



Olimpíada Brasileira do Ensino Superior de Química

FASE II - 2024

DATA: 28/09/2024

INSTRUÇÕES

1. Escreva o seu código nos locais indicados em todas as páginas das folhas de 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 10 questões analítico-expositivas.
6. Você receberá no mínimo 10 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.
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. Verifique 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

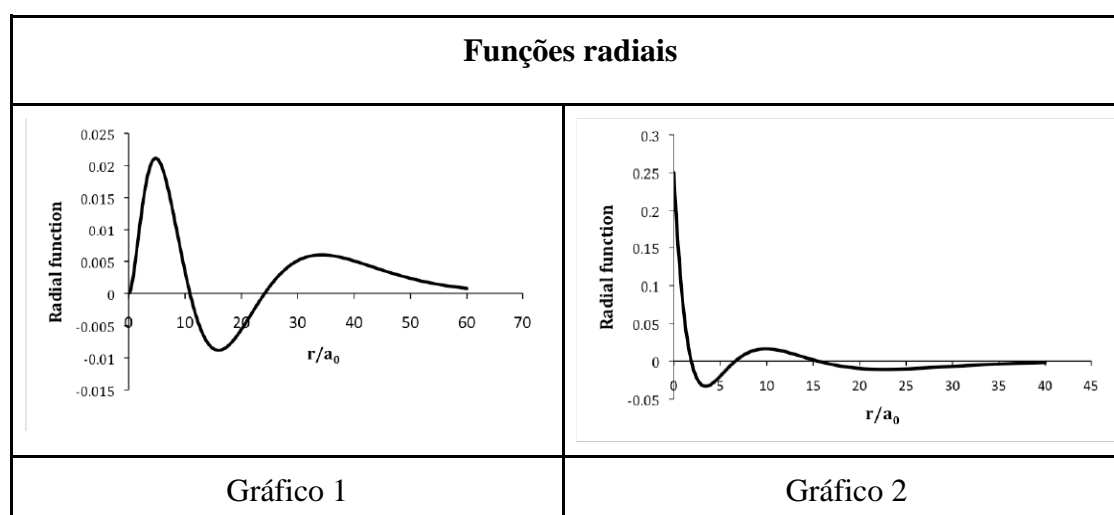
QUÍMICA GERAL

QUESTÃO 1

Item	A	B	C	D	Total
Pontos	5	5	5	5	20

Considere os orbitais atômicos 4s e 5d_{yz}.

A) Os gráficos 1 e 2 abaixo são representativos das funções radiais para esses orbitais atômicos. Associe cada gráfico ao respectivo orbital atômico.



B) Faça o diagrama de superfície limite para representar cada um dos orbitais citados. Indique o número de nós radiais e angulares desses orbitais.

C) Apresente um conjunto de número quânticos (n , l , m_l , m_s) que possa ser associado a um elétron em cada um dos orbitais citados.

D) Considerando um elétron presente em um orbital 4s ou 4p, em qual deles esse elétron sofre maior influência do núcleo? Justifique sua resposta.

QUESTÃO 2

Item	A	B	C	D	Total
Pontos	5	5	5	5	20

O modelo de Lewis para explicação da ligação química foi proposto em 1916. Sua proposta foi anterior ao desenvolvimento do modelo atual para o átomo, entretanto, continua muito útil para entender a distribuição dos elétrons nas moléculas e algumas de suas propriedades.

A) Apresente a estrutura de Lewis mais estável, considerando as regras de cargas formais, para cada uma das espécies abaixo. Em alguns casos, o átomo central está destacado em negrito.

I) O_3 II) SNF_3 III) $SeOF_4$ IV) XeO_4

B) Para as moléculas indicadas no item anterior, indique: a geometria molecular, a polaridade da molécula e a hibridação do átomo central.

C) Apresente três estruturas de ressonância para o íon selenocianato ($SeCN^-$). Indique qual delas é a mais estável segundo as regras de carga formal.

