

**NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO  
OLIMPÍADA BRASILEIRA ONLINE DE QUÍMICA**

**2024 – FASE 2 - Resolução  
Nível 1 - Nível 2 - Nível3**

---

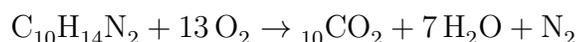
**Caderno de soluções**

**Nível 1****QUESTÃO 1**

- a)  $SO_4^{2-} + 8e^- + 10H^+ \rightarrow H_2S + 4H_2O$  (4 pontos) e Redução dissimilatória (2 pontos).
- b) As etapas desse ciclo são a mineralização, a assimilação, a redução dissimilatória e a oxidação. (2 pontos. Caso apresente apenas metade da quantidade de fases pontua 1 ponto). Os seres vivos envolvidos são as plantas, bactérias e fungos. (2 pontos)

**QUESTÃO 2**

- a) Realizando os cálculos de fórmula mínima deve-se obter o composto:  $C_{10}H_{14}N_2$  (3 pontos). Com isso, montando-se a equação química e balanceando tem-se:



(3 pontos).

- b) Encontrar um resultado de aproximadamente 222,2g através das proporções estequiométricas (4 pontos).

**QUESTÃO 3**

- a)
- $Mg^{2+} + 2 OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$
  - $Mg(OH)_2 + 2 HCl + 8 H^+ \rightarrow MgCl_2 + 2 H_2O$
  - $MgCl_2 \rightarrow Mg + Cl_2$
- (5 pontos. Caso acerte uma reação, irá receber 1. Com 2 reações corretas, irá receber 3 pontos).
- b) O cálcio não possui nenhuma grande relevância na reação, uma vez que é íon espectador e por isso pode ser omitido. (3 pontos)
- c) Analisar quanto de cloreto de magnésio deveria ser gerado utilizando massa molar, comparar com a quantidade de cloreto de magnésio gerada e ver a porcentagem da redução. O resultado é aproximadamente 39,8%. (2 pontos)

**QUESTÃO 4**

a) São aceitos: Extração por solvente, filtração a vácuo, decantação e cristalização. (1 ponto para cada processo correto)

b) Vidrarias: 1 - Béquer, 2 - Bastão de vidro, 3 - Proveta, 4 - Funil de vidro (ou somente funil), 5 - Funil de decantação (ou funil de bromo), 6 - Kitassato e 7 - Funil de Büchner;

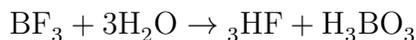
Equipamentos: 1 - Agitador magnético (ou chapa/manta aquecedora), 2 - Bomba de vácuo, 3 - Espátula e 4 - Pinça. (0,8 pontos para cada acerto. Caso acerte os 11 nomes, a nota será 8 pontos)

**QUESTÃO 5**

a) Quando ocorre a mistura entre um ácido forte e água, ocorre uma hidrólise ácida, a qual libera grande quantidade de energia. Nessa perspectiva, caso seja adicionado água em uma porção de ácido, a hidrólise irá ocorrer de maneira tão reativa que existe a possibilidade do frasco ser avariado, liberando ácido forte para o entorno. Com isso, a recomendação geral é que seja adicionado ácido forte aos poucos na porção de água, esquentando levemente a vidraria.

(2 pontos: 1 ponto pela sequência correta e 1 ponto pela justificativa correta).

b) A equação balanceada é:



A massa molar do trifluoreto de boro é 67,8 g/mol, logo:

$$n(\text{BF}_3) = \frac{135,6}{67,8} = 2 \text{ mols}$$

A massa molar do ácido fluorídrico é 20 g/mol, então:

$$V(\text{HF}) = \frac{2 \times 3 \times 0,8 \times 20}{1,25} = 76,8 \text{ mL}$$

(2 pontos pela proporção correta entre  $\text{BF}_3$  e HF, 3 pontos pelo resultado correto)

c)  $\text{BF}_3$  apresenta geometria trigonal planar (2 ponto), com estado de oxidação no átomo central (boro) +3 (1 ponto).

**QUESTÃO 6**

a) Endotérmicas: 1 e 3  
Exotérmicas: 2, 4 e 5

(0,4 ponto para cada transformação correta)

b) 2: solidificação a pressão constante  
3: sublimação a pressão constante

(1 ponto para cada nome correto, 0,5 para cada grandeza correta)

c) 2: aumento  
3: diminuição

(1 ponto para cada resposta correta)

d) No processo de liofilização, a água sai do alimento sem passar pelo estado líquido, evitando o arraste dos nutrientes e o rompimento das estruturas moleculares do alimento, já que no estado gasoso praticamente não há forças intermoleculares, facilitando sua saída.

(2 pontos por explicar as transformações, 1 ponto por explicar as forças intermoleculares. Outras respostas serão consideradas.)

