

Olimpíada Brasileira do Ensino Superior de Química

FASE II – 2026

DATA: 29/05/2026

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 h às 18:00 h no horário de Brasília.
4. Saída somente 1 hora após o início da prova (15:00 h). Mas o caderno de questões somente poderá ser levado **após às 16:00 h.**
5. A prova consta de 10 questões analítico-expositivas.
6. Você receberá no mínimo 10 folhas para resposta, onde:
   1º: irá se identificar exclusivamente a partir do número de inscrição (não colocar seu nome ou qualquer outra marca);
   2º: **NÃO** poderá ser usado o verso da folha de resposta para continuar o desenvolvimento do problema. Caso a resposta não caiba na folha, solicite outra ao aplicador, identifique-a com seu número de inscrição e com a legenda: QUESTÃO XX – CONTINUAÇÃO.
   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: 20,0 pontos em cada questão.
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.

Tabela periódica

1																	18
1 **H** hidrogênio 1,008	2											13	14	15	16	17	2 **He** hélio 4,0026
3 **Li** lítio 6,94	4 **Be** berílio 9,0122											5 **B** boro 10,81	6 **C** carbono 12,011	7 **N** nitrogênio 14,007	8 **O** oxigênio 15,999	9 **F** flúor 18,998	10 **Ne** neônio 20,180
11 **Na** sódio 22,990	12 **Mg** magnésio 24,305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 **Al** alumínio 26,982	14 **Si** silício 28,085	15 **P** fósforo 30,974	16 **S** enxofre 32,06	17 **Cl** cloro 35,45	18 **Ar** argônio 39,95
19 **K** potássio 39,098	20 **Ca** cálcio 40,078(4)	21 **Sc** escândio 44,956	22 **Ti** titânio 47,867	23 **V** vanádio 50,942	24 **Cr** crômio 51,996	25 **Mn** manganês 54,938	26 **Fe** ferro 55,845(2)	27 **Co** cobalto 58,933	28 **Ni** níquel 58,693	29 **Cu** cobre 63,546(3)	30 **Zn** zinco 65,38(2)	31 **Ga** gálio 69,723	32 **Ge** germânio 72,630(8)	33 **As** arsênio 74,922	34 **Se** selênio 78,971(8)	35 **Br** bromo 79,904	36 **Kr** criptônio 83,798(2)
37 **Rb** rubídio 85,468	38 **Sr** estrôncio 87,62	39 **Y** ítrio 88,906	40 **Zr** zircônio 91,224(2)	41 **Nb** nióbio 92,906	42 **Mo** molibdênio 95,95	43 **Tc** tecnécio [97]	44 **Ru** rutênio 101,07(2)	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(3)	53 **I** iodo 126,90	54 **Xe** xenônio 131,29
55 **Cs** césio 132,91	56 **Ba** bário 137,33	57 a 71	72 **Hf** háfnio 178,486(6)	73 **Ta** tântalo 180,95	74 **W** tungstênio 183,84	75 **Re** rênio 186,21	76 **Os** ósmio 190,23(3)	77 **Ir** irídio 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** astato [210]	86 **Rn** radônio [222]
87 **Fr** frâncio [223]	88 **Ra** rádio [226]	89 a 103	104 **Rf** rutherfórdio [267]	105 **Db** dúbnio [268]	106 **Sg** seabórgio [269]	107 **Bh** bóhrio [270]	108 **Hs** hássio [269]	109 **Mt** meitnério [277]	110 **Ds** darmstádtio [281]	111 **Rg** roentgênio [282]	112 **Cn** copernício [285]	113 **Nh** nihônio [286]	114 **Fl** fleróvio [290]	115 **Mc** moscóvio [290]	116 **Lv** livermório [293]	117 **Ts** tennesso [294]	118 **Og** oganessônio [294]

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

www.tabelaperiodica.org

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(2)	63 **Eu** európio 151,96	64 **Gd** gadolínio 157,25(3)	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** itérbio 173,05	71 **Lu** lutécio 174,97
89 **Ac** actínio [227]	90 **Th** tório 232,04	91 **Pa** protactínio 231,04	92 **U** urânio 238,03	93 **Np** neptúnio [237]	94 **Pu** plutônio [244]	95 **Am** amerício [243]	96 **Cm** cúrio [247]	97 **Bk** berquélio [247]	98 **Cf** califórnio [251]	99 **Es** einstênio [252]	100 **Fm** férmio [257]	101 **Md** mendelévio [258]	102 **No** nobélio [259]	103 **Lr** laurêncio [262]

Este QR Code dá acesso gratuito a centenas de vídeos e imagens sobre os elementos químicos.

Licença de uso Creative Commons BY-NC-SA 4.0 - Use somente para fins educacionais
Caso encontre algum erro favor avisar pelo mail luisbrudna@gmail.com
Versão IUPAC/SBQ (pt-br) com 5 algarismos significativos - atualizada em 13 de março de 2023

Deslocamentos Químicos de RMN ^1H

1° Alquila, RCH_3	0,8–1,2
2° Alquila, RCH_2R	1,2–1,5
3° Alquila, R_3CH	1,4–1,8
Alílico, $R_2C{=}C(R){-}CH_3$	1,6–1,9
Cetona, $RC(=O)CH_3$	2,1–2,6
Benzílico, $ArCH_3$	2,2–2,5
Acetilênico, $RC{\equiv}CH$	2,5–3,1
Iodeto de alquila, RCH_2I	3,1–3,3
Éter, $ROCH_2R$	3,3–3,9
Álcool, $HOCH_2R$	3,3–4,0
Brometo de alquila, RCH_2Br	3,4–3,6
Cloreto de alquila, RCH_2Cl	3,6–3,8
Vinílico, $R_2C{=}CH_2$	4,6–5,0
Vinílico, $R_2C{=}CH(R)$	5,2–5,7
Aromático, ArH	6,0–8,5
Aldeído, $RC(=O)H$	9,5–10,5
Hidróxido de álcool, ROH	0,5–6,0[a]
Amino, $R{-}NH_2$	1,0–5,0[a]
Fenílico, $ArOH$	4,5–7,7[a]
Carbonílico, $RC(=O)OH$	10–13[a]

FORMULÁRIO

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S = n_e\, F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta G = -n_e F E$$

F = 96485 C mol^{-1}

Na soma de dois vetores $\vec{x}_1$ e $\vec{x}_2$, unidos pela origem e separados por um ângulo θ, a resultante $\vec{x}_R$ dessa soma é dada por $\vec{x}_R^2 = \vec{x}_1^2 + \vec{x}_2^2 + 2\vec{x}_1^2\vec{x}_2^2 \cos\theta$. Para a análise de componentes de momento de dipolo, pode-se usar a forma escalar $x_R^2 = x_1^2 + x_2^2 + 2x_1^2x_2^2 \cos\theta$.

QUÍMICA ANALÍTICA

QUESTÃO 1

Item	A	B	C	Total
Pontos	8	6	6	20

O monitoramento de fármacos em águas superficiais é essencial para avaliar o impacto ambiental de efluentes urbanos. Um analista utilizou cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) para quantificar diclofenaco em amostras de água de rio.