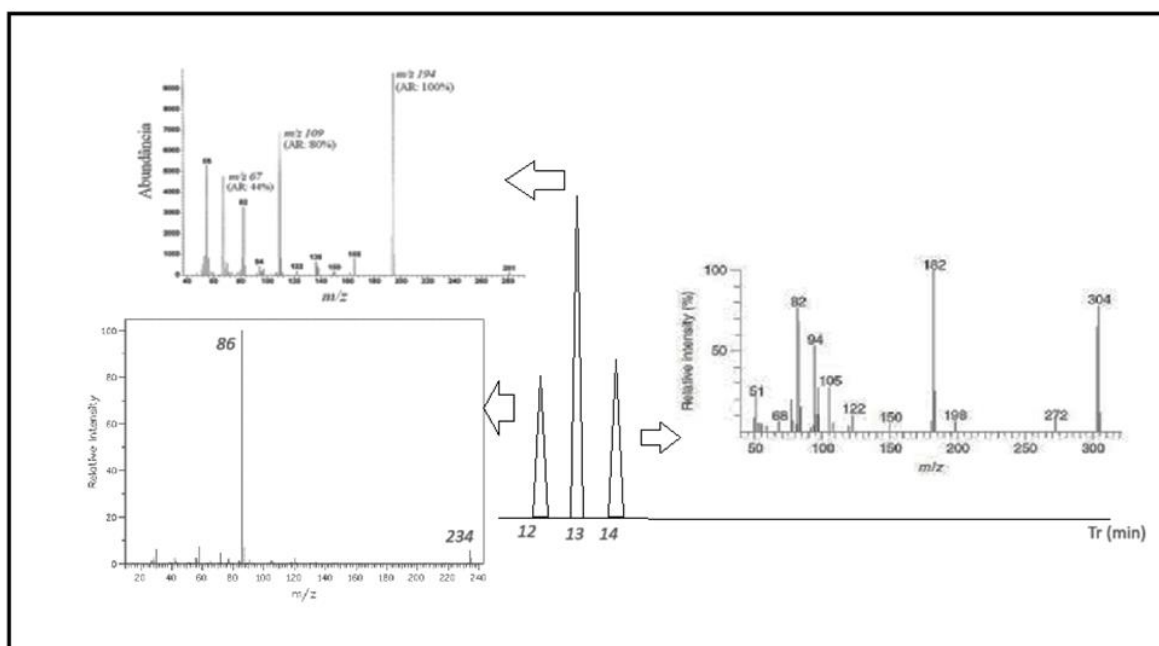
D) Considerando que uma solução aquosa contendo íons H^+ seja misturada com uma solução aquosa de íons $SeCN^-$, escreva a estrutura de Lewis do produto formado. Justifique por que você escreveu essa estrutura.

QUÍMICA ANALÍTICA

QUESTÃO 3

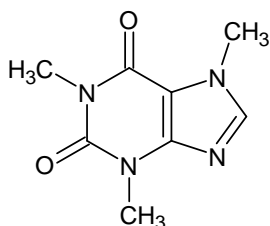
Item	A	Total
Pontos	15	15

Uma amostra apreendida por uma operação policial foi submetida a duas corridas cromatográficas, usando CG-DIC (GC-FID em inglês) e CG-EM (GC-MS em inglês). Foram observados três sinais em ambos os cromatogramas, com tempos de retenção iguais a 12,4 min; 13,0 min e 14,2 min. A seguir, tem-se o CG-EM dessa amostra, sendo apresentado os espectros de massas dos sinais observados. Também é apresentado o relatório do CG-DIC.

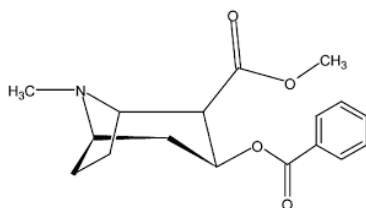


Relatório GC-FID	
Tempo de retenção (min)	Área (U.A.)
12,4	12500
13,0	32400
14,2	20100

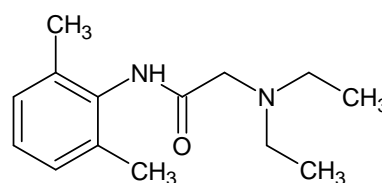
A) Sabendo que os três compostos são cafeína, cocaína e lidocaína (estruturas abaixo), determine a composição centesimal da amostra analisada, identificando cada um dos analitos. Justifique suas respostas.



Cafeína



Cocaína



Lidocaína

QUESTÃO 4

Item	A	B	C	Total
Pontos	5	12	8	25

A alcalinidade das águas naturais é geralmente controlada por OH^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- , que podem estar presentes individualmente ou em combinação e a determinação da *alcalinidade da água* é geralmente medida através da titulação ácida, onde uma solução de ácido é adicionada à *água* até que seu pH atinja um ponto de equivalência. Um engenheiro químico analisou 100,0 mL de uma amostra de água de um reservatório por titulação e gastou um volume de 18,67 mL de uma solução de 0,02812 M de HCl. Em uma segunda alíquota de 100,0 mL gastou um volume de 48,12 mL do mesmo titulante para atingir um pH de 4,5.

