

NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO
OLIMPIÁDA BRASILEIRA DE QUÍMICA
MODALIDADE A

2023 – FASE III

CADERNO DE COMENTÁRIOS



PARTE I - QUESTÕES DE MÚLTIPLA ESCOLHA**QUESTÃO 01**

Para resolvermos essa questão, é necessário realizarmos uma análise da densidade presente em cada um dos líquidos. Para ara cada caso, devemos subtrair a massa do sistema pela massa do béquer e dividirmos o valor obtido pelo volume adicionado de líquido. Logo:

- Líquido *I*:

$$\frac{59,8 - 30,22}{20} = 1,479g/ml$$

- Líquido *II*:

$$\frac{42,57 - 35,43}{10} = 0,714g/ml$$

- Líquido *III*:

$$\frac{65,23 - 40,28}{25} = 0,998g/ml$$

Com isso, obtemos a seguinte sequência crescente de densidade:

$$d_1 > d_3 > d_2$$

Com isso, nossa comissão chegou na letra *C* como resposta.

QUESTÃO 02

Para resolvermos essa questão, é necessário sabermos a fórmula para a variação do ponto de ebulição pela adição de soluto e analisarmos a informação mássica fornecida. Ao afirmar a existência de uma porcentagem mássica de glicose igual a 30%, o comando da questão indiretamente nos informou que a porcentagem mássica para a água, nessa situação, seria igual a 70%. Com isso, podemos realizar a seguinte conta:

$$\Delta T_{eb} = \frac{0,512^\circ C \cdot kg}{mol} \cdot \left(\frac{30g_{C_6H_{12}O_6}}{70g_{H_2O}} \cdot \frac{1000g_{H_2O}}{1kg_{H_2O}} \cdot \frac{1mol_{C_6H_{12}O_6}}{180g_{C_6H_{12}O_6}} \right)$$

$$\rightarrow \Delta T_{eb} \cong 1,22^\circ C$$

$$\rightarrow T_{eb} = 100 + 1,22 = 101,22^\circ C$$

Com isso, nossa comissão chegou na letra *C* como resposta.

QUESTÃO 03

Nesse problema, o aluno deverá observar que com o prosseguimento do processo de separação, partes de ambos os líquidos serão evaporadas (por causa da ineficiência do processo). Assim, em um determinado ponto, a água e o etanol vão estar na concentração referente a uma mistura azeotrópica, tornando o ponto de ebulição contante. Com isso em mente, podemos realizar as seguintes análises das afirmativas:

I. Verdadeiro: A mistura descrita no enunciado possui um aspecto uniforme, em decorrência da natureza semelhante entre uma região da molécula de etanol e a molécula de água, além do cloreto de sódio ser solúvel.

II. Verdadeiro: A estrutura destacada representa um condensador, estrutura responsável por condensar os gases provenientes do balão A.

III. Falso: Esse processo de separação possui uma atuação falha considerável, o qual conduz parte da água (líquido menos volátil da mistura) para o balão C.

IV. Falso: A entrada da água fria ocorre pela ponta presente na direita, o qual sai em uma temperatura maior na ponta da parte esquerda, próxima do balão C.

V. Falso: Em decorrência da formação do caráter azeotrópico durante o processo, a separação irá prosseguir como uma destilação simples, separando o *KCl* da mistura.

Com isso, nossa comissão chegou na letra *A* como resposta.

Adendo: Nossa equipe considerou a presença de um caráter dúbio na questão, havendo aspectos que fortalecem a presença (análise experimental das etapas que ocorrem no processo, conforme dito no começo da solução, e conhecimento experimental da equipe) ou não da criação de um azeotrópico (afirmação presente no enunciado: "...e verificou que a temperatura de ebulição do sistema não foi constante"). Com isso, constatamos a possibilidade da criação de um recurso para a questão.

