse intervalo, a solução parece não mudar de forma significativa. No entanto, após o período de indução, uma mudança repentina e dramática acontece, como a mudança de cor da solução.

Essas reações são usadas frequentemente em demonstrações de química e experimentos educativos porque ilustram de forma clara e impactante conceitos importantes de cinética química, como a velocidade de reação e os mecanismos de reação.

Vários autores estudaram a reação de clorato-iodeto, e uma das aplicações é a medição de baixas concentrações de clorato em soluções aquosas. Devido ao rápido equilíbrio entre iodeto e triiodeto, esta reação pode ser indicada pelas equações 1 ou 2:



A reação fotoquímica clorato-iodeto é uma reação clock, que ocorre na presença de excesso de clorato e se inicia a partir da interação de luz ultravioleta com o iodeto, o que provoca o início de uma série de reações que produz um comportamento clock não linear.

Uma série de experimentos foram realizados mantendo a concentração de dois dos reagentes constantes e variando a do terceiro, conforme mostrado a seguir:

Experimento	$[\text{ClO}_3^-]_0$ (mol/L)	$[\text{I}^-]_0$ (mol/L)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/L)	Tempo de indução (s)
1	2×10^{-2}	6×10^{-5}	0,4988	810
2	4×10^{-2}	6×10^{-5}	0,4988	400
3	6×10^{-2}	6×10^{-5}	0,4988	265
4	2×10^{-2}	6×10^{-5}	0,2454	3235
5	2×10^{-2}	6×10^{-5}	0,3681	1825
6	2×10^{-2}	4×10^{-5}	0,4988	1490

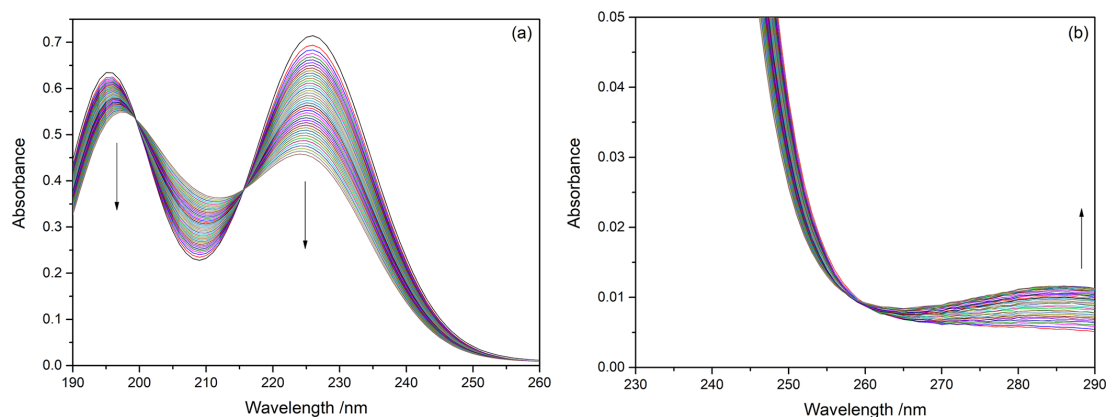
4.1 Determine a ordem da reação em relação a cada reagente e a lei de velocidade da reação. 12 pt

Em espectroscopia, o ponto isobéstico é definido como um comprimento de onda específico, número de onda ou frequência no qual a absorção total de uma amostra não muda, mesmo durante uma reação química ou mudança física da amostra.

Em outras palavras, imagine que você tenha duas soluções, uma com a substância A e outra com a substância B. Você mede a absorção de ambas as soluções em diferentes comprimentos de onda. Se você plotar os resultados em um gráfico, você obterá dois espectros de absorção.

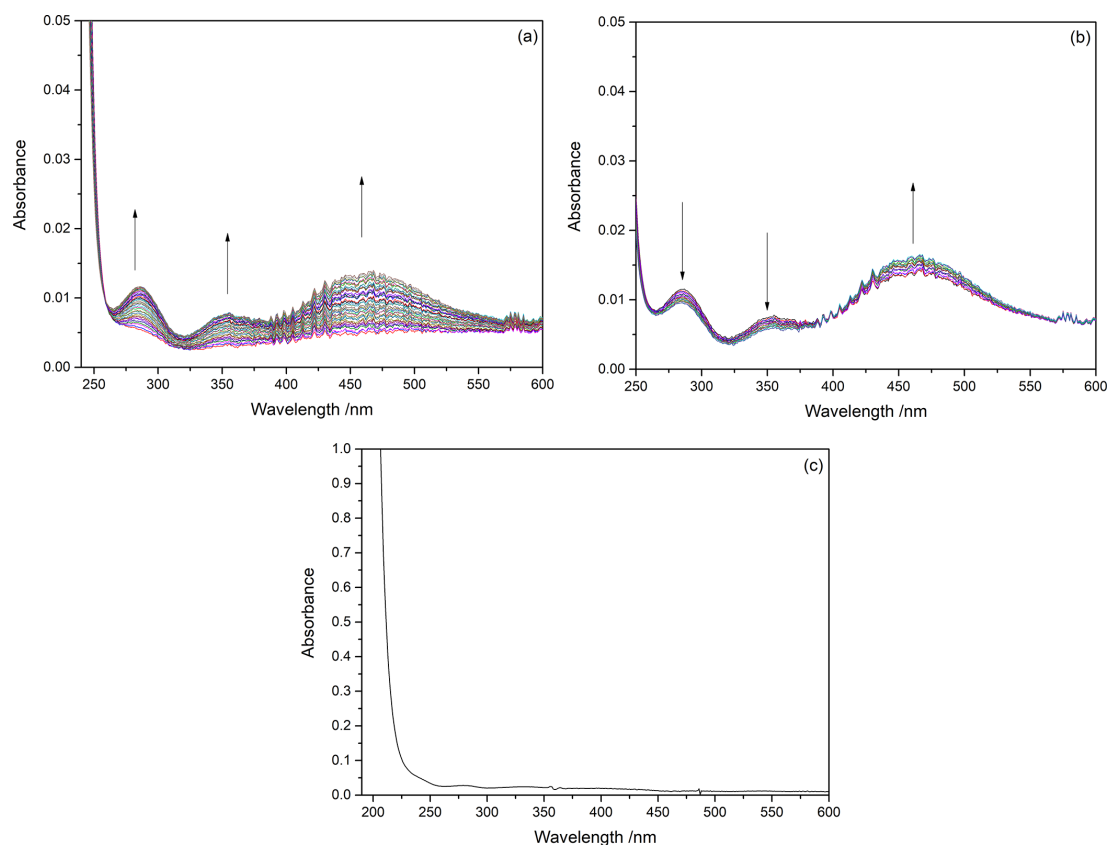
Se as substâncias A e B compartilham o mesmo cromóforo (a parte da molécula que absorve luz), seus espectros de absorção podem se cruzar em um ou mais pontos. O ponto de cruzamento onde a absorção das duas soluções é exatamente a mesma para um determinado comprimento de onda é chamado de ponto isobéstico.

