



IV Olimpíada Brasileira do Ensino Superior de Química

FASE III

27/08/2022

INSTRUÇÕES

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

QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

QUÍMICA ANALÍTICA

QUESTÃO 1

| Item | A | B | C | Total |
|--------|---|---|---|-------|
| Pontos | 9 | 7 | 9 | 25 |

Uma indústria farmacêutica após utilizar metil vinil cetona (MVK; but-3-en-2-ona; MM 70,09 g mol⁻¹) para síntese de anabolizantes descartou seu efluente, sem tratamento prévio, contaminando um lago local. Para determinar o nível de contaminação com o MVK, um químico utilizou a técnica de cromatografia por dois métodos distintos.

A Tabela abaixo apresenta as áreas dos picos relativos para os cromatogramas de soluções padrões de MVK obtidos para os dois métodos.

| Método 1 | | Método 2 | |
|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|
| MKV/ $\mu\text{mol L}^{-1}$ | Área | MKV/ $\mu\text{mol L}^{-1}$ | Área |
| 0,75 | 3,05 | 0,5 | 2,58 |
| 1,25 | 5,01 | 1,5 | 7,62 |
| 1,75 | 6,80 | 2,5 | 12,52 |
| 2,25 | 8,44 | 3,5 | 17,01 |
| 2,75 | 10,65 | 4,5 | 21,10 |
| --- | --- | 5,5 | 26,65 |

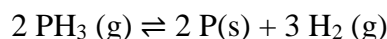
Responda:

- A) Calcule a equação que melhor representa cada método utilizado para determinação do MVK.
- B) Indique qual dos métodos tem a melhor sensibilidade para determinação do MVK. Explique sua escolha.
- C) Uma amostra de 2,5 mL de água do lago contaminado com MVK foi diluída para 100 mL e sua análise produziu uma área de pico relativa de 3,19. Calcule a concentração em ppm do MVK utilizando o método de maior sensibilidade utilizado pelo analista.

QUESTÃO 2

| Item | A | B | C | Total |
|--------|----|---|----|-------|
| Pontos | 10 | 5 | 10 | 25 |

Recentemente a fosfina (PH_3), um gás tóxico e inflamável, virou assunto na mídia após a veiculação de que cientistas haviam encontrado a substância na superfície do planeta Vênus, indicando a possível existência de vida anaeróbia no planeta, conforme pesquisa publicada na revista *Nature Astronomy*. Aqui na Terra, ela já foi utilizada como arma química na Primeira Guerra e hoje tem sido utilizada como pesticida e na fabricação de semicondutores. A fosfina decompõe-se segundo a reação:



Adicionou-se fosfina pura em um recipiente de 1,00 L, rígido e selado, a uma pressão de 0,64 bar e 298 K. Sabendo que 0,725 g de fósforo (P) foram produzidos quando o equilíbrio foi atingido, responda (Dados: u.m.a H = 1,008, P = 30,97; R = 0,08314 bar L mol⁻¹ K⁻¹):

- A) Quais as pressões parciais de H_2 e PH_3 no balão, no equilíbrio?
- B) Qual a constante de equilíbrio para esta reação?
- C) O que acontece com o equilíbrio e em que direção ele se desloca (caso ocorra) se:
- (i) o fósforo é retirado do recipiente?
 - (ii) adiciona-se gás hidrogênio ao recipiente?
 - (iii) dobra-se o volume do recipiente?

QUÍMICA INORGÂNICA

QUESTÃO 3

| Item | A | B | C | D | Total |
|--------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Pontos | 3,6 | 6,4 | 6,4 | 8,6 | 25 |

A análise do comportamento magnético dos íons complexos $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ e $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ em uma balança de Gouy indicou que o peso aparente de um destes dois compostos diminui (indicação de atração da amostra pelo campo magnético da balança), enquanto que para o outro íon complexo aumenta.

- A) Apresente a nomenclatura IUPAC dos dois íons complexos.
- B) Baseando-se nestes dados experimentais esboce o diagrama do campo cristalino para estes íons complexos.
- C) Indique a geometria e a hibridação dos íons complexos.
- D) Escreva a representação redutível das ligações sigma (Γ_σ) do íon $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ e decomponha Γ_σ em representações irreduzíveis.