QUESTÃO 04

Nessa questão, o estudante deve considerar a geometria dos pares eletrônicos, para não desconsiderar os pares de elétrons livres presentes no átomo central. Após isso, ele terá propriedade para realizar uma análise da geometria molecular, em prol de observar a polaridade das moléculas. Logo, vamos fazer esse estudo para cada item:

- a) $ClF_3 \rightarrow$ Estrutura AX_3E_2 : Forma T \rightarrow Polar.
- b) $AsF_3 \rightarrow$ Estrutura AX_3E : Pirâmide trigonal \rightarrow Polar.
- c) $IF_5 \rightarrow$ Estrutura AX_5E : Pirâmide quadrática \rightarrow Polar.
- d) $SF_2 \rightarrow$ Estrutura AX_2E_2 : Angular \rightarrow Polar.
- e) $XeF_2 \rightarrow$ Estrutura AX_2E_3 : linear \rightarrow Apolar.

Com isso, nossa comissão chegou na letra *E* como resposta.

QUESTÃO 05

Os gases nobres, por serem monoatômicos, não têm forças interatômicas, exceto forças de dispersão fracas e, por isso, são liquefeitos a temperaturas muito baixas.

Com isso, nossa chegou na letra *B* como resposta.

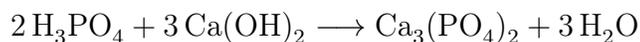
QUESTÃO 06

A molécula do Azul da Prússia possui 18 cargas negativas, visto que ele possui 18 íons CN^- , sendo assim, precisamos encontrar a alternativa que neutraliza essas 18 cargas negativas com 18 cargas positivas de Fe^{2+} e Fe^{3+} . as alternativas a) e e) não são válidas, pois o Azul da Prússia contém os dois cátions do ferro, a alternativa b) não neutraliza totalmente as 18 cargas negativas (17 cargas positivas), a alternativa c) também não neutraliza totalmente a molécula (16 cargas positivas), assim, podemos perceber que apenas a alternativa d) é válida, pois ela neutraliza as 18 cargas negativas com os dois cátions do ferro.

Com isso, nossa comissão chegou na letra *D* como resposta.

QUESTÃO 07

A reação de neutralização do ácido H_3PO_4 com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pode ser vista abaixo:



Podemos deduzir a seguinte relação para a neutralização total do ácido:

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{3}{2} \cdot n(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

Então:

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,15 \text{ mol}$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 \cdot 0,15$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 11,1 \text{ g}$$

Com isso, nossa comissão chegou na letra *D* como resposta.

QUESTÃO 08

Primeiro, precisamos calcular o ΔH_{lig} para a reação de combustão do propan-2-ol.

$$\Delta H_{lig} = \sum H_r - \sum H_p$$

$$\Delta H_{lig} = 2\Delta H(C-C) + 7\Delta H(C-H) + \Delta H(O-H) + \Delta H(C-O) + \frac{9}{2}\Delta H(O=O) - 8\Delta H(O-H) - 6\Delta H(C=O)$$

Substituindo com os valores dados no enunciado temos que o $\Delta H_{lig} = -1892,5 \text{ kJ/mol}$

Porém, perceba que o oxigênio está em excesso nessa reação, então precisamos multiplicar pelo número de mols do reagente limitante, no caso o propan-2-ol, assim:

$$Q = -1892,5 \cdot 0,5 = -946,25 \text{ kJ}$$

Com isso, nossa comissão chegou na letra *D* como resposta.

QUESTÃO 09

Os símbolos de cada letra têm os seguintes significados:

- a - Corrosivo
- b - Inflamável
- c - Tóxico
- d - Oxidante
- e - Gás sob pressão

Tratando do *HCl* seria possível considerar tanto o **item A** quanto o **item C** como corretos. Entretanto, é bem provável que no gabarito oficial apenas o **item A** seja considerado correto. É cabível um recurso para que os dois itens sejam aceitos.

Com isso, nossa comissão chegou na letra *A* como resposta.