Sabe-se que uma solução de iodeto se decompõe quando exposta à luz ultravioleta. Quando se mistura uma solução de iodeto com soluções de clorato e ácido perclórico, na presença de luz UV e excesso de clorato, observa-se um comportamento clock em 215 nm. Tomando-se o espectro completo, é possível observar o aumento e diminuição de diversas bandas, antes e depois do tempo clock, como mostrado na figura a seguir



A atribuição dessas bandas nos permite identificar as espécies que são consumidas e formadas nas etapas da reação clock. Começando com o iodeto, essa espécie apresenta duas bandas registradas em 194 nm ($\epsilon = 13718 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 226 nm ($\epsilon = 12561 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Assim, a diminuição dessas bandas, como pode ser visto no gráfico à esquerda, indica que a concentração de iodeto diminui durante o tempo de indução da reação clock. Além disso, três pontos isobésticos são observados em 200 nm, 215 nm e 260 nm, indicando que uma ou mais espécies são formadas enquanto o iodeto é consumido em uma proporção estequiométrica fixa.

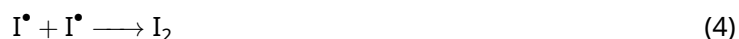
Em uma maior faixa de comprimentos de onda, é possível observar o crescimento de três bandas em 288 nm, 350 nm e 460 nm conforme mostra a figura a seguir.



Na figura, (a) representa o espectro de absorção da solução no tempo de indução (antes do tempo clock), enquanto (b) representa o espectro de absorção logo após o tempo clock e (c) representa o espectro ao final da reação. As duas primeiras bandas podem ser atribuídas ao triiodeto ($\lambda_{max} = 288 \text{ nm}$, $\epsilon = 40000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); ($\lambda_{max} = 350 \text{ nm}$, $\epsilon = 27000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A banda em 460 nm pode ser atribuída ao iodo ($\lambda_{max} = 460 \text{ nm}$, $\epsilon = 740 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Logo após o tempo de indução, observa-se que a banda de triiodeto começa a diminuir, enquanto que a banda de iodo continua crescendo, até que repentinamente desaparece ao final da reação ((c)).

- 4.2 Se a absorvância da solução em 460 nm é 0,15 e o experimento é realizado em uma cubeta de quartzo de 3 mL e caminho ótico de 10 mm **determine** a massa de iodo presente nessa solução. 10 pt

O ponto isobéptico em 215 nm sugere que durante o início do período de indução, iodeto está sendo convertido em triiodeto de acordo com as equações a seguir



- 4.3 **Determine** a equação global da reação fotoquímica representada pelas equações 3, 4 e 5. 12 pt

- 4.4 Considerando que os intermediários formados nas etapas da reação fotoquímica obedecem a aproximação do estado estacionário, determine a lei de velocidade da reação fotoquímica global. 18 pt

Como a concentração de iodo deve ser extremamente baixa no início da reação, a absorvância em 215 nm, primeiro ponto isobéptico, é devido apenas ao iodeto e ao triiodeto (nenhuma outra espécie absorve nesse comprimento de onda). Nesse comprimento de onda o coeficiente de absorvância molar do iodeto a 215 nm é de $6268 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

- 4.5 Considerando a estequiometria da reação global, **determine** o coeficiente de absorvância molar do triiodeto a 215 nm. 18 pt

À medida que a reação se aproxima do tempo clock, a concentração de iodeto deve ser muito baixa, de modo que a reação 5 está deslocada para a esquerda, ou seja, praticamente não ocorre.