A separação foi realizada em uma coluna C18 (fase reversa), utilizando fase móvel composta por metanol/água (70:30, v/v) em modo isocrático. No preparo da amostra, 100,0 mL de água foram submetidos à extração em fase sólida (SPE), resultando em um extrato final de 2,0 mL. Foram realizadas três injeções do extrato, obtendo-se as seguintes áreas para o pico do analito: 238000; 242000; 240000. A curva de calibração analítica apresentou a seguinte equação da reta:

$$y = 80000x + 40000$$

onde:
y = área do pico
x = concentração no extrato (mg L^{-1})

A) Com base nesses dados, determine a concentração do fármaco na amostra original de água de rio (mg L^{-1}).

B) Se a fase móvel for alterada para metanol/água (50:50, v/v), o tempo de retenção (t_R) aumenta, diminui ou permanece constante? Justifique sua resposta.

C) Qual característica estrutural a molécula de diclofenaco deve possuir para que sua detecção seja possível utilizando o detector de arranjo de diodos (DAD)?

RESPOSTAS

A) 8 PONTOS

Cálculo da área média

$$Media = \frac{238000 + 242000 + 240000}{3} = 240000$$

Cálculo da concentração no extrato:

$$y = 80000x + 40000$$

$$240000 = 80000x + 40000$$

$$200000 = 80000x$$

$$x = 2{,}5\ mg\ L^{-1}$$

Cálculo da concentração na amostra original:

O fator de concentração é dado pela razão entre o volume inicial e o final:

$$FC = \frac{100\ mL}{2\ mL} = 50$$

Como a amostra foi concentrada 50 vezes, a concentração original é:

$$Concent.Amostra = \frac{2{,}5\ mg\ L^{-1}}{50} = \mathbf{0{,}05\ mg\ L^{-1}}$$

B) 6 PONTOS

O tempo de retenção aumenta.

Em sistemas de fase reversa (C18), a água é o solvente de menor força eluente (mais polar). Ao diminuir a proporção de metanol (de 70% para 50%) e aumentar a proporção de água, a fase móvel torna-se mais polar. Isso diminui a afinidade do analito (diclofenaco) pela fase móvel, aumentando sua interação com a fase estacionária apolar e, consequentemente, retardando sua eluição.

C) 6 PONTOS

O diclofenaco deve possuir um cromóforo, ou seja, um grupo estrutural capaz de absorver radiação na região do ultravioleta ou visível. Essa propriedade está associada à presença de sistemas eletrônicos conjugados, como ligações duplas conjugadas e, em particular, anéis aromáticos, que permitem transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. O detector de arranjo de diodos (DAD) baseia-se na medida da absorbância nessa região espectral, sendo, portanto, necessário que a molécula apresente absorção significativa em UV-Vis para ser detectada.

QUESTÃO 2

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

Estudantes da Olimpíada Brasileira do Ensino Superior de Química participaram, em 2025, de uma prática no laboratório do Instituto de Química da USP que envolvia a determinação de um composto **X** contendo cobre(II). Este composto consiste em íon com carga negativa que é um íon complexo contendo cobre, cloro e oxigênio e o contra-íon positivo no composto **X** é o íon tetrametilamônio, $(CH_3)_4N^+$. Os estudantes então determinaram a fórmula do íon negativo, utilizando duas titulações.

A primeira titulação foi usada para determinar a proporção de íons de cobre no complexo. Nesta titulação, o EDTA reage com os íons de cobre de acordo com a equação:

$$\mathbf{Cu^{2+}\ (do\ complexo) + EDTA^{4-}(aq) \rightarrow [CuEDTA]^{2-}(aq)}$$

O ponto final desta titulação foi determinado usando o indicador murexida e o roteiro da prática informava que 0,1000 g de **X** necessitavam de 21,70 cm^3 de solução de EDTA 0,02000 mol dm^{-3} para a reação ser completa.

Em uma segunda titulação, os alunos determinaram a proporção de íons cloreto no complexo. Os íons cloreto do complexo foram titulados com uma solução de nitrato de prata(I) de concentração 0,1000 mol dm^{-3} e o roteiro informava para essa titulação que 0,2000 g de **X** necessitavam de 21,70 cm^3 de nitrato de prata.

A) Calcule a porcentagem em massa de cobre no composto **X**.

B) Calcule a porcentagem em massa de cloro no composto **X**.

C) As proporções em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio no composto foram determinadas por análise de combustão e os resultados encontrados foram C 20,87 %, H 5,17 % e N 5,96 %. Considere que, entre os seis elementos no composto **X**, o oxigênio apresentou o maior erro percentual na determinação de sua proporção e por isso pode ser ignorado. Determine a proporção mais simples de números inteiros dos cinco elementos restantes (C, H, N, Cu, Cl) no composto **X**.

D) Determine a fórmula do íon negativo em **X**.

RESPOSTAS

A) 5 PONTOS
% Cu = 27,58%

B) 5 PONTOS
% Cl = 38,46%

C) 5 PONTOS
C: H: N: Cu: Cl = 8: 24: 2: 2: 5

D) 5 PONTOS
$[Cu_4Cl_{10}O]^{4-}$

QUÍMICA GERAL

QUESTÃO 3

Item	A	B	C	D	Total
Pontos	4	4	6	6	20

O metanol é um solvente polar amplamente utilizado na extração de óleos vegetais, na limpeza de componentes eletrônicos e em cromatografia, como fase móvel para separação e identificação de substâncias. Para auxiliar um Técnico em Química no preparo de uma solução aquosa de metanol, considere uma solução contendo 30 % (m/m) de metanol e molaridade igual a 9,0 mol dm^{-3}, preparada a 1 atm e 20 °C.

A) Classifique a solução quanto à natureza das espécies presentes (tipo de solução) e descreva, em nível molecular, o processo de dissolução do metanol em água, destacando as interações intermoleculares envolvidas.

B) Explique o significado das seguintes unidades de concentração presentes no enunciado:

- porcentagem em massa (% m/m)
- molaridade (mol dm^{-3})

C) Calcule a densidade da solução, em g cm^{-3}.

D) Determine a molalidade do metanol na solução, em mol kg^{-1}.

RESPOSTAS

A) 4 PONTOS - Tipo de solução e visão molecular

- **Classificação correta (1,5)**
- **Identificação de não eletrólito (0,5)**
- **Interações intermoleculares (1,0)**
- **Descrição molecular coerente (1,0)**

A solução é uma solução molecular (não eletrolítica), pois o metanol não sofre ionização em água. O processo de dissolução ocorre por interações intermoleculares, principalmente ligações de hidrogênio entre o grupo hidroxila (–OH) do metanol e as moléculas de água.
Essas interações favorecem a miscibilidade entre metanol e água, resultando em uma solução homogênea.

B) 4 PONTOS - Unidades de concentração

- **Definição correta de % (m/m) (2,0)**
- **Definição correta de molaridade (2,0)**

A porcentagem em massa (% m/m) representa a razão entre a massa do soluto e a massa total da solução:

$$\%(m/m) = \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{solução}}} \times 100$$

A molaridade (mol·dm^{-3}) representa o número de mols de soluto por volume de solução:

$$M = \frac{n}{V}$$

C) 6 PONTOS - Densidade da solução

- **Massa molar (1,0)**
- **Uso da molaridade (2,0)**
- **Uso da % (m/m) (2,0)**
- **Cálculo da densidade (1,0)**

Massa molar do metanol:

$$M = 32 g/mol$$

Em 1 dm^3 de solução:

$$n = 9{,}0 \text{ mol} \Rightarrow m = 288 \text{ g}$$

$$\frac{288}{m_{\text{solução}}} = 0{,}30 \Rightarrow m_{\text{solução}} = 960 \text{ g}$$
$$d = \frac{960}{1000} = 0{,}960 \text{ g/cm}^3$$

D) 6 PONTOS - Molalidade

- **Massa do solvente (2,0)**
- **Conversão para kg (1,0)**
- **Aplicação da fórmula (2,0)**
- **Resultado final (1,0)**

$$m_{\text{água}} = 960 - 288 = 672 \text{ g} = 0{,}672 \text{ kg}$$
$$m = \frac{9{,}0}{0{,}672} = 13{,}4 \text{ mol/kg}$$

QUESTÃO 4

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

Três espécies químicas organocloradas, de fórmula molecular $C_2H_2Cl_2$, apresentam as propriedades físicas e estruturais dispostas na Tabela 1.