**Nível 2****QUESTÃO 1**

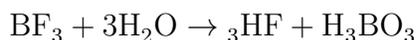
a) A teoria ácido-base em questão é a de Lewis, com isso o  $BF_3$  corresponde a um ácido e o  $H_2O$  corresponde a uma base.

(1 ponto. Sendo 0,5 pontos pela teoria correta e 0,5 pela determinação correta do par ácido-base).

b) Quando ocorre a mistura entre um ácido forte e água, ocorre uma hidrólise ácida, a qual libera grande quantidade de energia. Nessa perspectiva, caso seja adicionado água em uma porção de ácido, a hidrólise irá ocorrer de maneira tão reativa que existe a possibilidade do frasco ser avariado, liberando ácido forte para o entorno. Com isso, a recomendação geral é que seja adicionado ácido forte aos poucos na porção de água, esquentando levemente a vidraria.

(2 pontos: 1 ponto pela sequência correta e 1 ponto pela justificativa correta).

c) A equação balanceada é:



A massa molar do trifluoreto de boro é 67,8 g/mol, logo:

$$n(BF_3) = \frac{135,6}{67,8} = 2 \text{ mols}$$

A massa molar do ácido fluorídrico é 20 g/mol, então:

$$V(HF) = \frac{2 \times 3 \times 0,8 \times 20}{1,25} = 76,8 \text{ mL}$$

(2 ponto pela proporção correta entre  $BF_3$  e  $HF$ , 2 pontos pelo resultado correto)

d)  $BF_3$  apresenta geometria trigonal planar (2 ponto), com estado de oxidação no átomo central (boro) +3 (1 ponto).

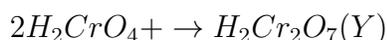
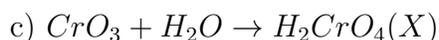
**QUESTÃO 2**

a) O borohidreto de sódio é um agente redutor, então as funções orgânicas serão aldeído e álcool, respectivamente.

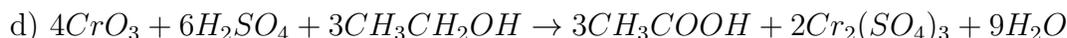
(0,25 pontos para cada função orgânica correta).

b) Agente oxidante e agente redutor é quem diminui o NOX e quem aumenta o NOX, respectivamente. Então para a primeira reação, o agente oxidante é o benzaldeído e o agente redutor é o borohidreto de sódio. Já para a reação 2 o agente redutor seria a molécula  $RCOH$  e o agente oxidante seria o óxido de cromo (VI).

(0,5 pontos para cada agente corretamente determinado).



(0,75 para cada identificação correta).



(2 pontos para a reação correta e devidamente balanceada).

e) Primeiro devemos calcular a concentração de Cromo (III) formado para assim podermos achar a quantidade de etanol que reagiu.  $[Cr^{3+}] = \frac{A}{1.3500} = 8,6 \cdot 10^{-5} M$ . Então número de cromo formado =  $8,6 \cdot 10^{-5} M \cdot 0,005 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ . Pela estequiometria da reação, o número de mols de etanol reagido está relacionado com o número de mols de cromo produzido da seguinte forma,  $n_{etOH} = \frac{3}{4} \cdot n_{Cr^{3+}} = 3,225 \cdot 10^{-7}$ . Como o adulto assoprou um 1L de ar, o número de mols de etanol correspondente em 1ml de sangue é  $2,1 \cdot 3,225 \cdot 10^{-7}$ . Portanto, % de etanol é igual a  $\frac{2,1 \cdot 3,225 \cdot 10^{-7} \cdot 46}{0,001} \cdot 100\% = 3,11\%$ .

(5 pontos para a resposta correta. Será fornecido 2 pontos caso tenha havido uma linha de raciocínio correta para o problema em questão, mas que não tenha atingido o resultado válido)

### QUESTÃO 3

a) Catalisador e intermediário.

(2 pontos: 1 ponto para cada indicação correta)

b) Sabendo que  $V_P = K_2 \cdot [ES]$ , o intermediário será retirado da lei de velocidade ao ser utilizado o método do estado estacionário:

$$V_{ES} = \frac{-d[ES]}{dT} = 0 \rightarrow$$

$$0 = k_1 \cdot [E] \cdot [S] - K_{-1} \cdot [ES] - K_2 \cdot [ES] \rightarrow$$

$$[ES] = \frac{K_1 \cdot [S] \cdot [E]}{K_{-1} + K_2} = \frac{K_1 \cdot [S] \cdot ([E]_0 - [ES])}{K_{-1} + K_2} \rightarrow$$

$$[ES] = \frac{[S] \cdot [E]_0 - [S] \cdot [ES]}{K_M} \rightarrow$$

$$[ES] \cdot K_M = [S] \cdot [E]_0 - [S] \cdot [ES] \rightarrow$$

$$[ES] = \frac{[S] \cdot [E]_0}{K_M + [S]} \rightarrow$$

$$V_P = \frac{K_2 \cdot [S] \cdot [E]_0}{K_M + [S]}$$

Considerando  $V_{P_{max}} = K_2 \cdot [ES] = K_2 \cdot [E]_0$ , temos que:

$$V_P = \frac{V_{P_{max}} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

Sendo essa expressão conhecida como equação de Michaelis-Menten.