- 4.6 **Determine** reação fotoquímica global nessa situação 12 pt

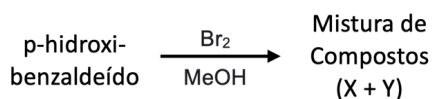
- 4.7 Considerando a estequiometria dessa nova reação global, **determine** o coeficiente de absorvância molar do iodo a 215 nm. 18 pt

Síntese da vanilina

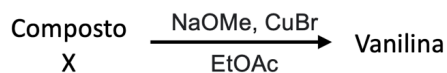
10% do total			
Questão	5.1	5.2	Total
Pontuação	70	30	100
Nota			

A vanilina ($C_8H_8O_3$) foi sintetizada a partir do p-hidroxibenzaldeído, em duas etapas:

Etapa 1:



Etapa 2:



Na primeira etapa foi obtida uma mistura de produtos X + Y, sendo que o composto Y apresentava, no espectro de RMN de próton (^1H), apenas 1 sinal na região de aromáticos, correspondente a dois hidrogênios.

Os compostos X e Y foram separados e, a partir de X, obteve-se a vanilina, conforme mostrado no esquema da etapa 2.

A vanilina apresenta os seguintes sinais no seu espectro de RMN de próton (^1H):

RMN- ^1H (CDCl_3), δ (ppm):

9,82 (1H, s), 7,42 (2H, m), 7,05 (1H, d), 6,39 (1H, s), 3,96 (3H, t)

5.1 Escreva as estruturas dos compostos X e Y e da vanilina.

70 pt

5.2 Associe os sinais do espectro de RMN- ^1H da vanilina, aos respectivos hidrogênios.

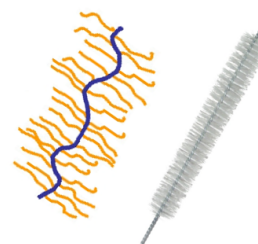
30 pt

OBS: no espectro da vanilina um dos sinais, na região de aromáticos, coreresponde a dois hidrogênios, com deslocamentos químicos muito próximos que se superpõem, formando um multiplete.

Escovas Moleculares

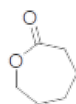
15% do total										
Questão	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	Total
Pontuação	5	10	10	20	10	10	20	10	5	100
Nota										

“Escovas moleculares” correspondem a uma classe de polímeros caracterizada por apresentarem uma cadeia polimérica linear na qual estão ligadas outras cadeias poliméricas, originando um copolímero altamente grafitizado que se assemelha a uma escova de lavar vidrarias. Esse tipo de estrutura confere às escovas moleculares propriedades físicas e químicas que têm sido exploradas na modificação de superfícies, no encapsulamento de fármacos e até mesmo em polímeros de baterias de íon lítio.



Uma estratégia bastante inovadora na produção de escovas moleculares explorada por Pitsikalis e colaboradores (*Polymers* **2019**, 11, 1606) consiste em primeiramente sintetizar um macromonômero, que então é polimerizado dando origem à escova molecular.

Para a síntese de uma escova molecular efetuou-se a polimerização de **A** utilizando **B** (na forma de uma mistura de estereoisômeros) como iniciador e 2-etil-hexanoato de estanho (II), $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, como catalisador.



A
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$



B
 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$

6.1 Indique quantos centros estereogênicos existem em B.

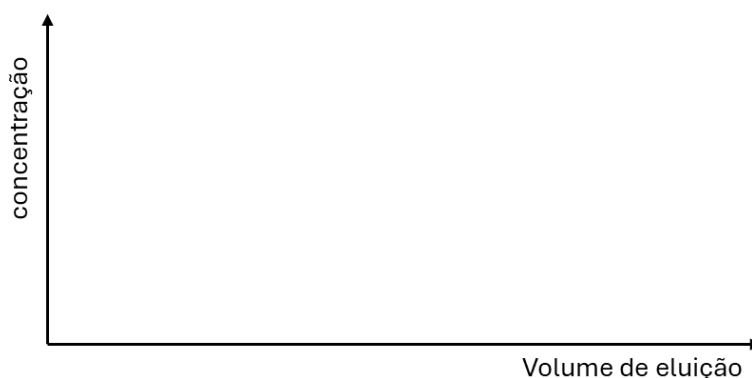
5 pt

- (a) 0 (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4

A reação foi efetuada duas vezes, variando as proporções molares entre A e B, originando os macromonômeros **C1** e **C2**, purificados por precipitação utilizando metanol gelado. Abaixo é fornecida a análise por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) de **C1** e **C2**.

	$M_w / (g \text{ mol}^{-1})$	$I_p (M_w/M_n)$
C1	6425	1,30
C2	9634	1,12

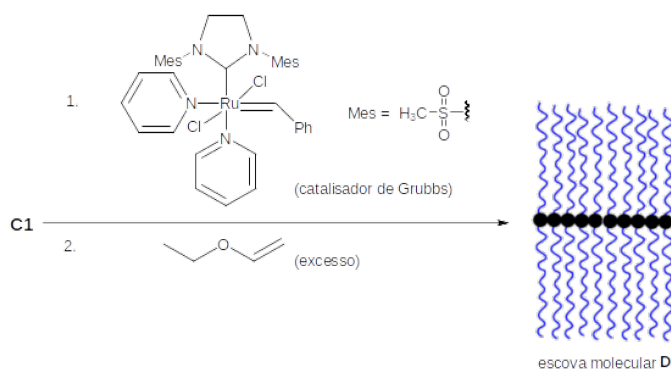
6.2 **Esboce** na mesma escala no gráfico abaixo, o perfil dos sinais de C1 e C2 obtidos por SEC, identificando-os claramente. 10 pt



6.3 **Desenhe** a estrutura plana de **C1** ou **C2** assumindo que as duas hidroxilas do iniciador reagiram igualmente e que as cadeias poliméricas vizinhas possuem grau de polimerização médio \bar{x} . 10 pt

6.4 **Calcule** o grau de polimerização médio (\bar{x}) de cada cadeia de C1 e de C2. 20 pt

A polimerização de **C1** foi realizada em diclorometano na presença de catalisador de Grubbs de terceira geração, seguida da adição de éter etilvinílico como terminador. Após a lavagem com metanol gelado, obtém-se a escova molecular **D** conforme o esquema abaixo.