- A) Identifique as fontes de alcalinidade e suas concentrações em partes por milhão.
 B) Explique se é possível a coexistência das três formas de alcalinidade numa mesma amostra
 C) Entre os indicadores a seguir, qual seria o mais adequado para a primeira e a segunda titulação? Justifique a sua resposta.

Fenolftaleína pKa 9,3

Azul de bromotimol pKa 7,1

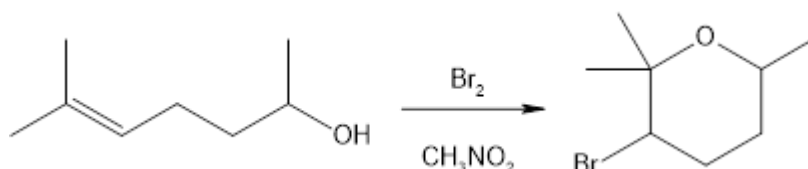
Alaranjado de metila pKa 3,4

QUÍMICA ORGÂNICA

QUESTÃO 5

Item	A	B	C	Total
Pontos	7	6	7	20

O produto da reação representada abaixo tem, entre outros, os seguintes sinais no seu espectro de RMN ^1H : δ_{H} 3,9 (1H, ddq, $J = 12; 4; 7$ Hz) e δ_{H} 4,3 (1H, dd, $J = 11; 3$ Hz). Com base nestas informações, responda as questões a seguir:



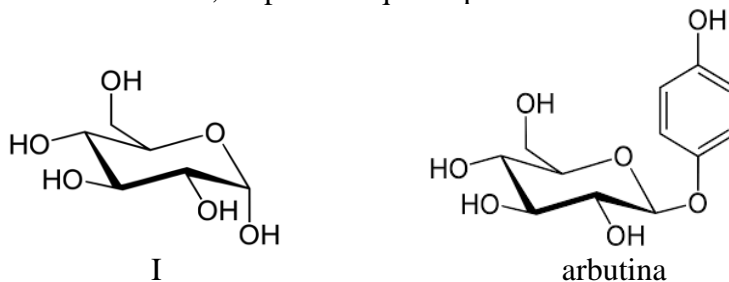
- Sugira um mecanismo para a reação.
- Desenhe estruturas para mostrar a conformação e a estereoquímica do produto.
- Correlacione os dois sinais do espectro de RMN ^1H do produto, mencionados na questão, aos respectivos átomos de hidrogênio. Justifique a diferença de deslocamento químico e multiplicidade observada entre os sinais.

QUESTÃO 6

Item	A	B	C	D	Total
Pontos	10	5	3	2	

Os carboidratos são polioidroxialdeídos ou polioidroxicetonas, também chamados de açúcares, largamente encontrados na natureza, sendo sintetizados pelos vegetais durante o processo de fotossíntese. A sacarose, mais conhecida como açúcar comum, é um carboidrato complexo, constituído por uma unidade de glicose e uma de frutose ligadas entre si. A figura 1 representa um dos anômeros da glicose na forma de uma piranose cíclica. A reação de acetilação da β -D-glicopiranosose (I) com anidrido acético na presença de piridina a 0°C fornece o produto (II) com 91 % de rendimento. O tratamento de II com HBr fornece o brometo de tetra-acetil- β -D-glicopiranosila (III), que após adição de *p*-metoxifenol na presença de óxido de prata resulta na formação de (IV). A hidrólise alcalina do composto IV, resulta na obtenção de uma glicose encontrada nas pêras denominada de metilarbutina.

Considerando os carboidratos, responda o que se pede:



- A) Quais as estruturas das substâncias I, II, III, IV e metilarbutina.
 B) Sugira um mecanismo de formação do β -D-glicosídeo (IV) via mecanismo S_N1 com efeito do grupo vizinho.
 C) Escreva a projeção de Newman da substância III considerando os átomos de carbono C1 e C5 na frente da representação.
 D) Escreva a estrutura da D-glicose na forma de cadeia aberta e mostre o mecanismo de ciclização para a formação da β -D-glicopiranosose.

QUÍMICA INORGÂNICA

QUESTÃO 7

Item	A	B	C	D	Total
Pontos	5	5	5	5	20

Quando a uma solução aquosa de $FeCl_2 \cdot H_2O$ é adicionado $NaCN$ sob atmosfera de CO , o íon complexo formado tem fórmula $[Fe(CN)_4(CO)_2]^{2-}$ (Jiang, J., Koch, S.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2629-2631). Em princípio, seria possível empregar análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho para determinar a estrutura de um isômero. O produto obtido apresentou duas frequências de estiramento CO no espectro na região do infravermelho (2016 cm^{-1} e 1960 cm^{-1}). Faça o que se pede a seguir.