(4 pontos: 3 pontos pela descoberta de  $[ES]$  em prol da sua adição a lei de velocidade e 1 ponto 1 ponto pela adição correta do  $V_{P_{max}}$  na expressão final)

c) Nesse item será necessário analisar a equação de Michaelis-Menten e observar qual fator será predominante no denominador:

- Reta 1) Será de ordem 1, pois  $K_M \gg [S]$ , sendo possível retirar  $[S]$  do denominador, de modo a tornar o  $[S]$  do numerador como a única variável, a qual está elevado a 1. Será considerado a constatação da velocidade variar linearmente com a concentração de  $S$ , representando um comportamento típico de ordem 1.

- Reta 2) Será de ordem 0, pois  $K_M \ll [S]$ , sendo possível retirar  $K_M$  do denominador, de modo a permitir a retirada do  $[S]$  da expressão, não havendo, assim, nenhuma variável. Será considerado a constatação da velocidade não variar linearmente com a concentração de  $S$ , representando um comportamento típico de ordem 0.

(2 pontos: 0,5 ponto para cada indicação correta e 0,5 ponto para cada justificativa correta, representando 1 ponto para cada fator devidamente respondido e justificado)

d) Para responder corretamente esse item será necessário observar o gráfico, de modo a constatar que quanto menos  $[S]$  for necessário para atingir a velocidade máxima, maior a afinidade enzimática existente entre a enzima usada em determinada curva com o substrato. Com isso, a sequência correta será:

$$III < II < I$$

(2 pontos: 1 ponto pela sequência correta e 1 ponto pela justificativa válida).

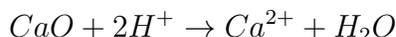
#### QUESTÃO 4

a)

$$\begin{aligned}\Delta T_e &= K \times W \times i \\ \Delta T_e &= 0,52 \times \frac{2 \text{ mol}}{1 \text{ kg}} \times 2 \\ \Delta T_e &= 2,08 \text{ }^\circ\text{C} \\ 100 + 2,08 &= 102,08 \text{ }^\circ\text{C}\end{aligned}$$

(1 ponto pela expressão correta, 2 pontos pelo resultado correto).

b)



$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= ((-286) + (-543)) - (-635) = -194 \text{ kJ/mol} \\ -194 \text{ kJ/mol} \times 2 \text{ mol} &= -388 \text{ kJ}\end{aligned}$$

(2 pontos pela equação iônica, 1 ponto pela expressão correta, 4 pontos pelos resultados corretos. -1 ponto se a equação apresentada não for a iônica, -2 pontos se não tiver multiplicado  $\Delta H^\circ$  pelo número de mols).

### QUESTÃO 5

a)

- *Cu*:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ .  
→ Não segue o princípio de aufbau, em prol de alcançar maior estabilidade por meio da simetria dos spins do orbital preenchido  $3d$ .
- *Cd*:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$   
→ Conforme o princípio de aufbau.
- *Cr*:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ .  
→ Não segue o princípio de aufbau, em prol de alcançar maior estabilidade por meio da simetria dos spins do orbital semipreenchido  $3d$ .

(1 pontos: 0,2 pontos por cada distribuição eletrônica correta (totalizando 0,6) e 0,2 pontos por cada justificativa correta quando o princípio de aufbau não ocorrer [totalizando 0,4 pontos])

b)

- *Hg*:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$ .
- O mercúrio possui natureza líquida em temperatura ambiente por conta do **efeito do par inerte**, uma situação em que os elétrons do orbital  $6s$  sofrem de uma inércia química (não participam de reações) em decorrência da baixa blindagem existente nos níveis mais internos (Principalmente orbitais  $f$  e  $d$  conforme a regra de Slater), de modo que isso tem maior ocorrência no  $6s$  por conta da série dos lantanídeos adicionar muitos elétrons de maneira abrupta nos orbitais  $4f$  e  $5d$ . Com isso, o núcleo atômico atrai com maior intensidade os elétrons de valência, gerando uma alta energia de ionização o que por sua vez reduz o número de elétrons no “mar de elétrons”, de maneira a criar uma menor interação entre os átomos de mercúrio, dando a ele o aspecto líquido.