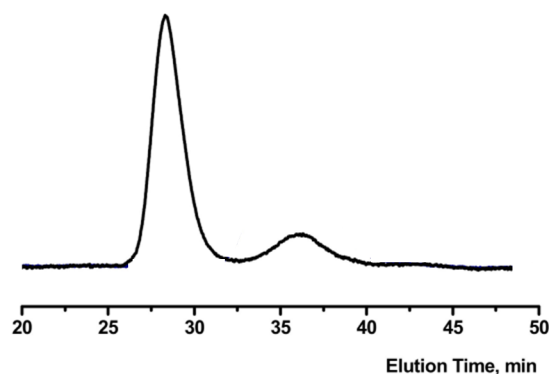


- 6.5 **Desenhe** a estrutura plana do mero da cadeia polimérica central de **D**. Represente as “cerdas poliméricas” como R. 10 pt

A ação do éter etilvinílico como terminador se dá pela desativação do catalisador de Grubbs por metátese de olefina, que faz com que o carbono ligado ao metal de transição deixe de ser nucleofílico e passe a ser eletrofílico.

- 6.6 **Desenhe** a estrutura do catalisador desativado. 10 pt

Num instante t da polimerização, uma amostra da mistura reacional foi coletada e analisada por SEC. Após um longo tempo, não havia mais sinal do macromonômero C1, de modo que a reação foi interrompida, sendo novamente realizada a análise por SEC.

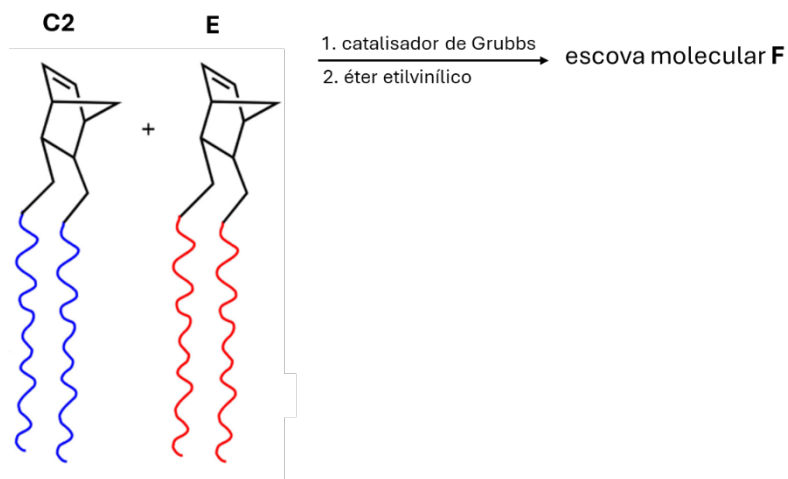


	$M_w/(g\ mol^{-1})$	$I_p (M_w/M_n)$
instante t	102 712	1,30
final da reação	115 842	1,30

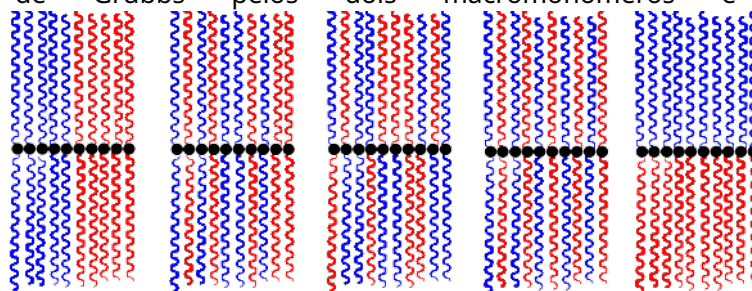
- 6.7 **Calcule** a porcentagem de conversão de **C1** em **D**, em mol, no instante t . 20 pt

- 6.8 **Calcule** o grau de polimerização médio da cadeia central de **D**. 10 pt

Outros tipos de arranjos podem ser obtidos caso sejam utilizados macromônmeros diferentes como, por exemplo, C2 e E.



6.9 Assinale com um X qual a estrutura mais provável para a escova molecular F assumindo que a afinidade do catalisador de Grubbs pelos dois macromônmeros é similar. 5 pt



(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Sesquiterpenos

15% do total												
Questão	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	7.10	7.11	Total
Pontuação	4	5	5	6	5	10	10	5	20	20	10	100
Nota												

Sesquiterpenos do tipo cupareno constituem uma família de produtos naturais que apresentam um esqueleto carbônico contendo a unidade p-toliliclopentano com dois carbonos quaternários contíguos em um anel de cinco membros. Os compostos **1** e **2** (Fig. 1) representam exemplos de cuparenoides que foram isolados de fungos comestíveis (*Flammulina velutipes*) por pesquisadores japoneses. Os compostos **1b** e **2b** apresentam significativas atividades antifúngicas (contra *Cladosporium herbarum*) e bactericidas (contra *Bacillus subtilis* e *Staphylococcus aureus*).

