



CADERNO DE QUESTÕES

Nome:	
e-mail:	
Sigilo:	



Olimpíada Brasileira de Química 2025 **Seletivas internacionais FASE II**

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 4 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:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$
Pressão atmosférica:	$p_{atm} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero da escala Celsius:	$273,15 \text{ K}$
Constante de Faraday:	$F = 9,6486 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
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 :	$S = k_B \ln W$
Variação 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 $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Variação de entalpia com a temperatura:	$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ(T_2 - T_1)$
Variação 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:	$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma M}{\rho R T r}$
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:	$A = \epsilon lc$
Coeficiente de acidez efetiva:	$\alpha_{Y(H)} = 1 + [H^+]\beta_1^H + [H^+]^2\beta_2^H + \dots + [H^+]^6\beta_6^H$
Coeficiente do efeito do íon coexistente:	$\alpha_{Y(H)} = 1 + [N]K_{NY}$
Concentração do íon metálico no ponto estequiométrico:	$pM'_{pe} = 1/2(\lg K'_{MY} - \lg c_M^{pe})$

Disco de Newton

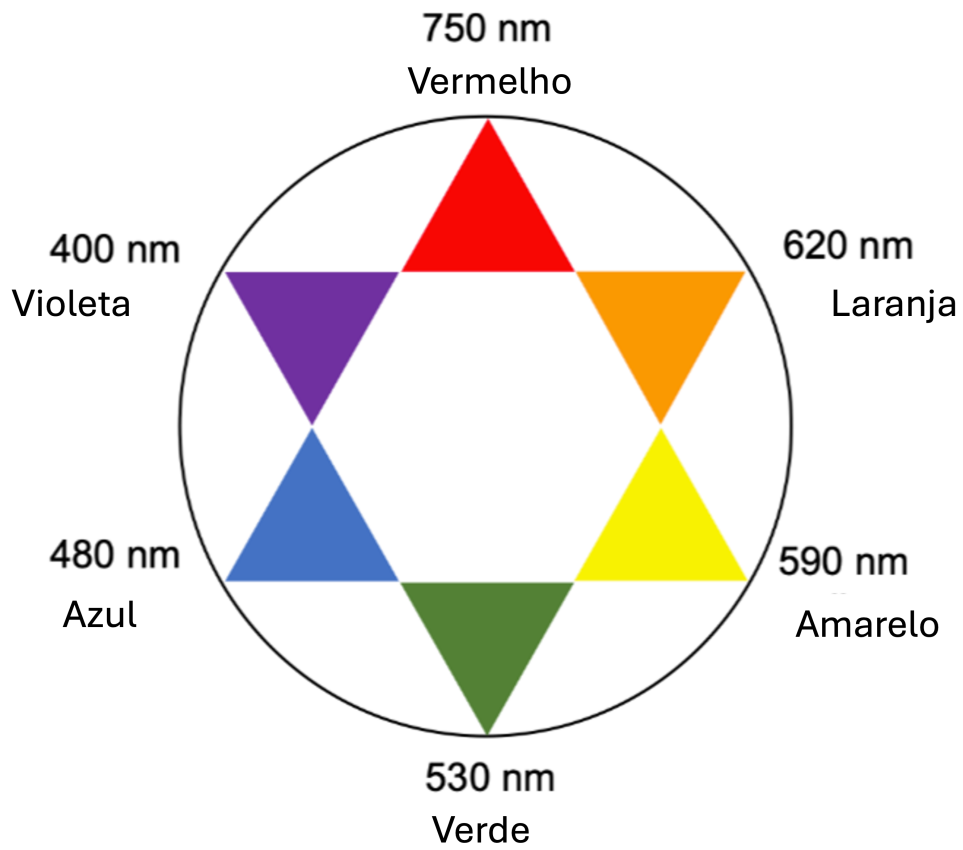


Tabela periódica

1

H

hidrogênio

1,008

2

He

hélio

4,0026

3

Li

lítio

6,94

número atômico

símbolo químico

nome

peso atômico (massa atômica relativa)

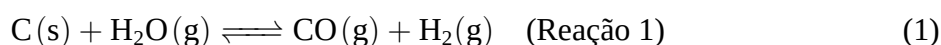
13	14	15	16	17	18													
5	6	7	8	9	10													
B	C	N	O	F	Ne													
boro	carbono	nitrogênio	oxigênio	flúor	neônio													
10,81	12,011	14,007	15,999	18,998	20,180													
13	14	15	16	17	18													
Al	Si	P	S	Cl	Ar													
alumínio	silício	fósforo	enxofre	cloro	argônio													
26,982	28,085	30,974	32,06	35,45	39,95													
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
potássio	cálcio	escândio	titânio	vanádio	cromio	manganês	ferro	cobalto	níquel	cobre	zinco	gálio	germânio	arsênio	selênio	bromo	criptônio	
39,098	40,078(4)	44,956	47,867	50,942	51,996	54,938	55,845(2)	58,933	58,693	63,546(3)	65,38(2)	69,723	72,630(8)	74,922	78,971(8)	79,904	83,798(2)	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
rubídio	estrôncio	ítrio	zircônio	nióbio	molibdênio	tecnécio	rutênio	ródio	paládio	prata	cádmio	índio	estanho	antimônio	telúrio	iodo	xenônio	
85,468	87,62	88,906	91,222(3)	92,906	95,95	[97]	101,07(2)	102,91	106,42	107,87	112,41	114,82	118,71	121,76	127,60(3)	126,90	131,29	
55	56	57 a 71		72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba			Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
césio	bário			háfnio	tântalo	tungstênio	rênio	ósmio	irídio	platina	ouro	mercúrio	tálio	chumbo	bismuto	polônio	astato	radônio
132,91	137,33			178,486(6)	180,95	183,84	186,21	190,23(3)	192,22	195,08	196,97	200,59	204,38	207,2	208,98	[209]	[210]	[222]
87	88	89 a 103		104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra			Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
frâncio	rádio			rutherfordio	dúbnio	seabórgio	bóhrio	hássio	meitnério	darmstádio	roentgênio	copernício	nihônio	fleróvio	moscóvio	livermório	tennesso	oganessônio
[223]	[226]			[267]	[268]	[269]	[270]	[269]	[277]	[281]	[282]	[285]	[286]	[290]	[290]	[293]	[294]	[294]
				57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				lantânio	cério	praseodímio	neodímio	promécio	samário	europio	gadolínio	térbio	disprósio	hólmio	érbio	túlio	itérbio	lutécio
				138,91	140,12	140,91	144,24	[145]	150,36(2)	151,96	157,249(2)	158,93	162,50	164,93	167,26	168,93	173,05	174,97(1)
				89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
				actínio	tório	protactínio	urânio	neptúnio	plutônio	américio	cúrio	berquílio	califórnio	einstênio	férmio	mendelévio	nobélio	laurêncio
				[227]	232,04	231,04	238,03	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[262]