(4 pontos: 1 ponto pela distribuição eletrônica correta, 1 ponto pela nomeação correta do efeito observado e 2 pontos pela justificativa correta do efeito).

c) Para resolver esse item será necessário utilizar a expressão referente ao efeito fotoelétrico de Einstein, aonde será possível encontrar a função trabalho do metal em questão, permitindo que ele seja identificado na tabela:

$$E_c = \frac{m \cdot V^2}{2} = h \cdot f - \phi$$

$$\frac{(9,109 \cdot 10^{-31}) \cdot V^2}{2} = (6,626 \cdot 10^{-34}) \cdot \left(\frac{2,998 \cdot 10^8}{270 \cdot 10^{-9}}\right) - \phi \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})$$

Observe que a frequência foi substituída pela razão entre a velocidade da luz e o comprimento de onda, além da função de trabalho estar sendo convertida em Joule por meio da multiplicação com o respectivo fator.

$$\rightarrow \phi \cong 4,07 eV \rightarrow$$

O metal existente na porção externa é o cádmio.

(2 pontos: 1 ponto pelo uso da expressão correta e 1 ponto pela nomeação do metal correto).

d) Para encontrarmos a incerteza mínima da velocidade será necessário utilizarmos a expressão referente ao princípio da incerteza de Heisenberg:

$$\Delta X \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

Onde:

$\Delta X$  : Incerteza na posição, a qual será igual ao diâmetro do átomo em questão.

$\Delta p$  : Incerteza no momento angular do elétron, sendo igual a  $m \cdot \Delta V$ .

Como está sendo pedido a incerteza mínima, a relação de maior ou igual será substituída por igual. Com isso:

- Para  $R = 161pm$ :

$$(2.161.10^{-12}) \cdot (9,109.10^{-31} \cdot \Delta V) = \frac{6,626.10^{-34}}{4.3,1416} \rightarrow$$

$$\Delta V \cong 179,8km/s \rightarrow \pm 89,9km/s$$

.

- Para  $R = 150pm$ :

$$(2.150.10^{-12}) \cdot (9,109.10^{-31} \cdot \Delta V) = \frac{6,626.10^{-34}}{4.3,1416} \rightarrow$$

$$\Delta V \cong 192,95km/s \rightarrow \pm 96,475km/s$$

.

(3 pontos: 1 ponto pelo uso da expressão correta, 1 ponto obtenção do  $\Delta V$  correto e 1 ponto pela margem de variação correta).

### QUESTÃO 6

A)

$$\alpha_0 = \frac{[H_3XO_4]}{C} \quad (1)$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_2XO_4^-]}{C} \quad (2)$$

$$\alpha_2 = \frac{[HXO_4^{2-}]}{C} \quad (3)$$

$$\alpha_3 = \frac{[XO_4^{3-}]}{C} \quad (4)$$

(1,0 Pontos pela escrita dos graus de ionização na forma com C)

Realizando modificações algébricas com as expressões acima de  $\alpha$  e das constantes de equilíbrio presentes no enunciado da questão, encontram-se as seguintes relações:

$$[H_2XO_4^-] = \frac{[H_3XO_4] \cdot K_1}{[H^+]} \quad (5)$$

$$[HXO_4^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [H_2XO_4^-]}{[H^+]} = \frac{[H_3XO_4] \cdot K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \quad (6)$$

$$[XO_4^{3-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [H_3XO_4]}{[H^+]^3} \quad (7)$$

Sabendo que, por uma questão básica de **balanceamento de massa**, a soma de todos os  $\alpha$  é 1, o que resulta na seguinte expressão:

$$C = [H_3XO_4] + \frac{[H_3XO_4] \cdot K_1}{[H^+]} + \frac{[H_3XO_4] \cdot K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [H_3XO_4]}{[H^+]^3} \quad (8)$$

(2,0 Pontos pelo balanceamento de massa)

Como resultado, os graus de ionização são todos reescritos, portanto, como os seguintes:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} \quad (9)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} \quad (10)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2[H^+]}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} \quad (11)$$

$$\alpha_3 = \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} \quad (12)$$

(0,25 Pontos para cada escrita final de  $\alpha$  correta.)

B) Com a expressão de  $\alpha_0$  escrita no item A), é possível reescrevê-la para a seguinte:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2 + \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]}} \quad (13)$$

Com isso, observando que a expressão faz-se em função, agora, de uma incógnita ao quadrado ( $[H^+]^2$ ), um método simples de **iteração** na calculadora pode ser realizado para concluir que a concentração de  $H^+$  na solução é em torno de  $0,0062 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ .

(2,0 Pontos para o valor correto de  $[H^+]$ ).