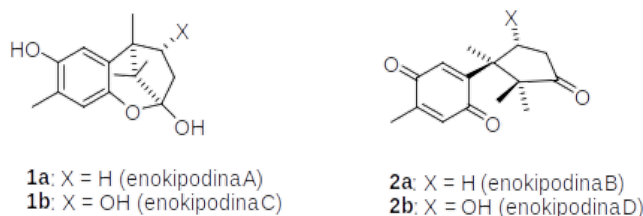
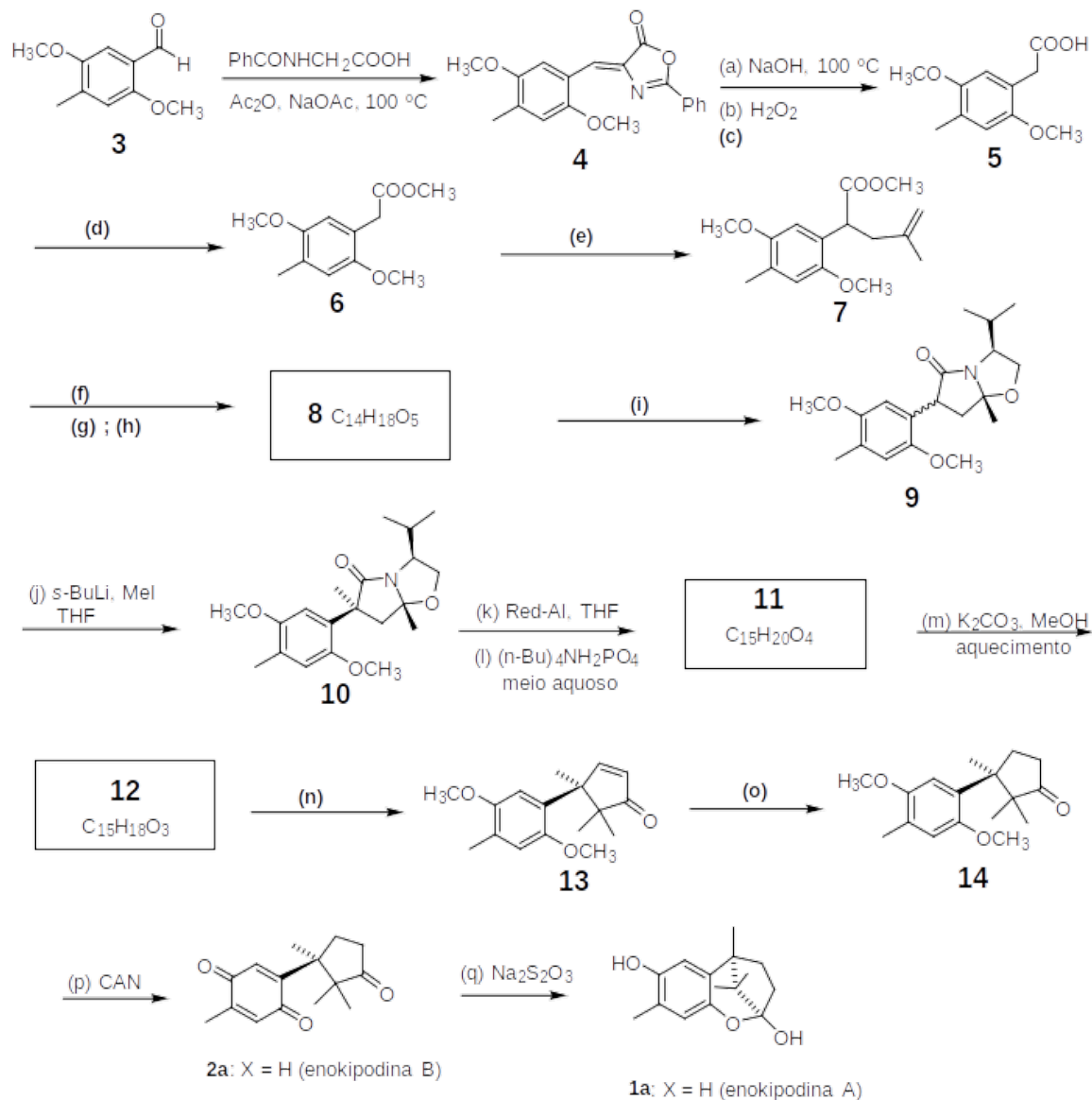


Figura 1 - Fórmulas estruturais das enokipodinas A-D.

As estruturas únicas desses compostos, associadas às suas atividades biológicas, têm despertado o interesse de químicos, que desenvolveram a síntese total dos compostos 1 e 2, conforme ilustrado no esquema a seguir.



Esquema 1 – Síntese dos compostos **2a** e **1a**.