Tabela 1 Propriedades estruturais e físicas dos organoclorados de fórmula molecular $C_2H_2Cl_2$.

Composto	Ângulo Cl-C-Cl (°)	Temperatura de Fusão (K)	Temperatura de Ebulição (K)
A	60	191,68	333,45
B	180	223,71	320,65
C	120	151,15	305,15

Considerando as informações fornecidas:

A) Aplicando a lei do cosseno, disponha os isômeros em ordem crescente de momento de dipolo.

B) Justifique a temperatura de fusão do composto B.

C) Justifique a temperatura de ebulição do composto A.

D) Indique as forças intermoleculares mais importantes observadas nesses compostos.

RESPOSTAS

A) 5 PONTOS - aplicando a lei do cosseno, disponha os isômeros em ordem crescente de momento de dipolo;

A lei do cosseno é descrita como $\mu_R^2 = \mu_{C-Cl}^2 + \mu_{C-Cl}^2 + 2\mu_{C-Cl}\mu_{C-Cl}\cos\theta$, onde μ_R é o momento de dipolo resultante, μ_{C-Cl} é o momento de dipolo da ligação C-Cl e θ o ângulo de separação das ligações. Considerando que as ligações C-Cl são equivalentes, então, $\mu_{C-Cl} = \mu$, daí $\mu_R^2 = 2\mu^2 + 2\mu^2\cos\theta$. Sabendo que para os ângulos apresentados $\cos 60° = 0{,}5$, $\cos 120° = -0{,}5$ e $\cos 180° = -1$ então, para a espécie **A** teremos $\mu_R = \mu\sqrt{3}$, para B teremos $\mu_R = 0$ e para C $\mu_R = \mu$. Sendo assim, B < C < A é a disposição em ordem crescente do momento de dipolo para os organoclorados da **Tabela 1**.

B) 5 PONTOS - justifique o ponto de fusão do composto B;

A espécie B apresenta maior simetria associada, o que favorece um melhor empacotamento e, consequentemente, intensificação das forças intermoleculares em fase condensada. Como consequência, é necessário maior energia para vencer as forças de coesão o que, consequentemente, reflete no maior ponto de fusão do composto B.

C) 5 PONTOS - justifique o ponto de ebulição do composto A;

Enquanto o ponto de fusão é regido, principalmente, pela simetria molecular e consequente intensificação do empacotamento, a temperatura de ebulição é geralmente regida pela intensidade da força intermolecular. Como visto, o momento de dipolo de A é maior dentre todas as espécies, o que pode justificar o maior ponto de ebulição da espécie A.

D) 5 PONTOS - indique as forças intermoleculares mais importantes observadas nesses compostos.

A alta simetria na distribuição dos substituintes em B proporciona a não polaridade desta espécie. Com isso, a força intermolecular mais provável para B é interação dispersiva do tipo London. Já para as espécies A e C, visto que os *momenta* de dipolo são diferentes de zero, espera-se que as forças intermoleculares sejam do tipo dipolo-dipolo.

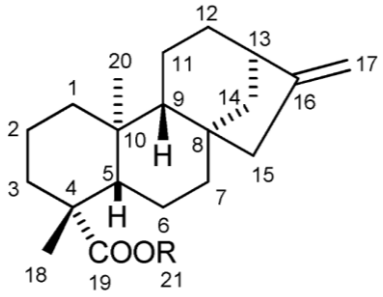
QUÍMICA ORGÂNICA

QUESTÃO 5

Item	A	B	C	D	Total
Pontos	4	6	6	4	20

Copaifera langsdorffii é uma das espécies conhecidas popularmente por copaíba, que fornece um óleo-resina conhecido por óleo de copaíba a partir da exsudação do tronco. Um dos componentes majoritários do óleo de copaíba é o ácido diterpênico conhecido como ácido caurenoico (I), que após reação com diazometano (CH_2N_2) em éter dietílico fornece a substância (II). A reação de (I) com hidrogênio gasoso, catalisada por paládio durante 4 horas, produz a substância (III). O ácido

caurenoico, dissolvido em clorofórmio e mantido sob atmosfera de ozônio, fornece a substância (IV) como sólido cristalino amarelo pálido.



(I) R = H
(II) R = CH_3

A partir da estrutura molecular acima e das informações descritas, responda:

A) Identifique os descritores estereoquímicos *R/S* para os centros estereogênicos nos átomos de carbono C-4, C-5, C-9 e C-10 do ácido caurenoico.

B) Escreva o mecanismo da reação de esterificação do ácido caurenoico com diazometano.

C) Escreva as equações das reações de obtenção das substâncias (III) e (IV).

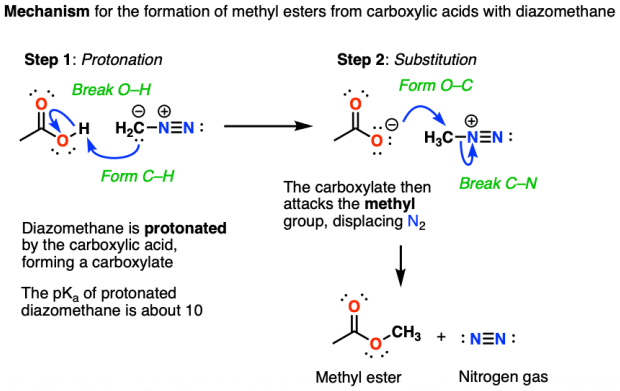
D) Associe as temperaturas de fusão 183 ºC e 234 ºC às substâncias (III) e (IV).

RESPOSTAS

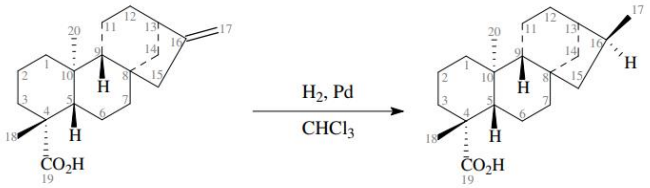
A) 4 PONTOS (1 ponto cada)

C-4R, C-5S, C-9S e C-10S

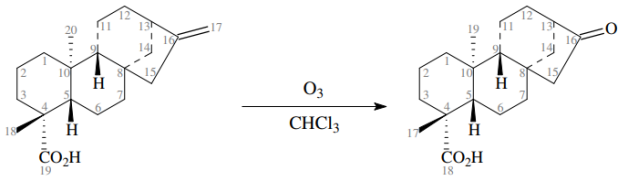
B) 6 PONTOS (3 pontos para cada etapa)



D) 6 PONTOS (3 pontos para cada equação)