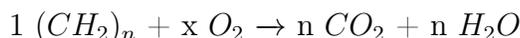
QUESTÃO 10

Utilizando as porcentagens de massa de cada componente e observando os itens de resposta, deduzimos que o Anestésico é um hidrocarboneto de estequiometria $(CH_2)_n$.

Agora tenha muita atenção para entender o que acontece na questão. O composto entra em combustão com excesso de oxigênio e forma como produtos uma mistura equimolar de CO_2 e H_2O .

Sabendo que o número de mols de um gás é proporcional ao seu volume, podemos fazer uma razão entre o V_f e o V_i e igualar essa razão à razão entre n_f e n_i .

Logo vemos que: $2,7L/0,45L = 6$. Portanto, o número de mols de gás após a combustão é 6 vezes maior que o número de mols inicial.



Levando em consideração as informações obtidas e que inicialmente é usado apenas 1 mol do hidrocarboneto, temos que: $2n = 6$. Logo, $n = 3$.

Com isso, nossa comissão chegou na letra *A* como resposta.

QUESTÃO 11

Tendo em mente a relação:

$$A = A_o \cdot e^{-kt}$$

Podemos substituir os valores e encontrar o valor de *k*:

$$250 = 2000 \cdot e^{-k \cdot 120}$$

$$k = 0,0173 \cdot h^{-1}$$

Em seguida usamos outra relação:

$$t_{1/2} = \ln(2)/k$$

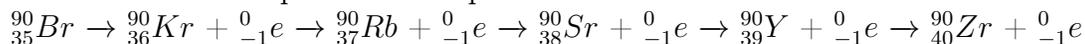
$$t_{1/2} = \ln(2)/0,0173 \cdot h^{-1}$$

$$t_{1/2} = 40.h$$

Com isso, nossa comissão chegou na letra *D* como resposta.

QUESTÃO 12

Completando a sequência de decaimentos temos:



Logo, analisando as alternativas é possível constatar que as únicas verdadeiras são as afirmativas **II e V**.

Com isso, nossa comissão chegou na letra *E* como resposta.

QUESTÃO 13

A questão 13 aborda os conceitos de reações de primeira ordem no escopo de decaimento radioativo. Para ela, entretanto, o aluno poderia apenas pensar na ocorrência de decaimentos de meia-vida, não necessitando se preocupar com constantes de velocidade e derivados.

Analisando o enunciado, então, conseguimos ver que a reação de decaimento do MIBI-99mTc apresenta um tempo de meia-vida de **6 horas**, ou seja, a cada 6 horas a concentração do MIBI-99mTc cai de *X* para $\frac{X}{2}$. A situação descrita, então, é de 10mL de uma concentração de 0,001M, ou seja, uma solução com presença de $0,001 \cdot 10^{-2} = 10^{-5} \text{mol}$. Veja, ainda, que a espécie a qual estamos analisando possui uma massa molar de 99g/mol (como visto pela massa do isótopo 99mTc). Portanto, pode-se concluir que a massa da espécie na situação é $9,9 \cdot 10^{-4} \text{g}$. Agora, portanto, vamos observar que 24 horas é um período que corresponde a 4 meia-vidas ($4 \cdot 6 = 24$), ou seja, a massa da espécie foi reduzida em $2^4 = 16$. Por conta disso, podemos dizer que o total encontrado do fármaco após 24 horas é:

$$\frac{9,9 \cdot 10^{-4} \text{g}}{16} = 6,1875 \cdot 10^{-5} \text{g}$$

Com isso, nossa comissão chegou na letra *A* como resposta.

QUESTÃO 14

A reação em questão é a combustão do monóxido de carbono, CO, na presença de oxigênio, o que resulta no seguinte:



Pela tabela, podemos concluir que a variação de entalpia da reação pode ser dada pela seguinte expressão e seu respectivo valor:

$$\Delta H = -393,7 - (-110,5) = -283,2 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

Ainda pela tabela, podemos observar que a variação de entropia do sistema é a seguinte:

$$\Delta S = 2 \cdot 213,8 - (205,0 + 2 \cdot 197,9) = -173,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 2 \text{ mol}^{-1} = 86,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3)$$

É possível observar, portanto, que a reação ocorre com o aumento da entalpia, mas com a diminuição da entropia.