Com base nas informações apresentadas anteriormente, responda as questões a seguir:

- 7.1** Com relação às estruturas **1a**, **1b**, **2a** e **2b**, **informe** o número de carbonos assimétricos (centros de quiralidade): 4 pt

7.2 **Assinale** a alternativa a seguir que apresenta grupos funcionais presentes nas estruturas das enokipodinas C e/ou D: 5 pt

- (a) Fenol, hemicetal, álcool, quinona, cetona
- (b) Cetona, hidroquinona, dienona, lactona
- (c) Epóxido, éter, cetona, fenol, grupo fenil
- (d) Fenol, lactona, álcool, quinona, cetona
- (e) Fenol, hemicetal, álcool, quinona, aldeído

7.3 Para transformar **3** em **4** foi empregado o ácido indicado no esquema, na presença de anidrido acético e acetato de sódio. Embora o mecanismo desta reação não tenha sido relatado, um intermediário de massa molar igual a 161 g mol^{-1} deve ser formado. Represente a fórmula estrutural para esse intermediário potencial. 5 pt

7.4 Indique os reagentes necessários que faltam para converter **4** em **7**. 6 pt

7.5 A conversão de **7** em **8** envolveu os reagentes **f**, **g** e **h**. O composto **8** apresenta fórmula molecular $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Inicialmente **7** foi submetido à reação de ozonólise, o que resultou em degradação do anel aromático. Assim, outro oxidante foi empregado com sucesso. O espectro no infravermelho de **8** apresenta uma banda larga entre $2500\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$, e duas bandas fortes em torno de 1718 e 1710 cm^{-1} . Dos seguintes reagentes listados a seguir, quais podem ter sido usados nas etapas **f**, **g** e **h**, respectivamente? 5 pt

- (a) **(f)** NaIO_4 ; **(g)** KOH aquoso; **(h)** HCl aquoso.
- (b) **(f)** KMnO_4 , NMO, NaIO_4 ; **(g)** KCl aquoso; **(h)** NaCl aquoso.
- (c) **(f)** OsO_4 , NMO, NaOH; **(g)** KOH aquoso; **(h)** HCl aquoso.
- (d) **(f)** OsO_4 , NMO, NaI; **(g)** KOH aquoso; **(h)** HCl aquoso.
- (e) **(f)** OsO_4 , NMO, NaIO_4 ; **(g)** KOH aquoso; **(h)** HCl aquoso.

7.6 Considerando os dados do espectro no infravermelho de **8** dados acima, represente as fórmulas estruturais para **8** e para o reagente **(i)**. Para **(i)**, forneça o nome IUPAC preferido, empregando os descritores (R/S) para especificar sua configuração absoluta. 10 pt

7.7 Represente as fórmulas estruturais (com as estereoquímicas corretas) para os intermediários **11** e **12**. 10 pt

7.8 Quais dos seguintes reagentes podem ser usados nas etapas **(n)** e **(o)** (conversão de **12** em **14**), respectivamente? 5 pt

- (a) **(n)** NaH, MeI; **(o)** H_2 , Pd-C
- (b) **(n)** NaH, Me_2SO_4 ; **(o)** NaBH_4
- (c) **(n)** NaH, MeI; **(o)** LiAlH_4
- (d) **(n)** H_2 , Pd-C; **(o)** NaH, MeI
- (e) **(n)** NaH, MeI; **(o)** H_2 , C

7.9 A conversão de **6** em **8** poderia, a princípio, ser realizada pela reação de **6** diretamente com 1-bromopropan-2-ona. A reação foi realizada, mas em vez da alquilação direta desta halocetona, o enolato de **6** atacou preferencialmente a carbonila deste eletrófilo, resultando na formação de dois epóxidos diastereoisoméricos na proporção de 3:2. Represente as fórmulas estruturais para cada um dos dois epóxidos (**A** e **B**). 20 pt

7.10 Com vistas à produção das enokipodinas **C** e **D**, o composto **13** foi submetido à reação de epoxidação com peróxido de hidrogênio em metanol. A reação resultou na formação de um epóxido (**16**) em 51% de rendimento. Observou-se que, com tempo prolongado de reação, um alqueno com fórmula molecular $C_{18}H_{24}O_4$ (**15**) foi também formado. Represente a estrutura de **16**, bem como a estrutura de **15**, indicando corretamente suas estereoquímicas. 20 pt

7.11 A reação de alquilação de **9** é estereosseletiva, resultando no composto **10**. Represente a fórmula estrutural tridimensional para o intermediário formado pela reação entre **9** e *s*-BuLi. Nesta fórmula, indique as setas do movimento dos elétrons envolvidos na reação deste intermediário com MeI, de modo a justificar a estereoquímica do produto **10**. 10 pt

Códigos e fórmulas:

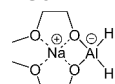
LDA - Diisopropil amideto de lítio

DCM - Diclorometano

AcONa - Acetado de sódio

Ac₂O - Anidrido acético

Red-Al - bis(2-metoxietoxi)aluminio diidreto de sódio



NMO - N-óxido de N-metilmorfolina



CAN - Nitrato de amônio e cério.



**PROGRAMA NACIONAL
OLIMPÍADAS DE QUÍMICA**

CADERNO DE RESPOSTAS

Nome:	
e-mail:	
Sigilo:	

Redução eletroquímica de CO_2

15% do total										
Questão	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	Total
Pontuação	8	6	4	4	6	20	20	20	12	100
Nota										

1.1 (8 pt)

1.2 (6 pt)

1.3 (4 pt)

1.4 (4 pt)

[] (a)

[] (b)

[] (c)

[] (d)

[] (e)

1.5 (6 pt)

1.6 (20 pt)

1.7 (20 pt)

1.8 (20 pt)



Sigilo: _____

1.9 (20 pt)

Cristais e pedras naturais

15% do total												
Questão	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	2.10	2.11	Total
Pontuação	4	6	6	5	10	4	10	15	5	10	25	100
Nota												