Agora, com o valor da concentração já conhecido, é possível encontrar os outros graus de ionização com uma substituição simples nas expressões do item A). Com isso, conclui-se que os graus de ionização são os seguintes:

$$\alpha_0 = 0,4525 \quad (14)$$

$$\alpha_1 = 0,5474 \quad (15)$$

$$\alpha_2 = 5,47 \cdot 10^{-6} \quad (16)$$

$$\alpha_3 = 4,24 \cdot 10^{-16} \quad (17)$$

(0,25 Pontos para cada grau de ionização apresentado corretamente.)

C) Partindo do ponto de uma noção de funcionamento de um pHmetro, além de conhecimentos acerca de energia livre de um sistema eletroquímico, é possível chegar na seguinte relação:

$$|\Delta E| = \left| \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{[H^+]}{1 \cdot 10^{-7}} \right) \right| \quad (18)$$

Com base nisso, observa-se que, para dadas condições, o módulo da diferença de potencial é o seguinte:

$$|\Delta E| = \frac{8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96486} \cdot \ln \left( \frac{0,0062}{10^{-7}} \right) = 0,283V \quad (19)$$

(2,0 Pontos pela escrita correta da relação e 1,0 ponto pelo resultado correto.)

**Nível 3****QUESTÃO 1**

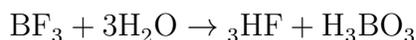
a) A teoria ácido-base em questão é a de Lewis, com isso o  $BF_3$  corresponde a um ácido e o  $H_2O$  corresponde a uma base.

(1 ponto. Sendo 0,5 pontos pela teoria correta e 0,5 pela determinação correta do par ácido-base).

b) Quando ocorre a mistura entre um ácido forte e água, ocorre uma hidrólise ácida, a qual libera grande quantidade de energia. Nessa perspectiva, caso seja adicionado água em uma porção de ácido, a hidrólise irá ocorrer de maneira tão reativa que existe a possibilidade do frasco ser avariado, liberando ácido forte para o entorno. Com isso, a recomendação geral é que seja adicionado ácido forte aos poucos na porção de água, esquentando levemente a vidraria.

(2 pontos: 1 ponto pela sequência correta e 1 ponto pela justificativa correta).

c) A equação balanceada é:



A massa molar do trifluoreto de boro é 67,8 g/mol, logo:

$$n(BF_3) = \frac{135,6}{67,8} = 2 \text{ mols}$$

A massa molar do ácido fluorídrico é 20 g/mol, então:

$$V(HF) = \frac{2 \times 3 \times 0,8 \times 20}{1,25} = 76,8 \text{ mL}$$

(2 ponto pela proporção correta entre  $BF_3$  e  $HF$ , 2 pontos pelo resultado correto)

d)  $BF_3$  apresenta geometria trigonal planar (2 ponto), com estado de oxidação no átomo central (boro) +3 (1 ponto).

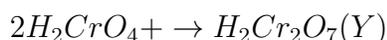
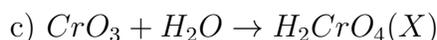
**QUESTÃO 2**

a) O borohidreto de sódio é um agente redutor, então as funções orgânicas serão aldeído e álcool, respectivamente.

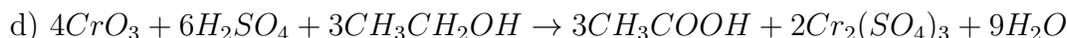
(0,25 pontos para cada função orgânica correta).

b) Agente oxidante e agente redutor é quem diminui o NOX e quem aumenta o NOX, respectivamente. Então para a primeira reação, o agente oxidante é o benzaldeído e o agente redutor é o borohidreto de sódio. Já para a reação 2 o agente redutor seria a molécula  $RCOH$  e o agente oxidante seria o óxido de cromo (VI).

(0,5 pontos para cada agente corretamente determinado).



(0,75 para cada identificação correta).



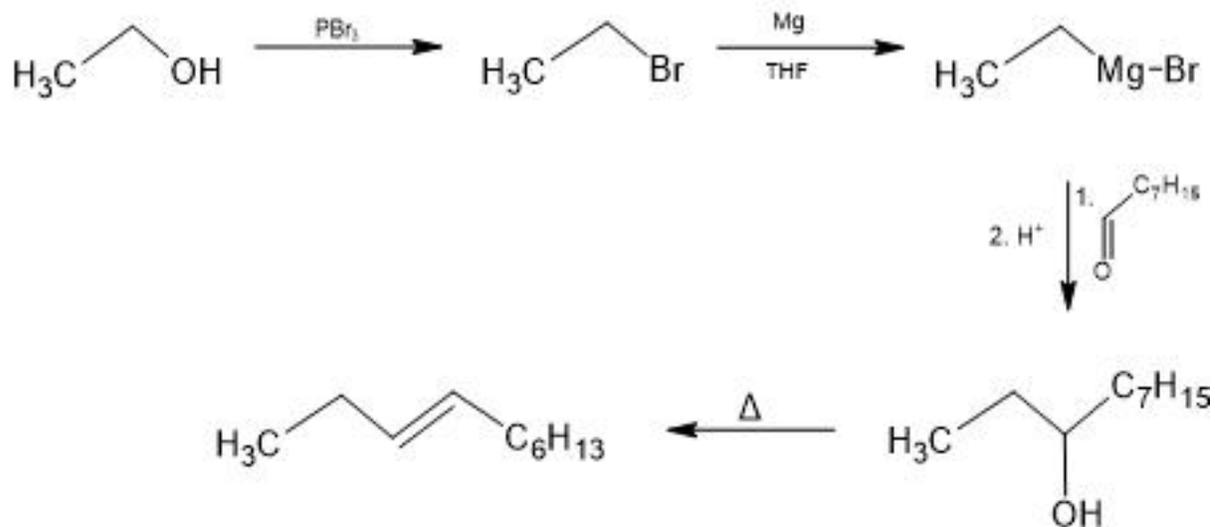
(2 pontos para a reação correta e devidamente balanceada).