3 — número atômico
Li — símbolo químico
 lítio — nome
 6,94 — peso atômico (massa atômica relativa)

Questão 1: O Gás de Água e a Indústria do Século XIX

20% do total										
Questão	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	Total
Pontuação	16	16	20	10	6	10	6	12	4	100
Nota										

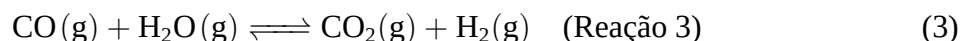
O **gás de água** (water gas) foi um importante combustível gasoso utilizado no século XIX para iluminação e aquecimento. Sua produção envolve a reação de vapor d'água com coque (carbono) em alta temperatura:



Essa reação é altamente endotérmica. Para manter a temperatura do reator, o processo era intercalado com a injeção de ar, promovendo a combustão do coque:



Além disso, durante a produção, ocorre simultaneamente a **reação de deslocamento gás-água** (water-gas shift reaction):



Considere os seguintes dados termodinâmicos a 298 K:

Substância	Fórmula	Estado	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Carbono (grafite)	C	s	0	0	5,7
Vapor d'água	H ₂ O	g	-241,8	-228,6	188,8
Monóxido de carbono	CO	g	-110,5	-137,2	197,7
Hidrogênio	H ₂	g	0	0	130,7
Dióxido de carbono	CO ₂	g	-393,5	-394,4	213,8
Oxigênio	O ₂	g	0	0	205,1

Constante dos gases: $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,082 \text{ 057 L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ atm}$.

Estequiometria e energia na combustão.

- 1.1** (16 Pontos) O gás de água bruto, antes de qualquer purificação, é uma mistura equimolar de CO e H₂, supondo que a reação (1) seja a única fonte e que todo vapor se converta. Calcule o volume de ar (20% O₂ em volume, nas CNTP) necessário para a combustão completa de 1,00 m³ desse gás (também medido nas CNTP). Escreva as equações de combustão envolvidas.
- 1.2** (16 Pontos) Determine a quantidade de calor liberada na combustão completa de 1,00 mol do gás de água (mistura equimolar CO/H₂) a 298 K e pressão constante. Utilize as entalpias de formação fornecidas. Calcule também a variação de energia interna (ΔU°) para essa combustão, considerando que a água formada está no estado vapor.

Considere agora a reação de deslocamento (3) operando a 1100 K. Sabe-se que a constante de equilíbrio K_p para essa reação a 1100 K vale 1,43.

- 1.3** (20 Pontos) Numa etapa do processo, uma corrente gasosa contendo 1,00 mol de CO, 2,00 mol de H₂O(g) e 0,50 mol de H₂ (proveniente de um reator anterior) é alimentada em um reator a 1100 K e pressão total constante de 1,00 atm. Calcule a composição molar no equilíbrio.

Termodinâmica e princípio de Le Chatelier.

Utilize os dados da tabela para responder:

- 1.4** (10 Pontos) Calcule a variação de entalpia padrão (ΔH°) e a variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) a 298 K para as reações (1) e (3).
- 1.5** (6 Pontos) Analise as afirmativas abaixo e **assinale a ou as alternativas corretas**:
- ☐ I. A reação (1) é endotérmica e não espontânea a 298 K.
 - ☐ II. A reação (3) é exotérmica e espontânea a 298 K.
 - ☐ III. A reação (1) é favorecida por altas temperaturas, enquanto a reação (3) é favorecida por baixas temperaturas.
 - ☐ IV. Ambas as reações são espontâneas a 298 K, mas apenas a reação (3) é exotérmica.
- 1.6** (10 Pontos) Para a reação de deslocamento (3), determine a temperatura na qual $K_p = 1$. Para isso, utilize a aproximação de que ΔH° e ΔS° são constantes no intervalo de temperatura considerado.
- 1.7** (6 Pontos) Sobre o efeito da pressão no sistema, considere as afirmações abaixo e **assinale a ou as alternativas corretas**:
- ☐ I. Para a reação (1) isolada, um aumento de pressão desloca o equilíbrio para a esquerda, diminuindo a produção de CO e H₂.
 - ☐ II. A reação (3) é favorecida por aumento de pressão, pois há contração de volume.
 - ☐ III. Considerando o sistema com as duas reações simultâneas, um aumento de pressão total desfavorece a produção total de hidrogênio.
 - ☐ IV. A pressão não tem efeito sobre a reação (3), pois $\Delta n = 0$, mas indiretamente ela é afetada pela redução de CO e H₂O devido ao deslocamento da reação (1).

Balanço energético no processo cíclico.

Historicamente, o gás de água era produzido em um ciclo de duas etapas para contornar a endotermicidade da reação (1):

- **Etapas de sopragem (blow):** Injeta-se ar no leito de coque aquecido, promovendo a combustão do carbono (reação 2). O calor liberado aquece o leito.
- **Etapas de produção (make):** Interrompe-se o ar e injeta-se vapor. O vapor reage com o coque (reação 1), produzindo o gás de água, e a temperatura cai.