- A) Desenhe a fórmula estrutural dos dois isômeros do íon complexo $[Fe(CN)_4(CO)_2]^{2-}$.
 B) Determine o grupo pontual para cada um dos isômeros.
 C) Use a teoria de grupo para determinar as representações irreduzíveis esperadas para os estiramentos CO em cada um dos isômeros.
 D) Com base no item (c) desta questão, é possível sugerir a real estrutura para o produto? Caso seja possível, defina a geometria do produto. Deixar o raciocínio empregado descrito.

Fórmula para determinação do número de representações irreduzíveis

$$\left(\begin{array}{c} \text{Número de representações} \\ \text{irreduzíveis de um} \\ \text{determinado tipo} \end{array} \right) = \frac{1}{\text{ordem } R} \sum \left[\left(\begin{array}{c} \text{número de} \\ \text{operações} \\ \text{na classe} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{caractere de} \\ \text{representação} \\ \text{reduzível} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{caractere de} \\ \text{representação} \\ \text{irreduzível} \end{array} \right) \right]$$

Dados para resolver essa questão estão abaixo:

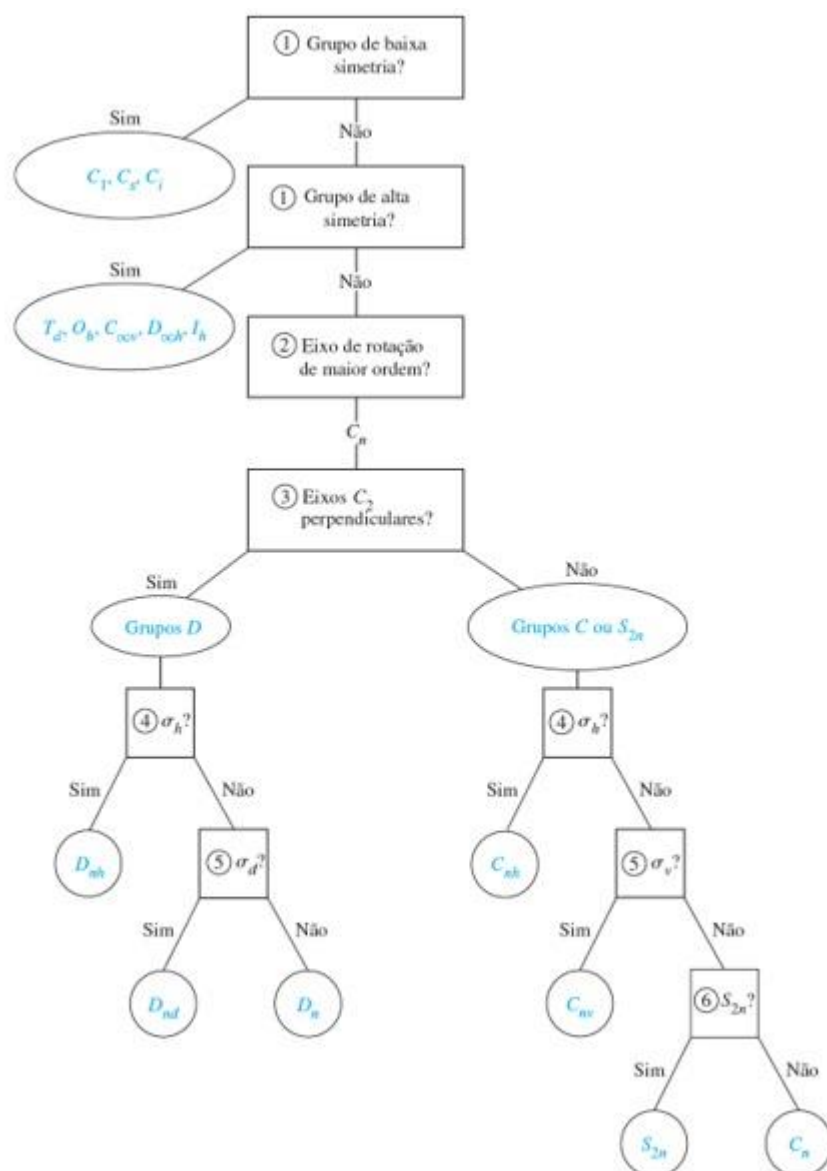


Figura. Diagrama do método de atribuição do grupo de pontos. Fonte: MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. Química Inorgânica. 5 ed. Pearson Universidades, 2014. 664 p.