e) Primeiro devemos calcular a concentração de Cromo (III) formado para assim podermos achar a quantidade de etanol que reagiu.  $[Cr^{3+}] = \frac{A}{1.3500} = 8,6 \cdot 10^{-5} M$ . Então número de cromo formado =  $8,6 \cdot 10^{-5} M \cdot 0,005 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ . Pela estequiometria da reação, o número de mols de etanol reagido está relacionado com o número de mols de cromo produzido da seguinte forma,  $n_{etOH} = \frac{3}{4} \cdot n_{Cr^{3+}} = 3,225 \cdot 10^{-7}$ . Como o adulto aspirou um 1L de ar, o número de mols de etanol correspondente em 1ml de sangue é  $2,1 \cdot 3,225 \cdot 10^{-7}$ . Portanto, % de etanol é igual a  $\frac{2,1 \cdot 3,225 \cdot 10^{-7} \cdot 46}{0,001} \cdot 100\% = 3,11\%$ .

(5 pontos para a resposta correta. Será fornecido 2 pontos caso tenha havido uma linha de raciocínio correta para o problema em questão, mas que não tenha atingido o resultado válido)

## QUESTÃO 3

Esquema sintético completo:



- a)  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  (0,5 pontos).
- b) C :  $\text{H}^+$  e B :  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  (3 pontos).
- c) Octan-1-ona (0,5 pontos)
- d) Para reduzir o grupamento cetona, em prol dele ter condições de participar da reação (3 pontos).
- e) A :  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}$  e D :  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  (3 pontos).

## QUESTÃO 4

**A)** Como pode ser observado através do esquema apresentado da molécula, sua solubilidade dá-se em muito por conta da presença de um grupo com grandes quantidade de  $R - OH$  como substituintes, o que apresenta uma grande interação com um meio solvente aquoso. Além disso, por um caráter de conjugação do sistema em alguns substituintes  $R - COOH$ , tais hidrogênios são ácidos a depender do ambiente reacional, o que também aumenta a interação da molécula com o meio aquoso, como uma interação íon-dipolo. Por conta disso, algumas etapas de extração, portanto, devem ser realizadas após uma acidificação, a fim de diminuir tal carga final da molécula. Além disso, a presença da betanina em meio básico pode favorecer a ocorrência de uma hidrólise básica no nitrogênio imínico, o que resulta no ácido betalâmico como produto majoritário.

(2 pontos para a descrição correta da solubilidade, com os dois fatores, e 1 pontos para o apontamento correto da ocorrência em meio básico.)

**B)** É muito comum, quando se fala de adições à carbonila, ou sistemas próximos, dizer-se e utilizar-se do fato de que a protonação do oxigênio carbonílico aumenta a eletrofilicidade do sistema, uma vez que há a diminuição de energia do LUMO ( $\pi_{C=O}^*$ ) e maior contribuição do carbono em si ao orbital molecular (no caso, uma maior participação da função de onda primordial do carbono à função final do orbital). Em decorrência desta observação, podemos verificar, assim como no mecanismo do item acima, que a etapa na qual forma-se a ligação  $\pi_{C-O}$  e quebra-se a ligação  $\sigma_{C-N}$ , onde há efetivamente a formação do ácido betalâmico, é favorecida pelo fato de o N em tal ambiente encontrar-se carregado positivamente, isto é, com uma energia de LUMO mais baixa em decorrência de uma protonação (resultado este de um prototropismo de uma etapa anterior). Veja que, também, a primeira etapa do mecanismo é favorecida pelo mesmo motivo, ao momento onde a doação  $n_O \rightarrow \pi_{C=N}^*$  ocorre.

(2 ponto sobre a constatação da protonação. 2 resposta completa).