Suponha que todo o carbono consumido na etapa de sopragem seja convertido a CO_2 (reação 2). Na etapa de produção, todo o vapor é convertido segundo a reação (1), e não há ocorrência significativa da reação de deslocamento (para simplificar). Deseja-se que o calor liberado na sopragem seja exatamente suficiente para suprir a energia necessária à produção, mantendo a temperatura constante (processo isotérmico ideal).

1.8 (12 Pontos) Calcule a razão molar $n_{\text{C(queimado)}}/n_{\text{C(gaseificado)}}$ (ou seja, a quantidade de carbono queimado com ar para cada mol de carbono que reage com vapor) necessária para que o balanço térmico seja nulo. Considere que ambas as etapas ocorrem a 298 K (valores de ΔH padrão). Na prática, as temperaturas são muito mais altas, mas esta aproximação fornece um limite inferior.

1.9 (4 Pontos) Considerando agora que as reações ocorrem a uma temperatura típica de 1100 K, analise as afirmativas abaixo e **assinale a ou as alternativas corretas**:

- ☐ I. A razão calculada no item (g) permaneceria a mesma, pois os ΔH de reação são independentes da temperatura.
- ☐ II. A razão necessária seria maior do que a calculada a 298 K, pois a reação (1) se torna mais endotérmica com o aumento da temperatura.
- ☐ III. A razão necessária seria menor, pois a combustão do carbono libera mais calor a altas temperaturas.
- ☐ IV. Para um cálculo preciso, seria necessário integrar as capacidades caloríficas para determinar os ΔH a 1100 K.

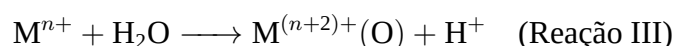
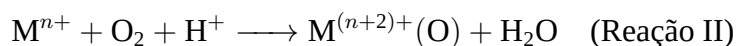
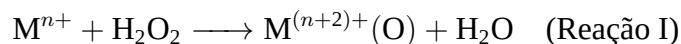
Questão 2: Complexos metal-oxos

20% do total									
Questão	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Total
Pontuação	9	20	5	17	8	25	6	10	100
Nota									

Espécies metálicas com alto número de oxidação são intermediários oxidantes fundamentais em uma variedade de reações biológicas de oxidação envolvidas na respiração, metabolismo e fotossíntese.

Esses metais podem se coordenar com o oxigênio formando uma ligação dupla ($M=O$) e são consideradas espécies oxo (representadas genericamente como $M^{x+}(O)$).

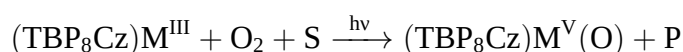
A seguir são exibidas três reações que podem acontecer bioquimicamente para gerar espécies oxo:



Nota: nessas três reações, a única alteração do metal é a formação da ligação $M=O$

2.1 (9 Pontos) Balanceie as reações I, II e III, adicionando elétrons onde for necessário.

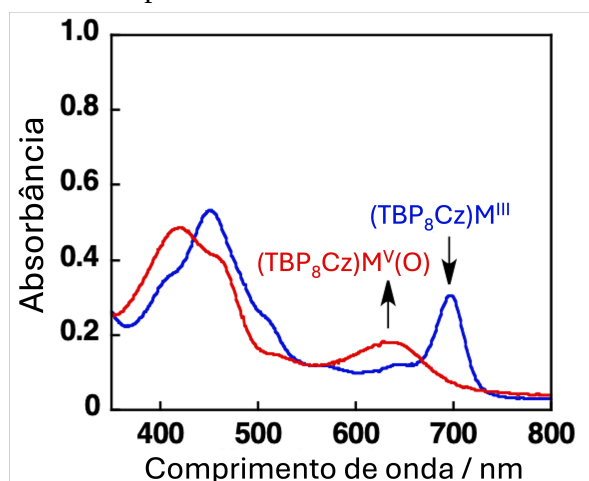
Um grupo de pesquisadores [1], estudou a fotooxidação de um complexo de um metal **M**. O complexo $(TBP_8Cz)M^{III}$ reage com O_2 e derivados de tolueno (chamados aqui de Substrato **S**) na presença de luz azul (450 nm), formando $(TBP_8Cz)M^V(O)$ e um produto **P** derivado de **S**, conforme equação a seguir:



Em um teste, o rendimento quântico da reação foi de aproximadamente 0,5% (ou seja apenas 0,5% dos fótons incididos efetivamente causaram reação). Sabendo que a reação tem uma estequiometria de 1 fóton para cada complexo:

2.2 (20 Pontos) Calcule a energia luminosa (em kJ) que foi incidida para reagir completamente 5×10^{-4} mol de complexo.

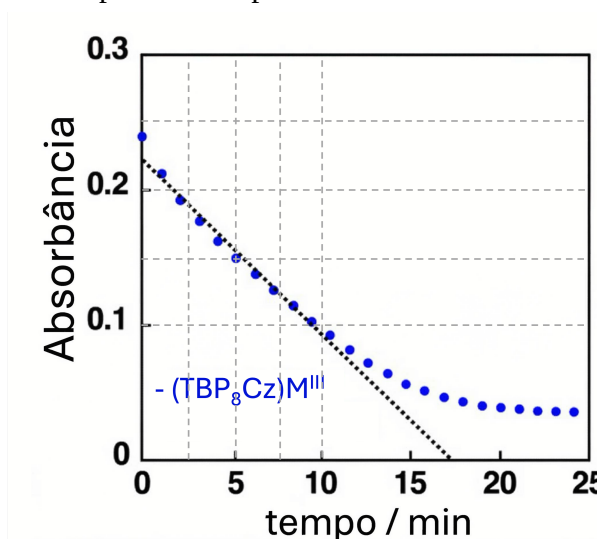
Essa reação foi acompanhada por espectroscopia de absorvância como mostrado na figura 1. A linha azul representa o início do experimento e a vermelha o término.