Ácido Caurenóico **ACH**



Ácido Caurenóico **ACOZON**

B) 4 PONTOS (2 pontos para cada equação)

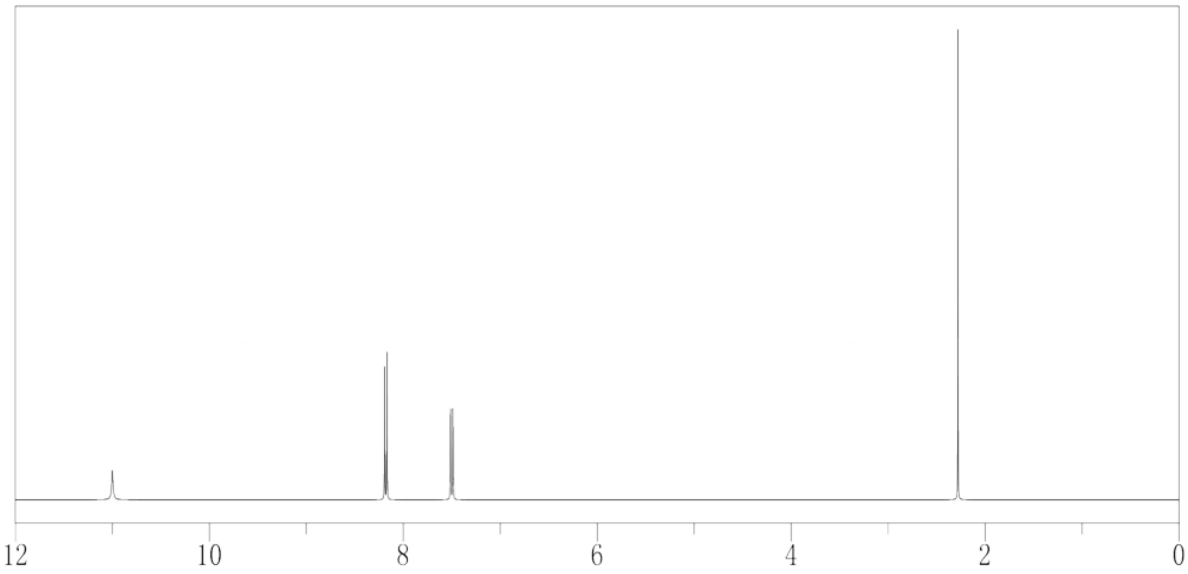
substâncias (III) temperatura de fusão 183 ºC

substâncias (IV) temperatura de fusão 234 ºC

QUESTÃO 6

Item	A	B	C	D	Total
Pontos	4	6	6	4	20

A substância (**A**), de fórmula molecular $C_7H_6O_3$, é um sólido incolor de sabor amargo e modula a atividade enzimática da COX-1 influenciando na diminuição da formação de prostaglandinas pró-inflamatórias. As substâncias (**A**), (**B**) e (**C**) são isômeros e apresentam, a 25 ºC, pK_a 2,8, 4,08 e 4,48, respectivamente. A substância (**C**), ao ser submetida a uma reação com anidrido acético e ácido sulfúrico concentrado com catalisador, sob agitação e aquecimento em banho de água (50 - 60 ºC), resultou em um sólido cristalino (**D**) após recristalização utilizando etanol como solvente. No espectro de RMN ^{1}H da substância (**C**) são observados dois dupletos com integração para dois hidrogênios cada (2H), um singleto largo (1H) e um singleto com integração para 3 hidrogênios, como mostra o espectro a seguir.



A partir das informações descritas, responda:

A) Escreva as estruturas químicas das substâncias (**A**), (**B**), (**C**) e (**D**).

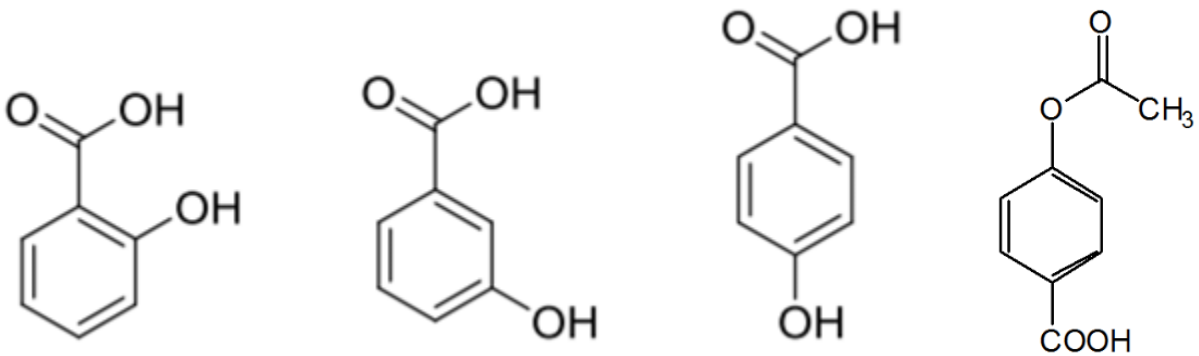
B) Escreva o mecanismo da obtenção de (**D**) a partir de (**C**).

C) Escreva na estrutura química de (**D**) e o deslocamento químico de cada hidrogênio observado no espectro de RMN 1H.

D) Escreva as estruturas das bases conjugadas de (**A**) e (**C**), indicando os tipos de efeitos que influenciam nas diferenças no pKa dessas duas substâncias.

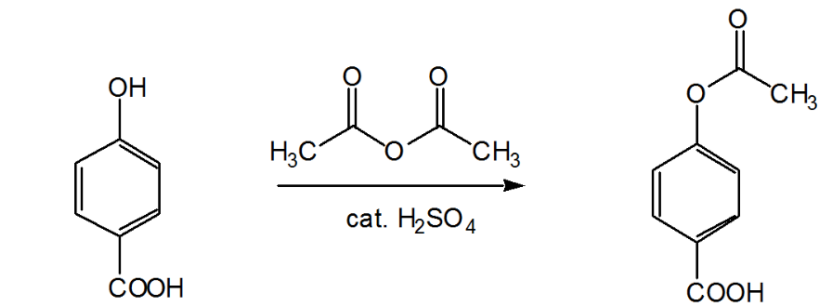
RESPOSTAS

A) 4 PONTOS (1 ponto cada)