QUESTÃO 4

| Item | A | Total |
|--------|----|-------|
| Pontos | 25 | 25 |

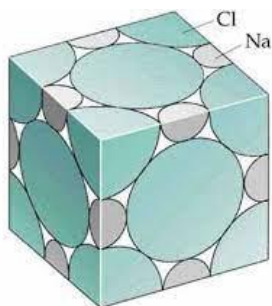
A Tabela abaixo apresenta dados de energia reticular (U_0) para compostos iônicos de haletos de lítio e prata, bem como a diferença entre os valores experimentais e os calculados pela equação de Born-Landé (modelo iônico).

$$\text{Dados: } U = \frac{-e^2 |q_1 q_2|}{4\pi\epsilon_0 r_0} M$$

$$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}; \epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1};$$

A) Explique a variação de concordância (ΔU_0) entre os referidos valores para estes sólidos iônicos.

| | U_0 (kJ/mol) exp | U_0 (kJ/mol) calculado | ΔU_0 (kJ/mol) | Diferença de Eletronegatividade ($\Delta\chi$) | Kps |
|------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|--|-----------------------|
| LiF | 1034 | 1033 | -1 (0,1%) | 3,00 | $3,8 \times 10^{-3}$ |
| LiCl | 840 | 845 | 5 (0,6%) | 2,18 | 226 |
| LiBr | 781 | 798 | 17 (2,2%) | 1,98 | 279 |
| LiI | 718 | 740 | 22 (3,1%) | 1,68 | 152 |
| AgF | 920 | 953 | 33 (3,6%) | 2,05 | $1,8 \times 10^{-8}$ |
| AgCl | 832 | 903 | 71 (8,5%) | 1,23 | $1,8 \times 10^{-10}$ |
| AgBr | 815 | 985 | 80 (9,8%) | 1,03 | $5,4 \times 10^{-13}$ |
| AgI | 777 | 882 | 105 (13,5%) | 0,73 | $1,5 \times 10^{-16}$ |



B) Um dos sais da tabela acima cristaliza em uma estrutura semelhante ao NaCl (Figura ao lado), onde todos os cátions e ânions possuem número de coordenação igual a 6. Sabendo que o raio do cátion é $0,82 \text{ \AA}$, o raio do ânion é $1,19 \text{ \AA}$ e a densidade do sólido é $2,65 \text{ g cm}^{-3}$. Determine qual o sal em questão.

$$\text{Dados: } N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

FÍSICO-QUÍMICA

QUESTÃO 5

| Item | A | B | C | Total |
|--------|----|---|---|-------|
| Pontos | 10 | 7 | 8 | 25 |

Durante uma expansão adiabática quase-estática de um gás perfeito, a pressão e o volume estão relacionados pela expressão $pV^\gamma = \text{constante}$, em que γ é uma constante.

A) Qual é a expressão para o trabalho realizado na expansão do estado (p_i, V_i) para o estado (p_f, V_f) ?

B) Se estes estados forem $(1,00 \times 10^6 \text{ Pa}, 1,00 \text{ L})$ e $(2,00 \times 10^5 \text{ Pa}, 3,16 \text{ L})$ e $\gamma = 1,41$, qual o valor trabalho realizado?

C) A que altura em metros este trabalho poderá elevar um corpo com massa 100 g no campo gravitacional terrestre? Considere a aceleração gravitacional da terra como $9,81 \text{ m s}^{-2}$.