2.3 (5 Pontos) Com base no espectro é correto afirmar que

- ☐ O campo cristalino aumentou com a oxidação, conforme esperado para metais de número de oxidação maior.
- ☐ O campo cristalino aumentou com a oxidação, sendo o contrário do esperado para metais de número de oxidação maior.
- ☐ O campo cristalino diminuiu com a oxidação, conforme esperado para metais de número de oxidação maior.
- ☐ O campo cristalino diminuiu com a oxidação, sendo o contrário do esperado para metais de número de oxidação maior.

Para a determinação da cinética dessa reação, inicialmente utilizou-se um grande excesso de O₂ e de substrato. O gráfico de absorvância em função do tempo é mostrado na Figura 2. Considere válido para esse experimento apenas o tempo até t = 9 min



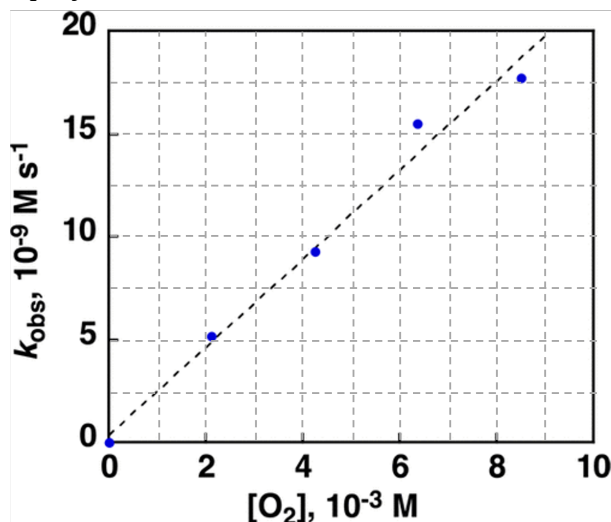
Os pesquisadores determinaram, utilizando a reta tracejada, que a ordem cinética para o complexo metálico era zero e ainda determinaram a constante de velocidade observada k_{obs} .

2.4 (17 Pontos) Sabendo que a absorvidade molar do (TBP₈Cz)M^{III} é $\epsilon = 3,2 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e que o caminho óptico foi de 1 cm, calcule k_{obs} em $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Para determinar as ordens para o O_2 e para o substrato e a constante de velocidade global da reação, os pesquisadores fizeram dois experimentos. No primeiro, mantiveram a concentração de substrato em grande excesso e a de O_2 foi variada, traçando-se o gráfico de k_{obs} vs $[O_2]$ (Figura 3). Nesse experimento, pode-se considerar que a velocidade é $v = k_{obs} = k_1[O_2]^n$.

Em seguida fizeram o contrário, mantendo concentração de O_2 em grande excesso e variando a de substrato traçando o gráfico de k_{obs} vs $[S]$. Nesse experimento, pode-se considerar que a velocidade é $v = k_{obs} = k_2[S]^z$.

- 2.5 (8 Pontos) Sabendo que ambos os gráficos k_{obs} vs $[O_2]$ e k_{obs} vs $[S]$ mostram um comportamento linear, determine a ordem para o O_2 , para o substrato S, a ordem global da reação e escreva a equação de velocidade.



- 2.6 (25 Pontos) Sabendo que para a obtenção do gráfico da figura 3 a concentração de substrato foi de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ determine a constante de velocidade global da reação (k). Se você não determinou as ordens de reação no item anterior utilize um valor inteiro para n e z à sua escolha, indicando claramente esses valores.

Determinação do Metal M

O metal M dos complexos mostrados é um metal da primeira série de metais de transição com grande número de estados de oxidação estável e que no seu estado mais oxidado forma um ânion com coloração intensa em água que possui grande absorbância na região do verde-amarelo. Ademais, em sua forma mais oxidada, reage com íons como oxalato e tiosulfato, descolorindo a solução.

- 2.7 (6 Pontos) Determine o metal M e escreva qual a cor de seus íons no estado mais oxidado.
- 2.8 (10 Pontos) Determine a configuração eletrônica d^n desse metal nos estados de oxidação dos complexos relatados anteriormente $(TBP_8Cz)M^{III}$ e $(TBP_8Cz)M^V(O)$ e determine a energia de estabilização do campo cristalino em geometria octaédrica para ambos os estados de oxidação em uma situação de spin alto.

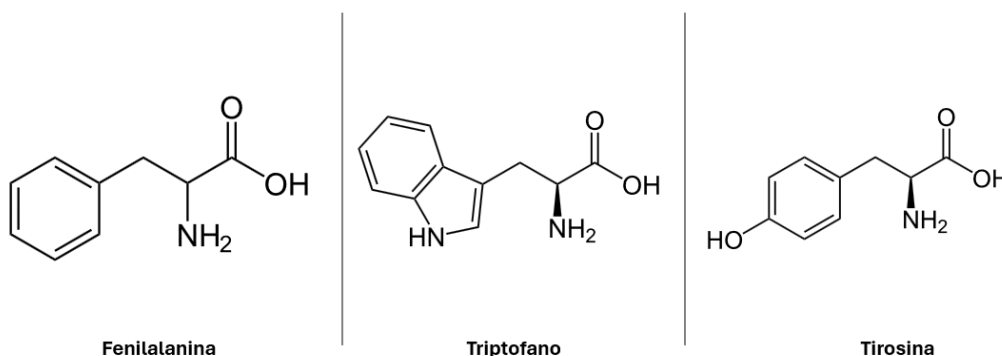
Questão 3: Aminoácidos Aromáticos e Polímeros de Coordenação

20% do total										
Questão	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	Total
Pontuação	25	7	10	7	7	20	10	7	7	100
Nota										

Parte 1: Aminoácidos Aromáticos

Aminoácidos são monômeros bifuncionais caracterizados pela presença de um grupo amina ($-NH_2$) e um grupo carboxila ($-COOH$) ligados a um centro quiral comum, o carbono α . A diversidade funcional das proteínas advém das cadeias laterais (grupos R), que conferem propriedades físico-químicas específicas a cada aminoácido.