Com isso, nossa comissão chegou na letra *B* como resposta.

QUESTÃO 15

A questão 15 trata do equilíbrio químico entre o tetróxido de dinitrogênio e o dióxido de nitrogênio. Com isso em mente, portanto, analisemos as alternativas:

A) **Falsa**. Pelo princípio de Le Chatelier, o aumento da temperatura do sistema desloca o equilíbrio no sentido **endotérmico**, a fim de minimizar o efeito da variação. Por conta disso, o equilíbrio é deslocado para a **direita**, não para a esquerda.

B) **Falsa**. Pelo princípio de Le Chatelier, um aumento na pressão parcial de uma das espécies, isto é, um aumento na **fração molar** da espécie, desloca o equilíbrio a fim de minimizar o efeito da perturbação, favorecendo a reação de consumo da espécie. Por conta disso, o equilíbrio é deslocado para a **esquerda**, não para a direita.

C) **Falsa**. Pelo princípio de Le Chatelier, um aumento na pressão do sistema desloca o equilíbrio a fim de minimizar o efeito de tal perturbação, favorecendo a reação de formação do lado com **menos** mols de gás, ou seja, favorece o equilíbrio à formação do NTO.

D) **Falsa**. A relação entre o K_p e o K_c é a seguinte: $K_p = K_c \cdot RT^{\Delta n}$, ou seja, o K_p é igual ao K_c na condição na qual a quantidade de moles de gás nos produtos e nos reagentes são as mesmas, o que não é o caso.

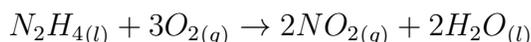
E) **Falsa**. A alternativa E apresenta dois pontos que fazem com que ela não possa ser a verdadeira. O primeiro é que constantes de equilíbrio não podem possuir unidade, uma vez que são feitas a partir de **atividade** das espécies químicas. O segundo é que o exercício não nos determina a temperatura na qual ocorre o equilíbrio, ou seja, não é possível dizer se a relação entre o K_p e o K_c é de fato a dita na afirmação.

Note que, de fato, a questão não apresenta uma alternativa correta, o que pode fazer com que ela seja eventualmente anulada pela OBQ.

PARTE II - QUESTÕES DISCURSIVAS

QUESTÃO 16

a) Após realizarmos o devido balanceamento, a reação terá a seguinte conformação:



b) Sabendo que a entalpia da reação é calculada pela subtração da soma das entalpias dos produtos pela soma das entalpias dos reagentes, temos que:

$$\Delta H^\circ_R = [(2 \cdot -285,8) + (2 \cdot 33,2)] - [(3 \cdot 0) + (1 \cdot 50,6)] \rightarrow$$

$$\Delta H^\circ_R = -555,8 \text{ kJ/mol}$$

(Reação Exotérmica)

c) Sabendo que a entropia da reação é calculada pela subtração da soma das entropias dos produtos pela soma das entropias dos reagentes, temos que:

$$\Delta S^\circ_R = [(2 \cdot 70) + (2 \cdot 240,1)] - [(3 \cdot 205,2) + (1 \cdot 121,2)] \rightarrow$$

$$\Delta S^\circ_R = -116,6 \text{ J/K.mol}$$

(Diminuição da Entropia)

d) Nesse item será necessário o conhecimento da equação da energia livre de gibbs. Para solucioná-lo por completo iremos dividi-lo em duas partes:

•

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = (-555,8 \cdot 10^3) - (298) \cdot (-116,6) \rightarrow$$

$$\Delta G^\circ_R \cong -521,05 \text{ kJ/mol}$$

(Reação Espontânea)

•

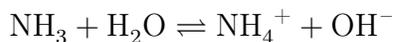
$$T = \frac{(-555,8 \cdot 10^3)}{116,6} \cong 4766,7 \text{ K}$$

Dessa forma, podemos observar que nessa conta para buscarmos a temperatura da troca da natureza espontânea para não espontânea na reação, fornece um valor possível. Logo, vemos que a reação não é espontânea em todas as temperaturas.

e) A variação da entropia será menor, pois com a hidrazina no estado gasoso, vai ter um maior número de estados probabilísticos para as posições de suas moléculas, aumentando a entropia presente no estado inicial do processo, enquanto a entropia no estágio final se mantém constante, tornando o resultado ainda mais negativo.