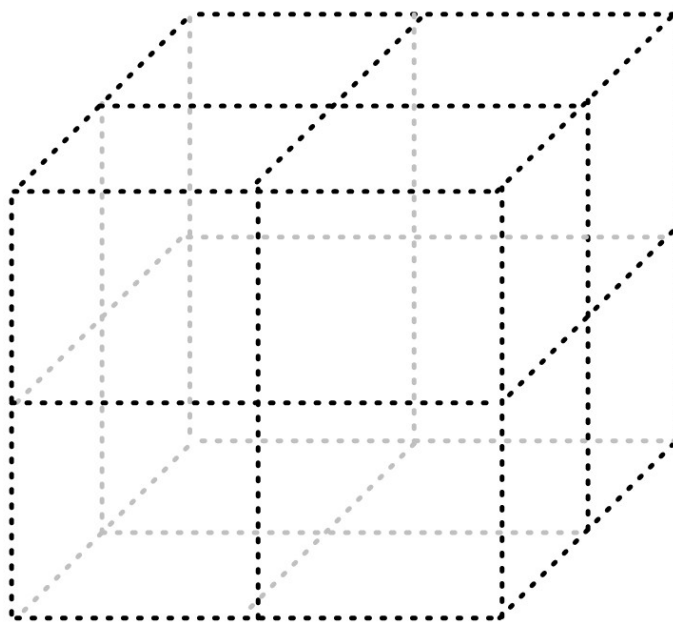
2.1 (4 pt)

Fórmula mínima: _____

Estado de oxidação do Cobre: _____

Sigilo: _____

2.2 (6 pt)



Nº de átomos de Cu: _____

Nº de átomos de O: _____

2.3 (6 pt)

Parâmetro de rede a (em): _____

Densidade da cuprita: _____ $g\ cm^{-3}$

2.4 (5 pt)

Óxido X: _____

Reações balanceadas:

2.5 (10 pt)

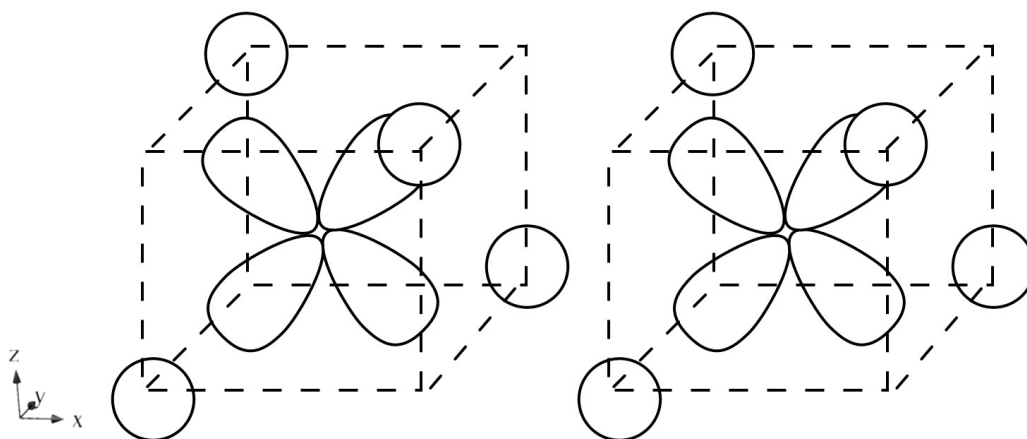
Nº de átomos de Cu: _____

Nº de átomos de O: _____

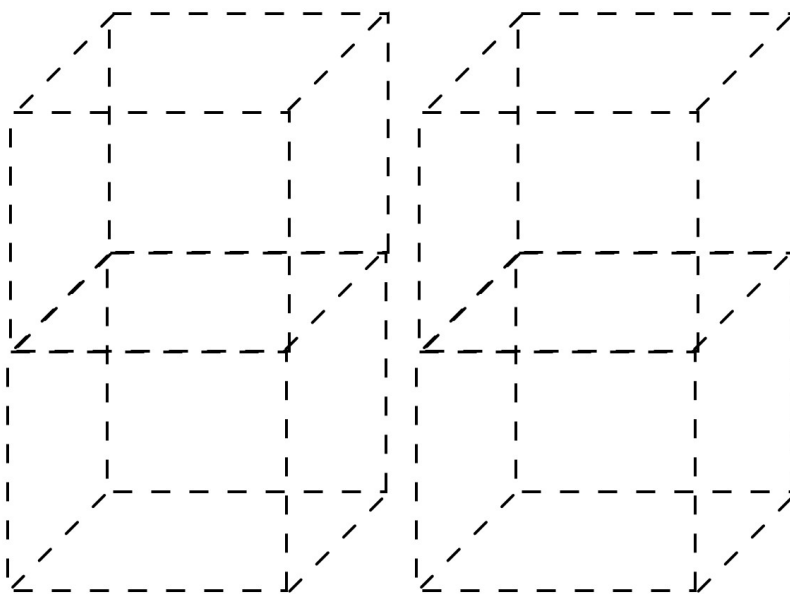
2.6 (4 pt)

Nº de coordenação do Cu: _____ Tipo de ambiente de coordenação: _____

2.7 (10 pt)



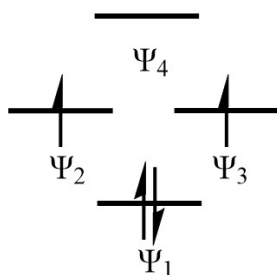
2.8 (15 pt)