Dentre os aminoácidos naturais, a fenilalanina (Phe), o triptofano (Trp) e a tirosina (Tyr) destacam-se pela presença de núcleos aromáticos. Essas estruturas não apenas influenciam a hidrofobicidade local das proteínas, mas também permitem reatividades químicas singulares através de sistemas π deslocalizados e substituições eletrofílicas características de compostos aromáticos.



Três tubos de ensaio, identificados de A a C, contêm soluções aquosas de triptofano (Trp), fenilalanina (Phe) e tirosina (Tyr). Com o intuito de proceder à identificação inequívoca de cada espécie, alíquotas destas soluções foram submetidas aos protocolos experimentais descritos abaixo:

- **Teste 1:** Adicionou-se mistura nitrante (HNO_3 conc. / H_2SO_4 conc.) a cada tubo. Observou-se que as soluções A e B apresentaram reatividade imediata, desenvolvendo coloração amarela. A solução C permaneceu inalterada à temperatura ambiente, tornando-se amarela apenas sob aquecimento prolongado e vigoroso, devido à formação do composto D.
- **Teste 2:** A solução A foi tratada com uma solução de nitrato de mercúrio(II), $Hg(NO_3)_2$, em meio de HNO_3 concentrado. Sob aquecimento suave, a mistura desenvolveu uma coloração vermelha intensa com subsequente formação de precipitado. Este teste é fundamentado na nitração in situ do anel aromático seguida pela formação de um complexo de coordenação.

- **Teste 3:** À solução B, adicionou-se formaldeído ($HCHO$, 40% v/v). Subsequentemente, H_2SO_4 concentrado foi vertido cuidadosamente pelas paredes do tubo para a formação de uma interface. Observa-se a formação de um anel violeta na interface. A coloração decorre da condensação do reagente carbonílico com duas moléculas do aminoácido, com formação de novas ligações C–C e de um produto altamente conjugado, responsável pela absorção na região do visível.

3.1 (25 Pontos) **Identifique** o aminoácido presente em cada tubo utilizando a notação de três letras fornecida (**Phe, Trp, Tyr**).

3.2 (7 Pontos) **Desenhe** a estrutura química do composto **D**.

3.3 (10 Pontos) **Desenhe** a estrutura do composto **E**.

3.4 (7 Pontos) Em meio fortemente ácido, o formaldeído torna-se altamente reativo na reação descrita para o composto B. Quais das afirmações a seguir explicam corretamente essa ativação? (**Assinale todas as alternativas corretas.**)

- ☐ A protonação do oxigênio da carbonila diminui a energia do orbital π^* (LUMO), aumentando o caráter eletrofílico do carbono carbonílico.
- ☐ A protonação converte o formaldeído em um nucleófilo mais forte.
- ☐ A protonação elimina o sistema π da carbonila, tornando o carbono radicalar.
- ☐ A protonação da carbonila aumenta a polarização da ligação C=O, intensificando a deficiência eletrônica no carbono carbonílico.
- ☐ O ácido sulfúrico promove a homólise da ligação C–H do formaldeído, gerando um radical metileno altamente reativo.

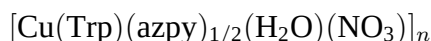
3.5 (7 Pontos) Sobre o Teste 1, avalie as afirmações a seguir. (**Assinale todas as alternativas corretas**)

- ☐ A reação ocorre por um mecanismo de substituição eletrofílica aromática.
- ☐ A espécie eletrofílica responsável pela reação é o íon (NO^+).
- ☐ A etapa determinante da velocidade corresponde à formação do complexo σ (íon arenônio) resultante do ataque do sistema π aromático ao eletrófilo nitrante.
- ☐ A reação ocorre por adição nucleofílica direta ao anel aromático.
- ☐ A reação ocorre por um mecanismo concertado no qual formação do intermediário σ e desprotonação acontecem simultaneamente.

Parte 2: Polímeros de Coordenação

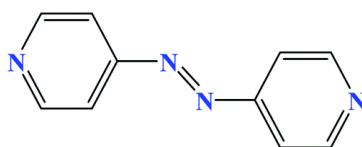
Polímeros de coordenação são estruturas supramoleculares formadas pela ligação repetitiva entre centros metálicos e ligantes orgânicos capazes de conectar mais de um metal. A conectividade dos ligantes e a geometria do centro metálico determinam a dimensionalidade final da rede formada.

Em um estudo recente, um polímero de coordenação foi obtido a partir de Cu(II), triptofano (Trp) e 4,4'-azopiridina (azpy). A análise por difração de raios X de monocristal revelou que cada centro Cu^{2+} apresenta número de coordenação 6, com geometria octaédrica distorcida. Com a seguinte fórmula molecular:



Os dados estruturais indicam que:

- A 4,4'-azopiridina (*azpy*) atua como um ligante neutro bidentado do tipo ponte, coordenando-se através de seus dois nitrogênios piridínicos situados em extremidades opostas.
- O triptofano (*Trp*) apresenta um modo de coordenação incomum: atua como quelato bidentado ($\kappa^2\text{N}, \text{O}$) em um centro metálico e, simultaneamente, utiliza o segundo oxigênio do grupo carboxilato para coordenar-se a um centro de *Cu(II)* adjacente.