QUESTÃO 17

a) A reação que acontece quando a amônia entra em contato com a água é:



Assim, sabemos que a proporção estequiométrica entre a amônia e o íon hidroxila é 1:1, fazendo a tabela de equilíbrio, temos:

Substância	NH_3	NH_4^+	OH^-
Início	0,6	0	0
Reage	-x	+x	+x
Fim	0,6 - x	x	x

Tabela 1: Tabela de equilíbrio

Sabemos que:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

Assim:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,6 - x} \Rightarrow x = 3,29 \cdot 10^{-3} = [\text{OH}^-]$$

$$pOH = -\log[\text{OH}^-] \Rightarrow pOH = 2,48 \Rightarrow pH = 14 - 2,48 = 11,52$$

b) Nesse item, basta calcular o volume de equivalência:

$$V_{eq} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot V_{\text{NH}_3}}{[\text{HCl}]} = 0,054.$$

Então, o volume utilizado de HCl foi de 0,054 L.

c) O volume no ponto médio é igual a metade do volume de equivalência:

$$V = \frac{V_{eq}}{2} = 0,027L$$

QUESTÃO 18

a) $v = k.[NO_2].[O_3]$. Podemos observar isso analisando os dados dos experimentos fornecidos: Ao dobrar a concentração de qualquer um dos reagentes, a velocidade da reação seguiu a alteração de maneira direta, ou seja se a concentração de um dos reagentes dobrou, a velocidade também dobrou. Concluímos assim que ambos os reagentes possuem cinética de 1° ordem.

b) É possível obter a constante de velocidade simplesmente substituindo os valores de um dos experimentos na lei de velocidade proposta. O valor obtido é de $0,5.L.mol^{-1}.s^{-1}$

c) A velocidade relativa será a mesma que a original. Como os dois reagentes possuem dependência de 1° ordem, as modificações em suas concentrações se cancelam. A exemplo podemos observar a mudança feita do experimento 3 para o experimento 2. As velocidades permaneceram as mesmas.

QUESTÃO 19

a)

NO : +2;

N_2O : +1;

N_2 : 0;

NH_4^+ : -3;

NO_2^- : +3;

NO_3^- : +5;

NO_2 : +4;

NH_3OH^+ : -1;

b) A questão não deixa claro se é para utilizar os cátions (sódio, potássio ou cálcio) ou se é para utilizar um íon X qualquer. Portanto, usaremos para exemplificar exemplos dos cátions que estavam no enunciado:

Na_2SO_4 : Sulfato de sódio

$NaCl$: Cloreto de sódio

$NaNO_3$: Nitrato de sódio

$CaSO_4$: Sulfato de cálcio

$CaCl_2$: Cloreto de cálcio

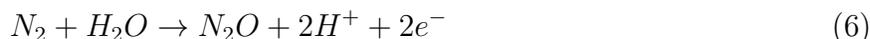
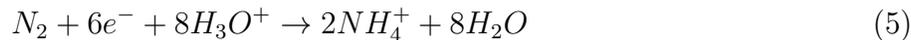
$Ca(NO_3)_2$: Nitrato de cálcio

c) HNO_2 : Ácido nitroso; HNO_3 : Ácido nítrico

d)



e)