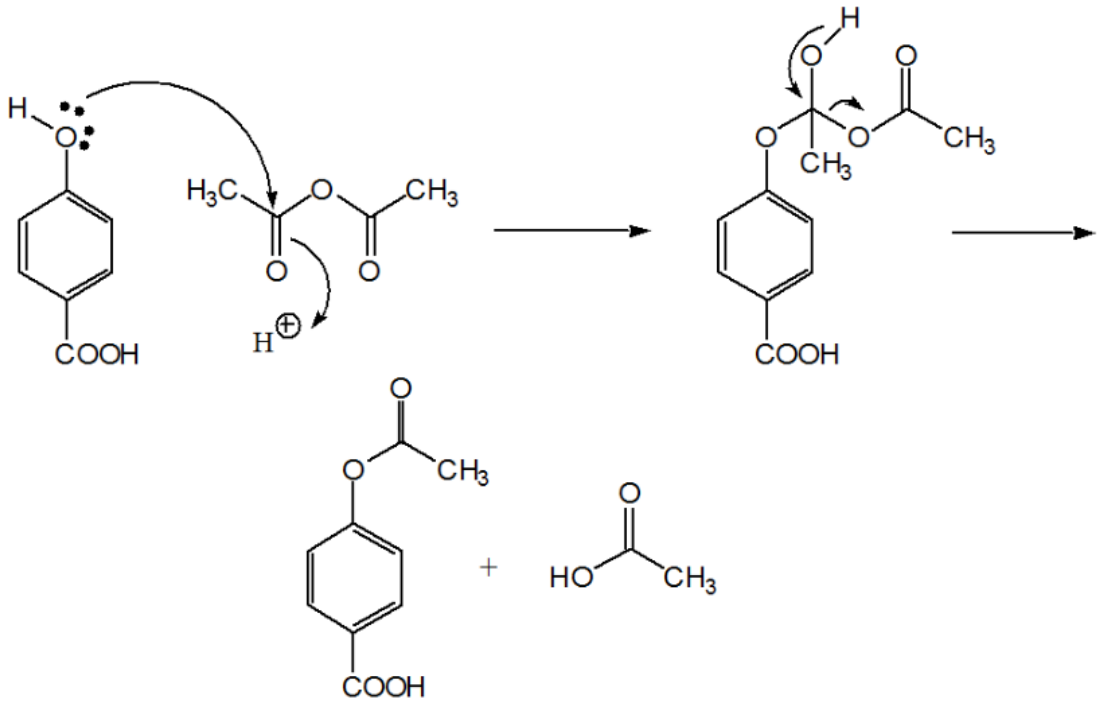


A **B** **C** **D**

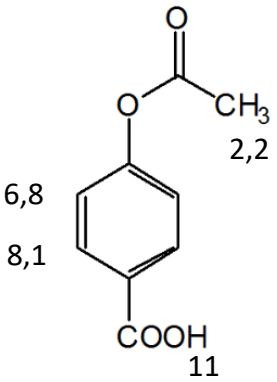
B) 6 PONTOS (3 pontos cada etapa)



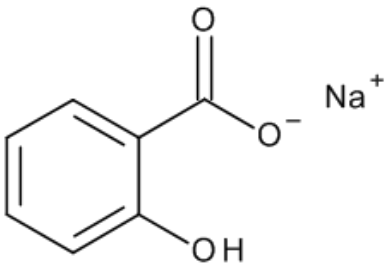
Mecanismo



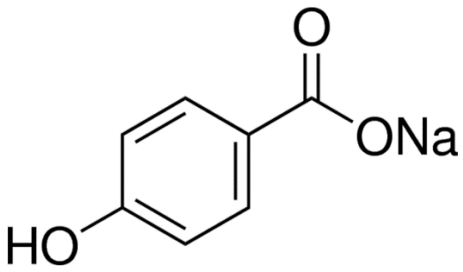
C) 6 PONTOS (Deslocamentos químicos dos hidrogênios: CH_3 1 ponto, aromático 2 pontos cada, hidroxila 1 ponto. Os valores podem variar de + ou – 0,1 ppm).



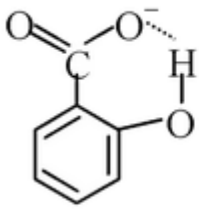
D) 4 PONTOS (1 ponto para cada estrutura)



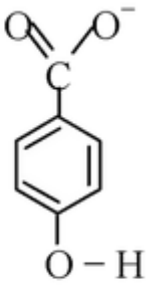
Substância A



Substância C



o−hydroxybenzoate
(Stabilized through
hydrogen bonding)



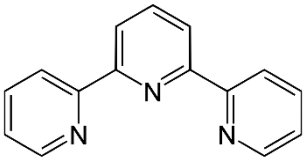
p−hydroxybenzoate

QUÍMICA INORGÂNICA

QUESTÃO 7

Item	A	B	C	D	Total
Pontos	5	5	4	6	20

Considere o seguinte complexo: cloreto de bis(terpiridina)cobalto(II), que é paramagnético em um elétron. A estrutura do ligante terpiridina é apresentada abaixo.

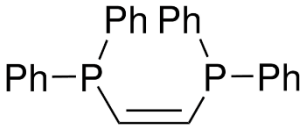


A) O complexo é de spin alto ou spin baixo? Justifique sua resposta.

B) Esse complexo apresenta duas ligações Co-N de comprimento 1,97 Å e quatro ligações de comprimento 2,21 Å. Considerando a Teoria de Campo Cristalino (TCC), desenhe o diagrama de energia que melhor representa esse complexo. Faça o preenchimento do diagrama com os elétrons do centro metálico.

C) Calcule a energia de estabilização do campo cristalino (EECC), em função de 10Dq, P, δ_1 ou δ_2.

D) Quando o íon Co^{2+} reage com o ligante *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)eteno (estrutura abaixo), é formado um complexo 1:2 (metal:ligante), que também é paramagnético em um elétron. Indique a geometria desse complexo e apresente o diagrama, segundo a TCC, que melhor representa esse complexo. Faça o preenchimento do diagrama com os elétrons do centro metálico.



RESPOSTAS

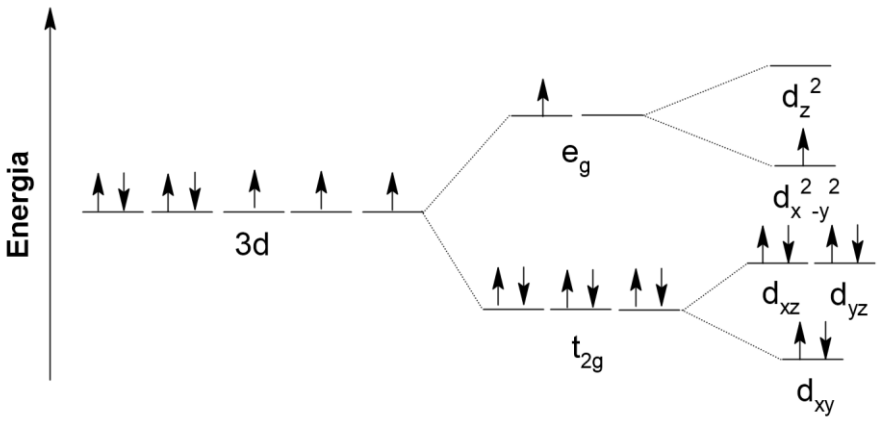
A) 5 PONTOS

O complexo é de spin alto ou spin baixo? Justifique sua resposta. (5 pontos: 2 pontos para a indicação e 3 pontos para justificativa)

O complexo é de spin baixo. Isso ocorre porque o ligante é tridentado e provoca o efeito quelato, sendo um ligante de campo relativamente forte. Dessa forma, o desdobramento de campo cristalino é grande e o complexo é formado com o emparelhamento dos elétrons nos orbitais de menor energia.