Tabelas de Caracteres

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

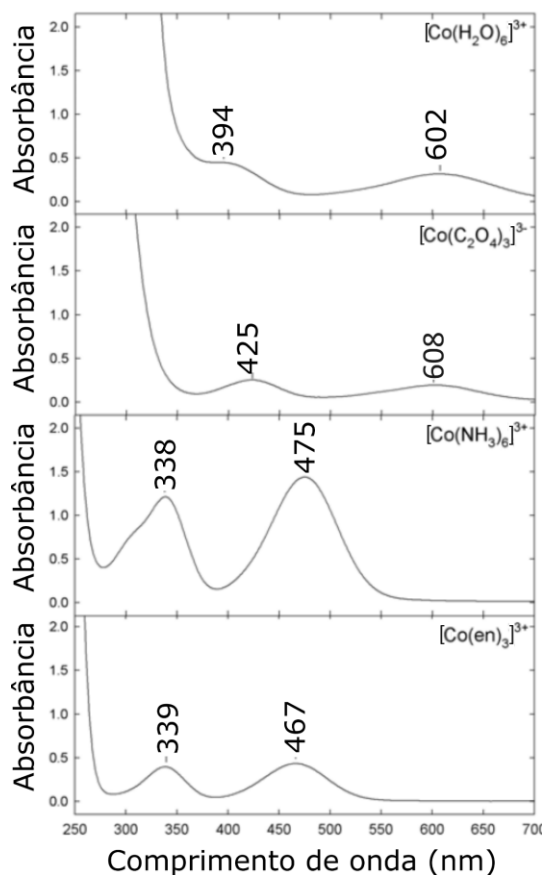
D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	-2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, 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)	

QUESTÃO 8

Item	A	B	C	D	Total
Pontos	5	5	5	5	20

Na figura abaixo estão representados os espectros de absorção na região do UV-VIS para quatro complexos de cobalto: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Dado: en = $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.



- A) Apresente a ordem crescente de desdobramento de campo dos complexos citados no enunciado.
- B) Indique a energia de estabilização do campo cristalino, em função de $10 Dq$ e P , para os complexos acima, sabendo que todos eles são de spin baixo.
- C) Qual dos quatro complexos possui o maior valor de $10 Dq$? Justifique sua resposta.
- D) Calcule a energia de estabilização do campo cristalino, em kJ mol^{-1} , para o complexo de maior valor de $10 Dq$ escolhido no item anterior (C). Obtenha o valor de $10 Dq$ a partir da absorção do fóton de maior comprimento de onda. Considere que a energia de emparelhamento (P) do íon cobalto no estado gasoso é de 280 kJ mol^{-1} e que, no complexo, esse valor é 30% menor.

Dados: $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ e $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Série espectroquímica: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{N}_3^-$, $\text{F}^- < \text{ureia}$, $\text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{O}^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{py}$, $\text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy}$, $\text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{CH}_3^-$, $\text{C}_6\text{H}_5^- < \text{CN}^- < \text{CO}$

FÍSICO-QUÍMICA

QUESTÃO 9

Item	A	B	C	Total
Pontos	7	6	7	20

A reação entre acetona e iodo é catalisada por ácidos, como representada abaixo:



Para determinar a ordem desta reação com relação a cada um dos reagentes, foi estudada, a 25 °C, a velocidade de desaparecimento do iodo em várias concentrações iniciais dos reagentes, obtendo-se os resultados tabelados abaixo:

Experimento	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{I}_2] / \text{mol L}^{-1}$	$v / \text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$
1	1,70	0,005	0,000119
2	1,70	0,010	0,000238
3	3,40	0,005	0,000238

Em função dos dados apresentados, pede-se:

- A) a ordem da reação com relação a acetona e iodo;
- B) a equação cinética diferencial da velocidade da reação;
- C) a constante de velocidade da reação.

QUESTÃO 10

Item	A	B	C	Total
Pontos	5	5	10	20

A 298 K, a diferença de potencial (ΔE), para a reação de redox:

$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ é 0,322 V. Admitindo que a pressão do H_2 é igual a 1,0 atm, que $a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-}$ e que o coeficiente de atividade igual a 1, determine:

{Dados: $\Delta E^\circ = 0,222\text{V}$; $\Delta E^\circ(\text{célula}) = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ânodo})$; $\Delta E = E^\circ - 0,0592/2 \log K$ }

- A) A equação balanceada da reação global.
- B) A semirreação de redução
- C) O pH da solução.