QUESTÃO 20

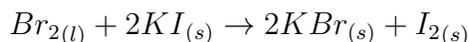
a) O período 3 da tabela periódica possui os elementos: Sódio, Magnésio, Alumínio, Silício, Fósforo, Enxofre, Cloro e Argônio. A estrutura eletrônica deles, portanto, varia de um elemento para o outro, uma vez que a o grupo ao qual cada um deles faz parte é diferente. O sódio é um metal alcalino, portanto sua distribuição eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, ou seja, possui 2 elétrons no nível 1, 8 no nível 2 e apenas 1 no nível 3. O magnésio possui um elétron a mais, que será inserido no subnível $3s$, resultando na configuração $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Note, portanto, que os demais elementos abrigarão elétrons no subnível $3p$, sendo que o orbital de maior energia de cada um deles, com o aumento do número atômico, será: $3p^1, 3p^2, 3p^3, 3p^4, 3p^5, 3p^6$.

b) A camada mais externa de todos os elementos no período 3 é o nível 3, que pode possuir, no mesmo período, até 8 elétrons. Com a variação do número atômico, uma vez que orbitais diferentes são populados, a característica de metal e não metal varia com o aumento do número atômico. É visível, portanto, que o aumento de elétrons faz com que o caráter metálico diminua, uma vez que há um menor favorecimento à doação de elétrons para encontrar o nível mais estável de seus elétrons. Como comparação, pode-se citar o sódio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) e o enxofre ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$), já que o sódio tende a perder um elétron e estabelecer-se como $1s^2 2s^2 2p^6$ e o enxofre tende a ganhar dois elétrons e estabelecer-se como $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

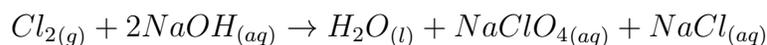
c) A propriedade de muitas ligações com o hidrogênio do silício pode ser justificada pela posição dele na tabela periódica, uma vez que localiza-se entre os metais e os não metais. Como possui 3 elétrons no subnível $3p$, é possível a ocorrência de múltiplas ligações com o hidrogênio, já que há mais orbitais a serem hibridizados para uma ligação do que, por exemplo, no cloro. Já, comparando com o sódio, a ligação Silício-Hidrogênio dá-se com um caráter covalente, enquanto a ligação Sódio-Hidrogênio comporta-se mais como uma ligação iônica. Por conta disso, o sólido iônico NaH é o único que pode ser formado, através da doação de um elétron do sódio ao hidrogênio. Já, o Silício pode realizar muitas ligações a mais, gerando compostos com 2, 3, 4 ligações Si-H. A forma com que o silício se liga pode ser comparada à do carbono. Observe, portanto, que uma comparação clara pode ser estabelecida pela descrição do subnível de maior energia de cada um deles, sendo que o do sódio é o $3s$, o do silício e o do cloro são $3p$ (sendo $3p^3$ no Si e $3p^5$ no Cl), o que faz com que haja mais espaços para ligação no silício do que no sódio e no cloro.

d) (i) As reações entre o bromo e os sais de potássio fazem-se como reações de oxirredução, isto é, há uma variação no nox de algumas espécies envolvidas. Vê-se, entretanto, que o que faz com que a reação aconteça é a soma positiva do potencial de oxidação do iodo ou cloro com o potencial de redução do bromo. Por conta disso, é visível que a reação do bromo com o iodeto ocorre, uma vez que o iodo, por estar mais a baixo do que o bromo na tabela periódica, possui uma tendência de oxidação mais favorável que o bromo. Agora, como o cloro esta a cima do bromo, é possível observar que o potencial de redução do bromo não compensa o potencial de oxidação do cloreto, o que faz com que a reação não seja espontânea. É, portanto, uma questão de energia livre, já que a diferença de potencial da reação é associada ao ΔG .

(ii)



e)



EQUIPE RESPONSÁVEL PELO SIMULADO

- Raphael Diniz (Coordenador e escritor).
- Artur Galiza (escritor).
- Fernando Garcia (escritor).
- Gabriel Paz (escritor).
- João Antônio (escritor).
- Luiz Viegas (escritor).