QUESTÃO 6

| Item | A | B | C | Total |
|--------|-----|------|-----|-------|
| Pontos | 4,8 | 12,4 | 7,8 | 25 |

Considere os seguintes dados:

- i) entalpia de sublimação do Mg(s) , $+167,2 \text{ kJ mol}^{-1}$;
- ii) primeira e segunda entalpia de ionização do Mg(g) , $7,646 \text{ eV}$ e $15,035 \text{ eV}$;
- iii) entalpia de dissociação do $\text{Cl}_2(\text{g})$, $+241,6 \text{ kJ mol}^{-1}$;
- iv) entalpia de ganho de elétron (afinidade eletrônica) do $\text{Cl}(\text{g})$, $-3,78 \text{ eV}$;
- v) entalpia de solução do $\text{MgCl}_2(\text{s})$, $-150,5 \text{ kJ mol}^{-1}$;
- vi) entalpia de hidratação do $\text{Cl}^-(\text{g})$, $-383,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Dados: Raios Iônicos: $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,66 \text{ \AA}$ e $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$

A) Utilize a equação de Kapustinskii para a energia reticular.

B) Através de um ciclo termodinâmico e dos dados apresentados, calcule a entalpia de formação do $\text{MgCl}_2(\text{s})$

C) Através de um ciclo termodinâmico e dos dados apresentados, calcule a entalpia de hidratação do $\text{Mg}^{2+}(\text{g})$.

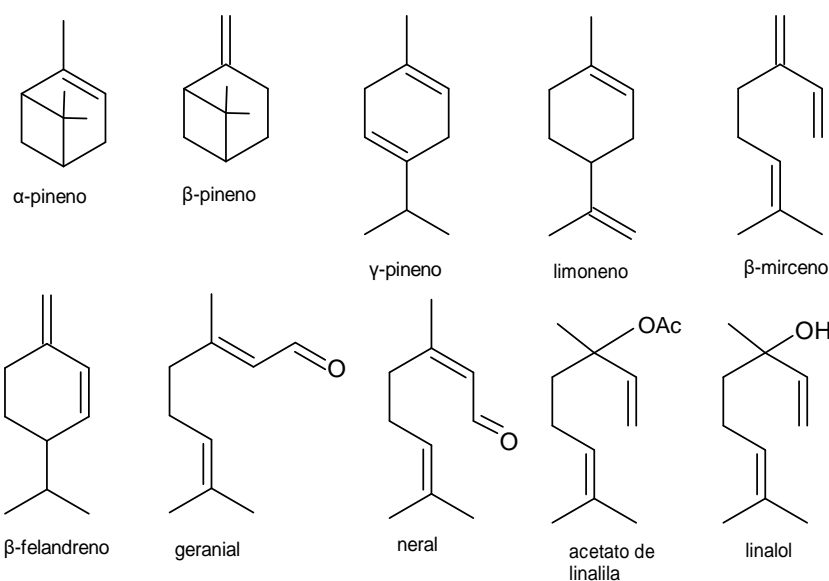
QUÍMICA ORGÂNICA

QUESTÃO 7

| Item | A | B | C | D | Total |
|--------|----|---|---|---|-------|
| Pontos | 10 | 5 | 5 | 5 | 25 |

O óleo essencial obtido por arraste a vapor das cascas de limões taiti é constituído principalmente por monoterpenoides dos grupos: hidrocarbonetos, álcoois e compostos carbonílicos. Uma das técnicas utilizadas para a análise da composição de um óleo essencial é a Cromatografia de Camada Delgada (CCD) de fase normal. Nessa técnica diferentes agentes reveladores são empregados como Iodo (vapor), 1,4-dinitrofenilhidrazina (1,4-DNFH) e solução de vanilina. Nessa análise, os compostos podem ser diferenciados pelo cálculo do Fator de Retenção (Rf).

Sabendo que as estruturas químicas de alguns dos possíveis constituintes deste óleo obtido são mostradas abaixo, responda:



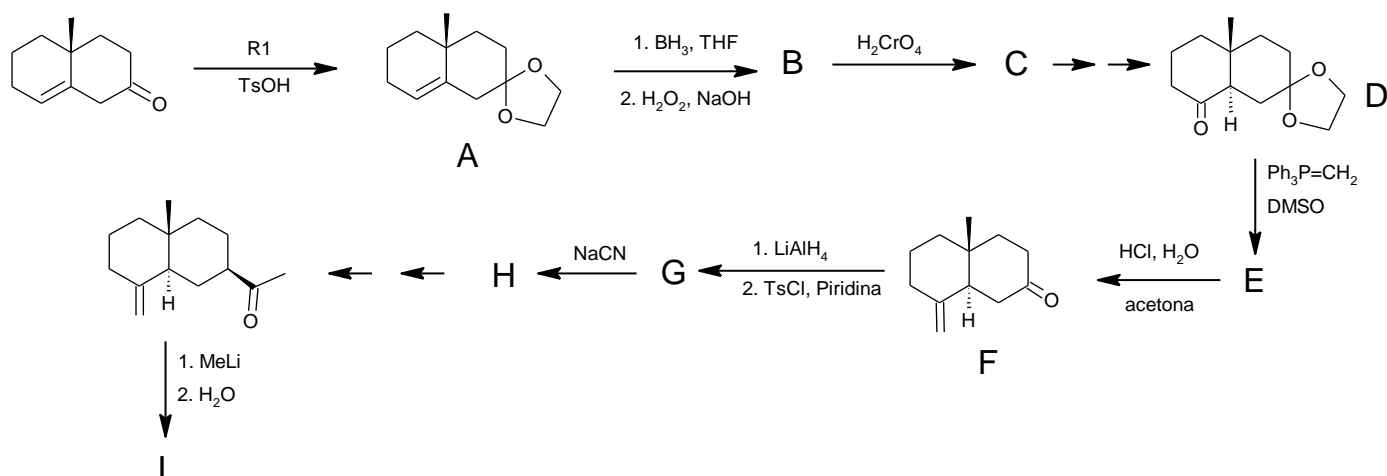
ADAPTADO: SILVA, R. S. et al. Óleo essencial de limão no ensino de cromatografia em camada delgada. *Quim. Nova*. Vol. 32. 2009

- A) Quais compostos, de um dos grupos citados, teriam maior Rf num eluente de baixa polaridade? Justifique.
- B) Quais compostos seriam revelados tanto por vapor de iodo como pela 2,4-DNFH? Justifique.
- C) Escreva a nomenclatura IUPAC para os compostos que podem apresentar resultado positivo para o teste Tollens.
- D) Proponha um método de obtenção do acetato de linalina a partir do linalol.

QUESTÃO 8

| Item | A | B | C | D | Total |
|--------|---|---|---|---|-------|
| Pontos | 8 | 6 | 6 | 5 | 25 |

Terpenoides são compostos do metabolismo secundário que podem ser encontrados nas diversas partes de espécies vegetais. O esquema abaixo mostra as várias etapas de preparação do sesquiterpeno (I). Considerando estas informações, responda:



- A) Escreva as estruturas químicas do reagente R1 e dos compostos B, C, E, G e H mostrados no esquema reacional.
- B) Escreva o mecanismo da reação de formação do composto E.
- C) Escreva a estrutura do composto I e indique os descritores estereoquímicos (*R/S*) para os centros estereogênicos deste composto.
- D) Qual dos compostos B ou C deve apresentar maior ponto de ebulição? Explique.

| FORMULÁRIO | |
|--------------------------|---|
| Trabalho: | $w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$ |
| Equação de Kapustinskii: | $E = K \frac{vz^+z^-}{r^+ + r^-} \left(1 - \frac{d}{r^+ + r^-} \right)$ $K = 1,202 \times 10^{-4} \text{ J m mol}^{-1}$ $d = 3,45 \times 10^{-11} \text{ m}$ |
| Densidade | $d = \frac{O_c \times M}{N_A \times a^3}$ |
| Conversões: | 1 eV = 86,485 kJ mol ⁻¹ . |

TABELA DE CARACTERES

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

| D_{4h} | E | $2C_4$ | C_2 | $2C_2'$ | $2C_2''$ | i | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | |
|----------|-----|--------|-------|---------|----------|-----|--------|------------|-------------|-------------|----------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z |
| B_{1g} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | $x^2 - y^2$ |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | xy |
| E_g | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | $(R_x, R_y)(xz, yz)$ |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | z |
| B_{1u} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| E_u | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 | (x, y) |