C) Observando a molécula do ácido betalâmico, é possível constatar que, dos três sistemas carbonílicos, dois são conjugados, como um resultado do livre deslocamento eletrônico acarretado pelas duplas alternadas do sistema (o que diminui a energia dos orbitais de alta energia). Em decorrência disso, podemos também constatar que, por não estar em um sistema conjugado, a carboxila ligada ao carbono tetraédrico assimétrico possui uma menor energia de LUMO, justamente por não encontrar-se no sistema de livre deslocamento eletrônico, o que favorece seu caráter eletrofílico. Por conta disso, pode-se dizer que o mecanismo de Fischer para uma possível esterificação seria o seguinte:

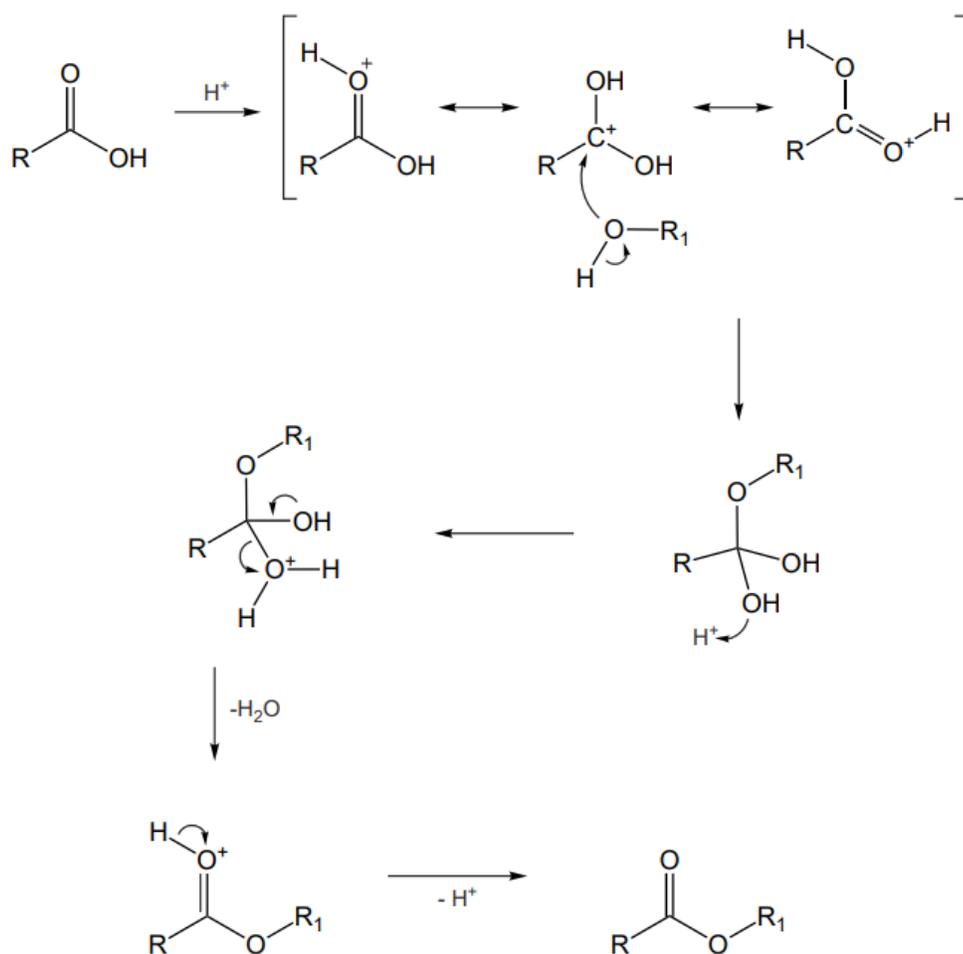


Figura 1: Caption

Note que o esquema é simplificado a uma reação de esterificação genérica, mas que é válida na situação, ao passo que  $R$  é o restante do ácido betalâmico, enquanto  $R_1$  é um substituinte alquil qualquer.

(1 ponto para o sistema com maior caráter eletrofílico e 2 pontos para a descrição correta do mecanismo.)

## QUESTÃO 5

a)  $CaC_2O_4$ . João deixou a solução em repouso para que o equilíbrio de precipitação fosse atingido.

(0,5 pontos pela fórmula correta e 0,5 pontos pela explicação correta).

b) É conhecido que a reação de permanganato com o íon oxalato é demorada, por isso utiliza-se artifícios como aquecimento e/ou pingar gotas de  $Mn^{2+}$  na solução titulada, uma vez q esse íon catalisa a redução do permanganato. Uma vez que ele não pingou  $Mn^{2+}$ , essa espécie só estará presente a medida que mais permanganato reage, por isso a titulação vai ficando mais rápido. A cor do permanganato irá permanecer na solução quando não houver mais agentes redutores, nesse caso o íon oxalato, portanto o volume de equivalência é marcado pela permanência da cor do permanganato.