2.9 (5 pt)

[] (a) [] (b) [] (c)

2.10 (10 pt)



Ψ_1



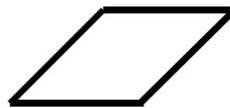
Ψ_3



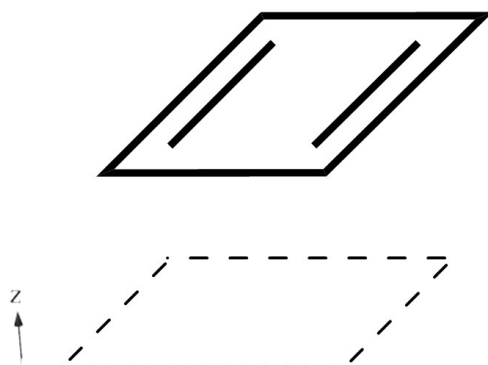
Ψ_2



Ψ_4



2.11 (25 pt)

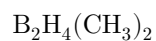


$d(z^2)$	
$d(x^2-y^2)$	
$d(xz)$	
$d(yz)$	
$d(xy)$	

Boranas e organoboranos

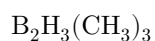
15% do total										
Questão	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	Total
Pontuação	16	10	18	18	4	8	6	10	10	100
Nota										

3.1 (16 pt)



Geometria dos átomos de boro: _____

Geometria dos átomos de boro: _____



Geometria dos átomos de boro: _____

Geometria dos átomos de boro: _____

3.2 (10 pt)

X

Y

3.3 (18 pt)

Moléculas 1 e 2

3.4 (18 pt)

Molécula 3

Molécula 4

3.5 (4 pt)

3.6 (8 pt)

3.7 (6 pt)

3.8 (10 pt)

3.9 (10 pt)

Reações clock

15% do total								
Questão	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Total
Pontuação	12	10	12	18	18	12	18	100
Nota								

4.1 (12 pt)

4.2 (10 pt)

4.3 (12 pt)



Sigilo: _____

4.4 (18 pt)

4.5 (18 pt)

4.6 (12 pt)

4.7 (18 pt)

Síntese da vanilina

10% do total			
Questão	5.1	5.2	Total
Pontuação	70	30	100
Nota			

5.1 (70 pt)

5.2 (30 pt)

Escovas Moleculares

15% do total										
Questão	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	Total
Pontuação	5	10	10	20	10	10	20	10	5	100
Nota										

6.1 (5 pt)

[] (a)

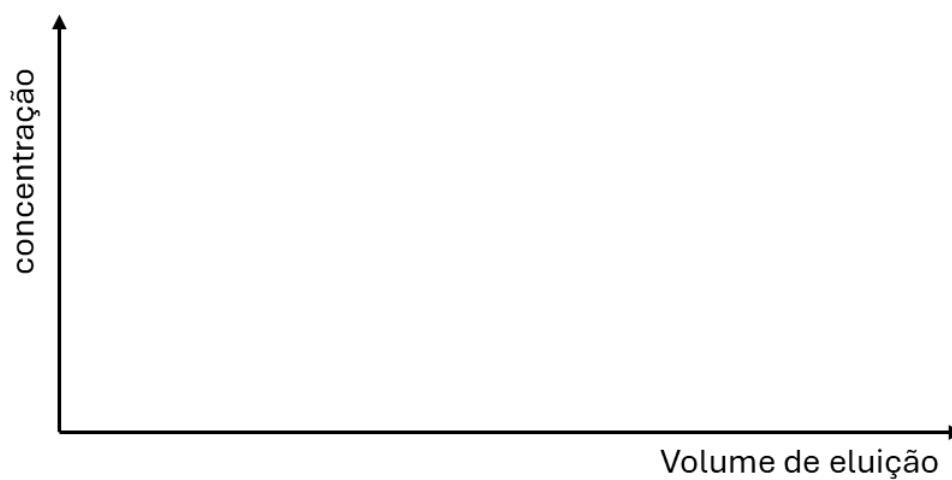
[] (b)

[] (c)

[] (d)

[] (e)

6.2 (10 pt)



6.3 (10 pt)

6.4 (20 pt)

C1: _____

C2: _____

6.5 (10 pt)

6.6 (10 pt)

6.7 (20 pt)

Porcentagem: _____ %

6.8 (10 pt)

Grau de polimerização médio: _____

6.9 (5 pt)

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Sesquiterpenos

15% do total												
Questão	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	7.10	7.11	Total
Pontuação	4	5	5	6	5	10	10	5	20	20	10	100
Nota												

7.1 (4 pt)

1a	1b	2a	2b
----	----	----	----

7.2 (5 pt)

 (a) (b) (c) (d) (e)

7.3 (5 pt)

7.4 (6 pt)

Reagente (c)	Reagente (d)	Reagente (e)
--------------	--------------	--------------

7.5 (5 pt)

 (a) (b) (c) (d) (e)

7.6 (10 pt)Fórmula de **8**Fórmula de **(i)**

Nome IUPAC:

7.7 (10 pt)Fórmula de **11**Fórmula de **12****7.8** (5 pt) (a) (b) (c) (d) (e)**7.9** (20 pt)Epóxido **A**Epóxido **B****7.10** (20 pt)Alqueno **15**Epóxido **16**

7.11 (10 pt)