B) 5 PONTOS

Esse complexo apresenta duas ligações Co-N de comprimento 1,97 Å e quatro ligações de comprimento 2,21 Å. Considerando a Teoria de Campo Cristalino (TCC), desenhe o diagrama de energia que melhor representa esse complexo. Faça o preenchimento do diagrama com os elétrons do centro metálico. (5 pontos: 3 pontos para o diagrama e 2 pontos para o preenchimento do diagrama com os elétrons)



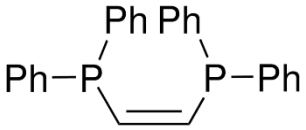
C) 4 PONTOS

Calcule a energia de estabilização do campo cristalino (EECC), em função de 10Dq, P, δ_1 ou δ_2. (4 pontos)

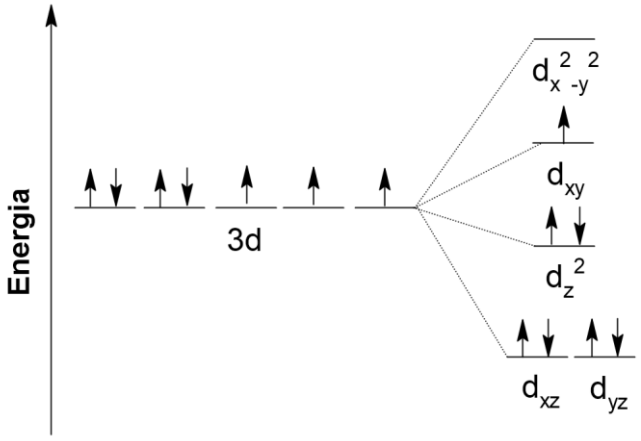
EECC = $-18Dq + P - \frac{1}{2}\delta_1$

D) 6 PONTOS

Quando o íon Co^{2+} reage com o ligante cis-1,2-bis(difenilfosfino)eteno (estrutura abaixo), é formado um complexo 1:2 (metal:ligante), que também é paramagnético em um elétron. Indique a geometria desse complexo e apresente o diagrama segundo a TCC que melhor representa esse complexo. Faça o preenchimento do diagrama com os elétrons do centro metálico. (6 pontos: 2 pontos para a indicação da geometria e 4 pontos a construção do diagrama e preenchimento com os elétrons)



O complexo tem geometria quadrada.



QUESTÃO 8

Item	A	B	C	D	E	Total
Pontos	4	4	4	4	4	20

Diferentemente dos orbitais atômicos, localizados nos átomos, os orbitais moleculares pertencem à molécula. Pela teoria do orbital molecular, a ligação covalente entre diferentes átomos é formada pela combinação linear de orbitais atômicos. Quando tratamos de moléculas com mais de dois átomos, devemos considerar o conjunto de Orbitais do Grupo Ligante (OGLs) e suas combinações com os orbitais do átomo central.

A identificação do grupo de pontos e o uso da tabela de caracteres são fundamentais para a construção dos orbitais moleculares formados por simetria. Além disso, a tabela de caracteres

ajuda a compreender e a prever os modos vibracionais ativos no infravermelho e no espectro Raman. Com base no fluxograma e nas tabelas de caracteres, dados a seguir, responda:

A) Quais são os grupos de ponto das moléculas de água e de amônia?

B) Quais são os elementos de simetria característicos de cada molécula?

C) Quais são as simetrias dos orbitais de valência dos átomos centrais em cada caso?

D) Desenhe pelo menos uma combinação linear entre os orbitais dos átomos centrais dessas duas moléculas e os orbitais dos demais átomos.

E) Pela tabela de caracteres, quais rótulos devem representar os modos vibracionais ativos no infravermelho da molécula de água?

DADOS:

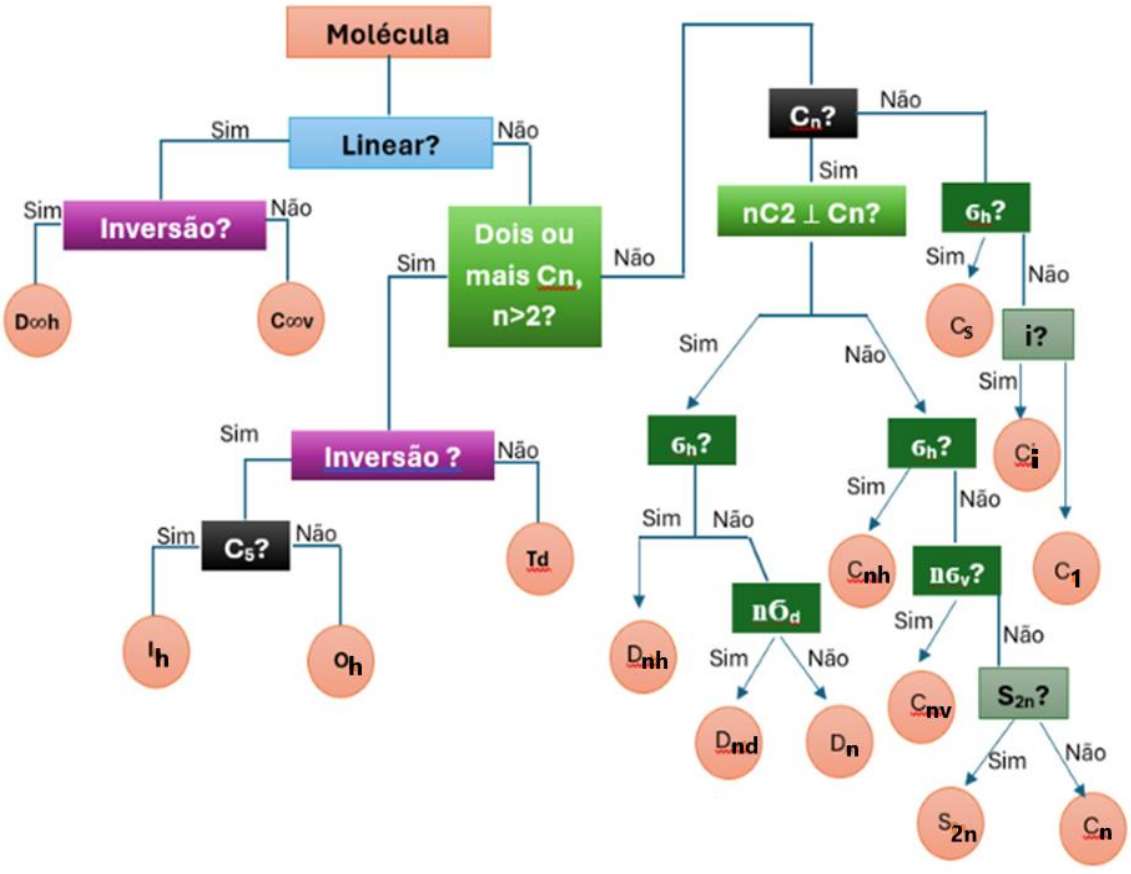


Tabela de caracteres do grupo C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σv(xz)	σv'(yz)	h = 4	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	Rz	xy

B_1	1	-1	1	-1	x, Ry	zx
B_2	1	-1	-1	1	Y, Rx	yz

Tabela de caracteres do grupo C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma v$	h = 6	
A_1	1	1	1	Z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	Rz	
E_2	2	-1	0	(x, y), (Rx,Ry)	(x^2-y^2, xy) (yz, xz)

RESPOSTAS

A) 4 PONTOS

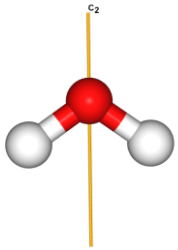
Identificando o grupo de ponto da molécula de água seguindo o fluxograma.

Passo 1: A molécula de água é linear? Não.

- H_2O tem geometria **angular.**

Passo 2: A molécula de água possui dois ou mais eixos de rotação próprio com ordem maior do que dois (cn com n>2)? Não.

- H_2O: existe um eixo que passa pelo oxigênio, entre os dois hidrogênios → **C_2** (180°).