(2 ponto pela justificativa correta).

c) Item anulado devido a presença de dois  $V_{eq}$  no enunciado. (seus pontos foram distribuídos para os itens a e b).

d)  $z=3$ ,  $M=Mn$ ,  $A=MnO_4^-$ ,  $X=CO_2$   $C=K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  Como a reação libera um gás, então esse gás é  $CO_2$ , Como só há presença de um cátion complexante, o  $Mn^{3+}$  ele irá ser o C para respeitar a estequiometria, portanto fazendo o balanço de carga na parte dos reagentes, teremos que  $Z=3$  e pela estequiometria da reação achamos a fórmula de C.

(0,7 pontos para cada incógnita corretamente descoberta).

$$e) N_{C_2O_4^{2-}} = \frac{0,00108}{490,29} \cdot 5 = 1,101 \cdot 10^{-5}.$$

$$K_{ps} = \frac{(1,101 \cdot 10^{-5})^2}{0,05^2} = 4,848 \cdot 10^{-8}$$

(3,5 pelo resultado correto).

### QUESTÃO 6

A)

$$\alpha_0 = \frac{[H_3XO_4]}{C} \quad (20)$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_2XO_4^-]}{C} \quad (21)$$

$$\alpha_2 = \frac{[HXO_4^{2-}]}{C} \quad (22)$$

$$\alpha_3 = \frac{[XO_4^{3-}]}{C} \quad (23)$$

(1,0 Pontos pela escrita dos graus de ionização na forma com C)

Realizando modificações algébricas com as expressões acima de  $\alpha$  e das constantes de equilíbrio presentes no enunciado da questão, encontram-se as seguintes relações:

$$[H_2XO_4^-] = \frac{[H_3XO_4] \cdot K_1}{[H^+]} \quad (24)$$

$$[HXO_4^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [H_2XO_4^-]}{[H^+]} = \frac{[H_3XO_4] \cdot K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \quad (25)$$

$$[XO_4^{3-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [H_3XO_4]}{[H^+]^3} \quad (26)$$

Sabendo que, por uma questão básica de **balanceamento de massa**, a soma de todos os  $\alpha$  é 1, o que resulta na seguinte expressão:

$$C = [H_3XO_4] + \frac{[H_3XO_4] \cdot K_1}{[H^+]} + \frac{[H_3XO_4] \cdot K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [H_3XO_4]}{[H^+]^3} \quad (27)$$

(2,0 Pontos pelo balanceamento de massa)

Como resultado, os graus de ionização são todos reescritos, portanto, como os seguintes:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} \quad (28)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} \quad (29)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2[H^+]}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} \quad (30)$$

$$\alpha_3 = \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} \quad (31)$$

(0,25 Pontos para cada escrita final de  $\alpha$  correta.)

B) Com a expressão de  $\alpha_0$  escrita no item A), é possível reescrevê-la para a seguinte:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2 + \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]}} \quad (32)$$

Com isso, observando que a expressão faz-se em função, agora, de uma incógnita ao quadrado ( $[H^+]^2$ ), um método simples de **iteração** na calculadora pode ser realizado para concluir que a concentração de  $H^+$  na solução é em torno de  $0,0062 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ .

(2,0 Pontos para o valor correto de  $[H^+]$ ).

Agora, com o valor da concentração já conhecido, é possível encontrar os outros graus de ionização com uma substituição simples nas expressões do item A). Com isso, conclui-se que os graus de ionização são os seguintes:

$$\alpha_0 = 0,4525 \quad (33)$$

$$\alpha_1 = 0,5474 \quad (34)$$

$$\alpha_2 = 5,47 \cdot 10^{-6} \quad (35)$$

$$\alpha_3 = 4,24 \cdot 10^{-16} \quad (36)$$

(0,25 Pontos para cada grau de ionização apresentado corretamente.)

C) Partindo do ponto de uma noção de funcionamento de um pHmetro, além de conhecimentos acerca de energia livre de um sistema eletroquímico, é possível chegar na seguinte relação:

$$|\Delta E| = \left| \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{[H^+]}{1 \cdot 10^{-7}} \right) \right| \quad (37)$$

Com base nisso, observa-se que, para dadas condições, o módulo da diferença de potencial é o seguinte:

$$|\Delta E| = \frac{8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96486} \cdot \ln \left( \frac{0,0062}{10^{-7}} \right) = 0,283V \quad (38)$$

(2,0 Pontos pela escrita correta da relação e 1,0 ponto pelo resultado correto.)

## **EQUIPE RESPONSÁVEL PELA PROVA**

- Raphael Diniz (Coordenador e escritor).
- Artur Galiza (escritor).
- Fernando Garcia (escritor).
- João Guilherme Camilo (escritor).
- Luiz Viegas (escritor).
- Manuela Issi Bastos (escritora).