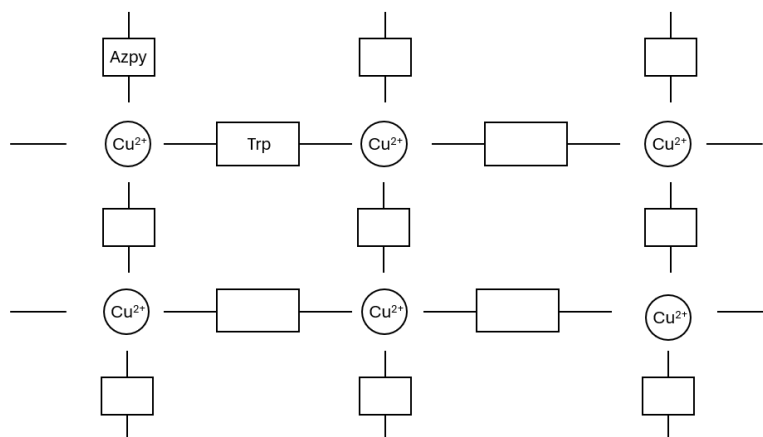


azpy = 4,4'-azopyridine

3.6 (20 Pontos) Abaixo é apresentado um diagrama esquemático de uma seção da estrutura polimérica, onde os ligantes axiais (H_2O e NO_3^-) foram omitidos para destacar o plano equatorial de coordenação. O diagrama ilustra a conectividade entre os centros metálicos e alguns ligantes já posicionados.

Complete os espaços vazios do diagrama preenchendo-os com:

- **Azpy**: para o ligante 4,4'-azopiridina conectando dois centros metálicos.
- **Trp**: para o ligante triptofanato atuando como ponte entre centros metálicos.
- **X**: para as posições que não possuem ligantes de conexão.



3.7 (10 Pontos) Os centros de Cu^{2+} no complexo apresentam geometria octaédrica distorcida, com as duas ligações axiais significativamente mais longas que as quatro ligações equatoriais. Qual das seguintes afirmações descreve corretamente a origem desta distorção e as suas consequências sobre os orbitais d do metal?

- ☐ A configuração d^9 do Cu^{2+} resulta em uma ocupação eletrônica assimétrica nos orbitais do conjunto e_g ; a elongação axial reduz a simetria do sistema, estabilizando o orbital d_{z^2} e desestabilizando o orbital $d_{x^2-y^2}$.
- ☐ A distorção ocorre porque os orbitais do conjunto t_{2g} do Cu^{2+} interagem mais fortemente com os ligantes axiais do que com os ligantes situados no plano equatorial.
- ☐ A elongação axial promove a estabilização simultânea de ambos os orbitais do conjunto e_g , eliminando a degenerescência entre eles sem alterar suas energias relativas.
- ☐ A distorção é uma consequência direta de que todos os complexos octaédricos com número ímpar de elétrons nos orbitais d são intrinsecamente instáveis e sofrem distorção estrutural.
- ☐ Este tipo de distorção geométrica é uma propriedade exclusiva de complexos octaédricos que possuem configuração eletrônica d^9 .

Parte 3: Catálise Heterogênea

O polímero $[Cu(Trp)(azpy)_{1/2}(H_2O)(NO_3)]_n$ atua como catalisador heterogêneo em reações de acoplamento de Suzuki–Miyaura. A ativação do material ocorre via descoordenação térmica das moléculas de água sob atmosfera inerte, gerando sítios metálicos coordenativamente insaturados que atuam como centros ativos.

Em um ensaio catalítico:

1. 0,2500 g do polímero precursor foram aquecidos, resultando na liberação de 0,00901 g de H_2O .
2. O catalisador ativado foi empregado na reação entre 1,200 g de iodobenzeno ($M = 204,00 \text{ g mol}^{-1}$) e excesso de ácido fenilborônico.
3. Ao final do processo, isolaram-se 0,563 g de bifenil ($M = 154,21 \text{ g mol}^{-1}$).

Considere que cada molécula de água liberada corresponde à geração de um sítio catalítico ativo de cobre.

3.8 (7 Pontos) **Determine** a quantidade de matéria (em mol) de sítios catalíticos ativos gerados durante a etapa de ativação de 0,2500 g do polímero precursor.

3.9 (7 Pontos) **Determine** o número médio de moléculas de produto formadas por sítio catalítico.

Nota: Caso você não tenha obtido o valor no item 3.9, utilize para fins de cálculo o valor hipotético de $4,50 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de sítios ativos.

Questão 4: Eletroquímica e Equilíbrio no Tratamento de Piscinas

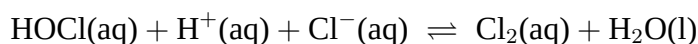
20% do total								
Questão	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Total
Pontuação	16	16	10	10	12	18	18	100
Nota								

Em fevereiro de 2026, uma mulher de 27 anos faleceu após nadar em uma piscina aquecida e coberta (ambiente *indoor*) de uma academia na Zona Leste de São Paulo. A investigação policial apontou que um funcionário sem qualificação técnica manipulou incorretamente os produtos de tratamento da água. Nesta ação o hipoclorito de cálcio, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, foi misturado com um redutor de alcalinidade (ácido muriático, solução de HCl), gerando cloro gasoso, $\text{Cl}_2(\text{g})$, em grande quantidade. O ambiente fechado e mal ventilado favoreceu o acúmulo do gás tóxico, que intoxicou seis pessoas, uma delas fatalmente. A química envolvida nesse trágico acidente abrange diversos aspectos. Com base no contexto apresentado e nos dados fornecidos abaixo, responda aos itens a seguir.

Dados:

Grandeza	Valor
$E^\circ(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})):$	+1,36 V
$E^\circ(\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})):$	+1,50 V
$K_a(\text{HClO}, 25^\circ\text{C})$	$3,0 \times 10^{-8}$
K_H (constante de Henry, Cl_2 em água, 25°C)	$0,062 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$
Massa Molar (Cl_2)	$70,90 \text{ g mol}^{-1}$
Massa Molar ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$)	$142,98 \text{ g mol}^{-1}$
Massa Molar ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	$158,11 \text{ g mol}^{-1}$

- 4.1** (16 Pontos) A equação global para a reação, em meio aquoso, entre o ácido hipocloroso e o ácido clorídrico que resulta na formação de cloro é:



Utilizando os potenciais-padrão de redução fornecidos, calcule a força eletromotriz padrão (ΔE°) dessa reação.

- 4.2** (16 Pontos) Através dos potenciais-padrão de redução fornecidos, determine o potencial padrão para a semirreação de redução do ácido hipocloroso a cloro, em meio ácido. Escreva também a semirreação de redução citada.