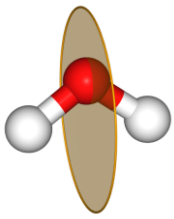
Passo 2: A molécula de água possui um eixo de rotação própria C_n? Sim. Um eixo C_2.

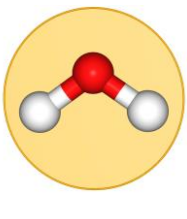
Passo 3. A molécula de água tem $2C_2$ perpendiculares ao C_n? Não.

Passo 4: A molécula de água tem plano σh? Não.

Passo 5: A molécula de água tem plano σv? Sim.

- Existem **dois planos de simetria vertical.** Cada plano contém o oxigênio e um hidrogênio.





- Não há plano horizontal (σh) porque a molécula não é plana na horizontal. O plano horizontal é caracterizado por ser perpendicular ao eixo de rotação própria de maior ordem.

Passo 6: Finalmente podemos determinar o grupo de ponto da molécula de água como Cnv. Em que n é igual a 2. Assim, a molécula de água pertence ao grupo de ponto **C_2v.**

Identificando o grupo de ponto para a molécula de amônia

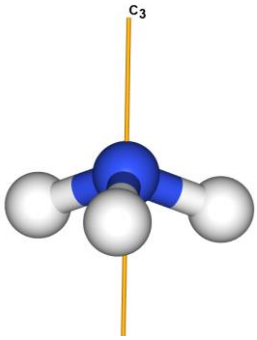
a) Identificando o grupo de ponto da molécula de água seguindo o fluxograma.

Passo 1: A molécula de amônia é linear? Não.

- NH_3 tem geometria **piramidal trigonal.**

Passo 2: A molécula de amônia possui dois ou mais eixos de rotação próprio com ordem maior do que dois (cn com n>2)? Não.

- NH_3: existe um eixo de rotação própria **C_3** (120°) que passa pelo átomo de nitrogênio.



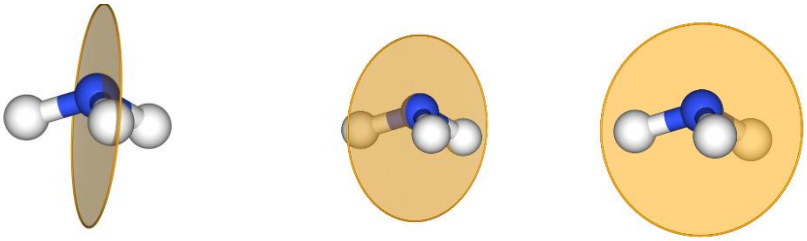
Passo 2: A molécula de amônia possui um eixo de rotação própria C_n? Sim. Um eixo C_3.

Passo 3. A molécula de amônia tem 2C_2 perpendiculares ao C_n? Não.

Passo 4: A molécula de amônio tem plano σh? Não.

Passo 5: A molécula de amônia tem plano σv? Sim.

- Existem **três planos de simetria vertical.** Cada plano contém um átomo de nitrogênio e um átomo de hidrogênio.



- Não há plano horizontal (σh) porque a molécula não é plana na horizontal. O plano horizontal é caracterizado por ser perpendicular ao eixo de rotação própria de maior ordem, que não existe neste caso.

Passo 6: Finalmente podemos determinar o grupo de ponto da molécula de amônia como Cnv. Em que n é igual a 3. Assim, a molécula de amônia pertence ao grupo de ponto **C_{3v}.**

B) 4 PONTOS

Após identificar os grupos de ponto, basta consultar a tabela de caracteres. A molécula de água pertence ao grupo C_{2V}. Logo, contém os seguintes elementos de simetria: E, C_2, σv(xz), σv'(yz). Já a molécula de amônia pertence ao grupo C_{3V}. Logo, contém os seguintes elementos de simetria: E, $2C_3$, 3σv.

C) 4 PONTOS

Para encontrar os rótulos dos orbitais de valência dos átomos central, basta consultar as respectivas tabelas de caracteres.

Para a molécula de água, o átomo central é o oxigênio, cuja distribuição eletrônica é: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

Pela tabela de caracteres, temos:

O orbital 2s tem simetria A_1. O orbital 2px tem simetria B_1. O orbital 2py tem simetria B2. O orbital 2pz tem simetria A_1.

Para a molécula de amônia, o átomo central é o nitrogênio, cuja distribuição eletrônica é: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

Pela tabela de caracteres, temos:

O orbital 2s tem simetria A1. Os orbitais 2px e 2py são degenerados e tem simetria E. O orbital 2pz tem simetria A1.

D) 4 PONTOS

I) Combinação do orbital s do átomo de oxigênio da molécula de água com o conjunto de orbitais s de mesma simetria dos átomos de hidrogênio.

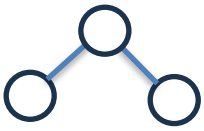


OGL com simetria A1.

($\psi_{A_1} = H_{1s_H} + H_{1s_H}$)



Orbital s com simetria A1



Combinação em fase (mesma simetria)

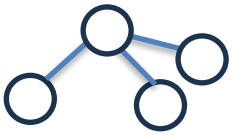
II) Combinação do orbital s do átomo de nitrogênio da molécula de amônia com o conjunto de orbitais s de mesma simetria dos átomos de hidrogênio.



OGL com simetria A1.
($\psi_{A_1} = H_{1s_H} + H_{1s_H} + H_{1s_H}$)



Orbital s com simetria A1



Combinação em fase (A1)
(mesma simetria)

E) 4 PONTOS

Para uma molécula com três átomos (não linear), há um total de 9 deslocamentos atômicos. Destes 9 existem 3 deslocamentos correspondentes à translação da molécula através do espaço, três correspondem a rotações e três vibracionais.

Para que um modo vibracional seja ativo no IV, ele deve gerar uma variação do momento dipolar. A simetria ou o rótulo da vibração deve ser o mesmo que x, y e z na tabela de caracteres, para que a vibração seja ativa no IV.

Para a molécula de água, os modos vibracionais três modos ativos no IV têm os rótulos A1, B1 e B2.

FÍSICO-QUÍMICA

QUESTÃO 9

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

Em sistemas reais, gases não obedecem exatamente à equação dos gases ideais, devido a interações intermoleculares e volume finito das moléculas. Para descrever esses desvios de forma termodinamicamente consistente, introduz-se a fugacidade, uma grandeza que substitui a pressão na expressão do potencial químico:

$$\mu(T,P) = \mu^{\circ}(T) + RTlnf$$

Para gases ideais, $f = p$, mas para gases reais, $f \neq p$. A relação entre fugacidade e o fator de compressibilidade Z é fundamental na físico-química de gases reais e pode ser explorada por meio de equações de estado aproximadas, como a expansão virial ou a equação de van der Waals.
Considere um gás cujo fator de compressibilidade é dado por:

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT}$$

onde B é o segundo coeficiente do virial.

A) Partindo da relação termodinâmica:

$$ln\,\frac{f}{P} = \int_0^p \frac{Z-1}{p}\,dp$$

mostre que a fugacidade pode ser escrita como:

$$f = pe^{Z-1}$$

B) Mostre que, para $Z \approx 1$, a expressão anterior pode ser aproximada por:

$$f \approx pZ$$

Discuta brevemente o significado físico dessa aproximação.

C) Sabendo que, para um gás descrito pela equação de van der Waals, o segundo coeficiente do virial é dado por:

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

deduza uma expressão para o fator de compressibilidade Z em função de a, b, P, R e T, válida para baixas pressões.