Nos próximos itens considere que a piscina possui um volume de 500 m^3 de água e que está num ambiente fechado com volume de 1000 m^3 de ar, com temperatura constante de 25°C . Considere também que todo o cloro formado se deve apenas à reação mostrada no item 4.1 e que ela é a única reação relevante, exceto os equilíbrios naturais, envolvendo os reagentes adicionados (hipoclorito de cálcio e ácido clorídrico). Adicionalmente, considere que após a mistura dos reagentes, alcançou-se o equilíbrio prontamente.

- 4.3** (10 Pontos) Se a pressão parcial do cloro gasoso no ambiente, após a mistura de hipoclorito de cálcio e ácido clorídrico, atingiu $0,0010 \text{ atm}$, calcule o número de mols de $\text{Cl}_2(\text{g})$ liberado na reação.
- 4.4** (10 Pontos) Utilizando a lei de Henry, calcule a concentração de $\text{Cl}_2(\text{aq})$ em mol/L , em equilíbrio, na água da piscina.
- 4.5** (12 Pontos) Se após a adição incorreta de ácido, o pH da água da piscina atingiu o valor de 3,0, qual a fração em mols do íon hipoclorito, ou seja, qual a porcentagem de cloro adicionado à piscina está na forma de hipoclorito? Considere que as espécies, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{aq})$ e $\text{Cl}^-(\text{aq})$ contam juntas com 5% do cloro total.

Para analisar a água da piscina, uma alíquota de $500,00 \text{ mL}$ desta foi coletada e transportada para um laboratório. Com o auxílio de um agente oxidante apropriado e através de ajuste do pH, todo o cloro dissolvido, $\text{Cl}_2(\text{aq})$, foi convertido em íons hipoclorito (considere a estequiometria exata onde 1 mol de Cl_2 é convertido em 2 mols de ClO^-), restando em solução apenas esta espécie derivada do cloro e o cloreto, que não reage nesta análise. A seguir, adicionou-se excesso de íons iodeto (I^-), promovendo a liberação de iodo molecular (I_2). O iodo liberado foi então titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $0,0128 \text{ mol/L}$, sendo o ponto final da titulação indicado pela mudança de cor da solução, devido à presença de um indicador de amido.

- 4.6** (18 Pontos) Se o volume consumido de tiosulfato de sódio foi de $12,50 \text{ mL}$, calcule a concentração de ácido hipocloroso, em equilíbrio, na água da piscina. Observação: Se por algum motivo você não conseguiu resolver o item 4.4, utilize o valor de $0,00003 \text{ mol/L}$ para a concentração do cloro em solução, $\text{Cl}_2(\text{aq})$.
- 4.7** (18 Pontos) Qual foi a massa de hipoclorito de cálcio adicionada à piscina? Observações: Se por algum motivo você não conseguiu resolver o item 4.3, utilize o valor de 20 mols de cloro gasoso liberados, $\text{Cl}_2(\text{g})$; Se por algum motivo você não conseguiu resolver o item 4.4, utilize o valor de $0,00003 \text{ mol/L}$ para a concentração do cloro em solução, $\text{Cl}_2(\text{aq})$. Se por algum motivo você não conseguiu resolver o item 4.6, utilize o valor de $0,00002 \text{ mol/L}$ para a concentração do ácido hipocloroso.

Questão 5: Epoxidação de Alcenos

20% do total								
Questão	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	Total
Pontuação	15	15	14	6	16	16	18	100
Nota								

A epoxidação é uma adição eletrofílica que resulta na formação de um anel de três membros. A figura abaixo mostra como essa reação ocorre quando um alceno reage com um ácido peroxicarboxílico (perácido).

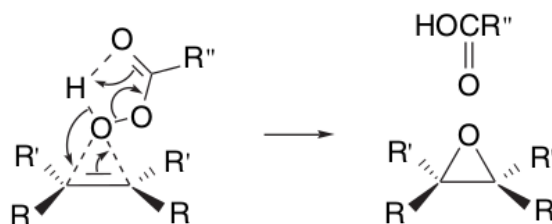


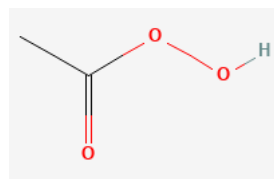
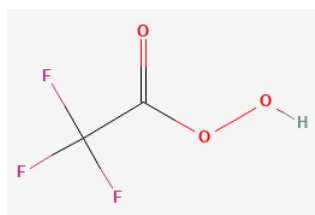
Figura 1: Mecanismo concertado de epoxidação de alcenos por ácidos peroxicarboxílicos.

Em condições suaves e na ausência de catalisadores metálicos, a transformação mostrada converte diretamente a dupla $C=C$ em um anel de três membros, um epóxido, por um processo concertado em que todas as ligações que se formam e se rompem são reorganizadas em um único estado de transição contínuo, sem passagem por carbocátions ou outros intermediários discretos.

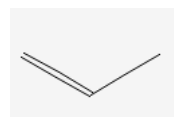
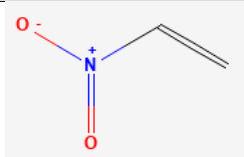
5.1 (15 Pontos) Com base na Figura acima, onde R , R' e R'' representam grupos alquila ou hidrogênio e as geometrias das moléculas são mostradas utilizando cunhas e tracejados, assinale quais assertivas abaixo são verdadeiras:

- ☐ A epoxidação por perácidos ocorre com adição *syn* ao alceno.
- ☐ Um alceno *cis* sempre gera um único epóxido opticamente ativo.
- ☐ Um alceno *trans* pode gerar um epóxido *meso*.
- ☐ Não há inversão de configuração em nenhum dos carbonos da dupla durante a epoxidação.
- ☐ A epoxidação por perácidos é uma reação estereoespecífica: um alceno *cis* gera apenas epóxido *cis*, e um alceno *trans* gera apenas epóxido *trans*.

5.2 (15 Pontos) Tendo em vista que a epoxidação de alcenos por perácidos é uma adição eletrofílica, assinale em cada par abaixo (pares nas linhas), qual deles promove epoxidação com maior velocidade, considerando que eles reagem com o mesmo reagente e sob as mesmas condições:

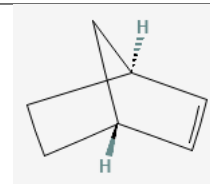
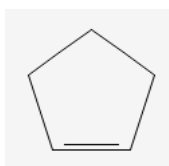


☐ ácido peroxitrifluoroacético ☐ ácido peroxiacético



☐ nitroeteno

☐ propeno



☐ ciclopenteno

☐ norborneno

A epoxidação aqui discutida é também estereosseletiva. A figura abaixo mostra a estrutura do 4-*t*-metilenociclohexano, onde se observa as duas posições possíveis (axial e equatorial) para ataque pelo perácido. Portanto, dois produtos são formados, um com rendimento de 69% e outro com rendimento de 31%.

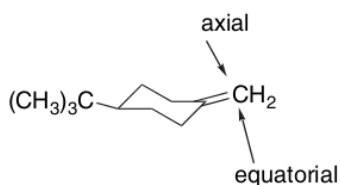


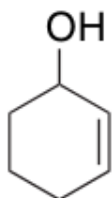
Figura 2: 4-*t*-metilenociclohexano.

5.3 (14 Pontos) Desenhe as estruturas dos dois epóxidos formados, associando-os aos seus rendimentos. Observação: mantenha a estrutura na mesma conformação (cadeira) mostrada na Figura 2.

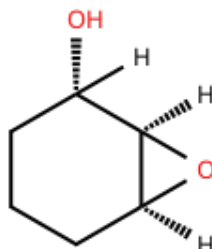
Rendimento = 31%	Rendimento = 69%
-------------------------	-------------------------

Os grupos hidroxila exercem um efeito diretivo na epoxidação, o que envolve a formação de ligação de hidrogênio para estabilizar o estado de transição.

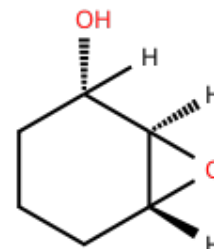
5.4 (6 Pontos) Assinale a opção que mostra a estrutura do epóxido formado a partir da reação do ciclohex-2-en-1-ol (Figura abaixo) com o ácido peroxibenzoico:



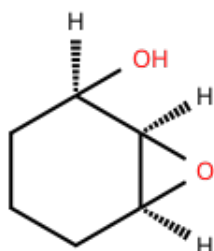
ciclohex-2-en-1-ol



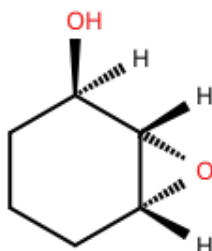
☐ (a)



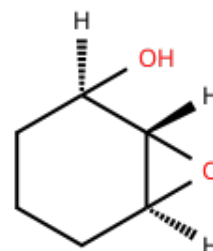
☐ (b)



☐ (c)



☐ (d)

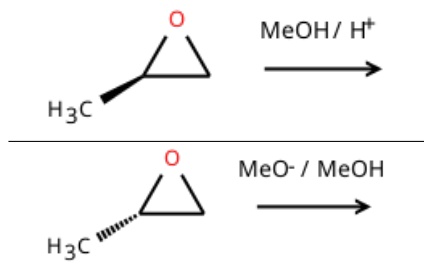


☐ (e)

5.5 (16 Pontos) Desenhe o epóxido formado a partir do *cis*-but-2-eno, em projeção de Fischer, e indique a configuração absoluta (R ou S) de cada um dos centros quirais do anel epóxido.

Epóxidos são intermediários sintéticos versáteis. A abertura nucleofílica do anel pode ocorrer tanto no carbono mais substituído quanto no menos substituído, dependendo das condições reacionais. Em meio ácido, a protonação do oxigênio do epóxido enfraquece as ligações C–O e pode gerar caráter carbocatiônico parcial no estado de transição.

5.6 (16 Pontos) Desenhe as estruturas dos produtos majoritários formados pela abertura dos epóxidos abaixo, a partir das condições reacionais mostradas. Indique a configuração absoluta (R ou S) dos centros quirais formados.



5.7 (18 Pontos) Sobre a abertura nucleofílica de epóxidos e a formação de produtos do tipo Markovnikov ou anti-Markovnikov, analise as assertivas abaixo e assinale as verdadeiras.

- ☐ Na abertura nucleofílica de um epóxido assimétrico em meio ácido aquoso, o ataque nucleofílico ocorre preferencialmente no carbono mais substituído, levando predominantemente ao produto de orientação Markovnikov.
- ☐ Em meio básico, por exemplo na reação de um epóxido com metóxido de sódio em metanol, o nucleófilo ataca preferencialmente o carbono menos substituído do anel epóxido, gerando um produto de orientação anti-Markovnikov.
- ☐ A abertura nucleofílica do óxido de estireno em presença de um ácido de Lewis como SnCl_4 ocorre preferencialmente no carbono benzílico, devido à estabilização da carga positiva por ressonância, resultando em um produto do tipo Markovnikov.
- ☐ A abertura do óxido de estireno catalisada por SnCl_4 ocorre majoritariamente no carbono menos substituído do epóxido, pois o fator estérico domina o processo, levando ao produto anti-Markovnikov.
- ☐ A abertura nucleofílica do epóxido derivado de 1-arilciclohexeno em meio ácido pode envolver um intermediário carbocatiônico relativamente estável, o que pode levar à formação de misturas de produtos estereoisoméricos.
- ☐ A observação de produtos *cis* e *trans* na abertura nucleofílica de um epóxido em meio ácido é consistente com um mecanismo concertado estritamente do tipo $\text{S}_\text{N}2$, no qual não há formação de intermediários carbocatiônicos.