D) Utilizando a aproximação $f \approx pZ$, calcule a fugacidade do gás hidrogênio $H_2(g)$ a 50 bar e 298 K.

DADOS: $a = 0{,}244\,L^2 bar\,mol^{-2}$; $b = 0{,}0266\,L\,mol^{-1}$ e $R = 0{,}08314\,L\,bar\,mol^{-1}K^{-1}$.

RESPOSTAS

A) 5 PONTOS

Demonstração da expressão da fugacidade

Partimos da relação fundamental:

$$\ln\frac{f}{p} = \int_0^p \frac{Z-1}{p}\, dp$$

Dado que:

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} \Rightarrow Z - 1 = \frac{Bp}{RT}$$

Substituindo na integral:

$$\ln\frac{f}{P} = \int_0^P \frac{1}{p} \times \frac{Bp}{RT}\, dp = \int_0^P \frac{B}{RT}\, dp$$

Como B, Re Tsão constantes:

$$\ln\frac{f}{P} = \frac{B}{RT}p$$

Mas, da definição de Z:

$$Z - 1 = \frac{Bp}{RT}$$

Logo:

$$\ln\frac{f}{P} = Z - 1$$

Exponentiando:

$$\frac{f}{P} = e^{Z-1}$$

$$\boxed{f = pe^{Z-1}}$$

B) 5 PONTOS

Aproximação para $Z \approx 1$

Usando expansão em série de Taylor:

$$e^{Z-1} = 1 + (Z-1) + \frac{(Z-1)^2}{2!} + \cdots$$

Se $Z \approx 1$, então $(Z-1) \ll 1$, logo:

$$e^{Z-1} \approx 1 + (Z-1)$$

$$e^{Z-1} \approx Z$$

Substituindo na expressão da fugacidade:

$f = pe^{Z-1}$ e $\boxed{f \approx pZ}$

C) 5 PONTOS

Expressão de Za partir da equação de van der Waals

Para baixas pressões, usamos a expansão virial:

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT}$$

Para um gás de van der Waals:

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

Substituindo:

$$Z = 1 + \frac{p}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

$$\boxed{Z = 1 + \frac{bp}{RT} - \frac{ap}{(RT)^2}}$$

D) 5 PONTOS

Cálculo da fugacidade do H_2

Usamos:

$$f \approx pZ$$

Passo 1: Calcular B

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

Dados:

- $a = 0{,}244\ L^2\ bar\ mol^{-2}$
- $b = 0{,}0266\ L\ mol^{-1}$
- $R = 0{,}08314$ L bar $mol^{-1}K^{-1}$
- $T = 298$ K

$$B = 0{,}0266\ L\ mol^{-1} - \frac{0{,}244\ L^2\ bar\ mol^{-2}}{0{,}08314\ \text{L bar}\ mol^{-1}K^{-1} \times 298\ K}$$

$$B = 0{,}0266\ L\ mol^{-1} - 0{,}00985\ L\ mol^{-1} = 0{,}01675\ L\ mol^{-1}$$

Passo 2: Calcular Z:

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT}$$

$$Z = 1 + \frac{0{,}01675\ L\ mol^{-1} \times 50\ bar}{0{,}08314\ \text{L bar}\ mol^{-1}K^{-1} \times 298\ K}$$

$$Z = 1 + 0{,}0338 = 1{,}0338$$

Passo 3: Calcular a fugacidade

$$f \approx pZ$$

$$f \approx 50\ bar \times 1{,}0338$$

$$\boxed{f \approx 51{,}7\ \text{bar}}$$

QUESTÃO 10

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

Em 1949, os pesquisadores Hogkin e Katz descobriram que o estado térmico do meio interfere diretamente sobre o processo sináptico em lulas gigantes. De acordo com o trabalho intitulado "*The effect of temperature on the electrical activity of the giant axon of the squid*" (A. L. Hodgkin and B. Katz, *J. Physiol.*109, 240-249, 1949), a taxa de variação do potencial elétrico nas sinapses das lulas gigantes com a temperatura era de $-6{,}6 \times 10^{-4}\ V\ K^{-1}$, no intervalo de temperatura de 20 °C a 35 °C. Já para humanos, esse mesmo potencial era de $-2{,}8 \times 10^{-4}\ V\ K^{-1}$, no mesmo intervalo de temperaturas.
Considerando o potencial de repouso, para lulas e humanos, equivalente a -70 mV e considerando que o processo sináptico envolve íons monocatiônicos do tipo Na^+ e K^+, responda:

A) Determine a variação de entropia associada à sinapse em lulas gigantes, para o intervalo de temperaturas citado.

B) Determine a variação de entropia associada à sinapse em humanos, para o intervalo de temperaturas citado.

C) Considerando os dados apresentados, os processos sinápticos das lulas e dos humanos são eventos espontâneos?

D) Qual a variação de entalpia associada ao processo sináptico das lulas, na temperatura média do intervalo citado?

RESPOSTAS

A) 5 PONTOS
Determine a variação de entropia associada à sinapse em lulas gigantes (5 pontos).
Considerando que a variação de entropia se associa com a variação do potencial com a temperatura, tal que $\Delta S = n_e F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ (1), onde $n_e = 1{,}0\ mol$ equivale a quantidade ("molar") de elétrons envolvidos na sinapse (lembre-se dos íons monovalentes envolvidos!), $F = 96485\ C.mol^{-1}$ e $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -6{,}6 \times 10^{-4} V.K^{-1}$, então $\Delta S = 1{,}0\ mol \times 96485\ C.mol^{-1} \times (-6{,}6 \times 10^{-4} V.K^{-1}) \therefore \Delta S = -63{,}68\ J.K^{-1}$.

B) 5 PONTOS
Determine a variação de entropia associada à sinapse em humanos (5 pontos).
Partindo da relação (1), com $n_e = 1{,}0\ mol$, $F = 96485\ C.mol^{-1}$ e $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -2{,}8 \times 10^{-4} V.K^{-1}$, então $\Delta S = 1{,}0\ mol \times 96485\ C.mol^{-1} \times (-2{,}8 \times 10^{-4} V.K^{-1}) \therefore$
$\Delta S = -27{,}02\ J.K^{-1}$.

C) 5 PONTOS
Seriam os processos sinápticos das lulas e humanos eventos espontâneos (5 pontos)?
A variação de energia livre é dada por $\Delta G = -n_e F E_{repouso}$ (2), onde $E_{repouso} = -70mV$. Nesta perspectiva – como $\Delta G > 0$ para humanos e lulas – os processos não seriam espontâneos, considerando os dados apresentados no problema.

D) 5 PONTOS

Qual a variação de entalpia associada ao processo sináptico das lulas na média de temperatura (5 pontos)?
Considere a variação de entalpia será $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ (3), com $E_{repouso} = -70mV$ e T= 27,5°C=300,65 K. Diante disso, substituindo (1) e (2) em (3) teremos
$\Delta H = -[1{,}0\ mol \times 96485\ C.mol^{-1} \times (-7{,}0 \times 10^{-2}V)] + [300{,}65\ K \times 1{,}0\ mol \times 96485\ C.mol^{-1} \times (-6{,}6 \times 10^{-4}V.K^{-1})]$

$\therefore\ \Delta H = -12391{,}44\ J\ ou\ \Delta H = -12{,}39\ kJ.$