

**PROGRAMA NACIONAL OLIMPIADAS DE QUÍMICA**

**OLIMPIADA BRASILEIRA DE QUÍMICA**

**EXAME DA FASE VI – 2015**

**Gabarito Oficial**

---

Referente ao exame da Fase VI da Olimpíada Brasileira de Química,  
realizado em 14 de maio de 2016

**Este documento inclui:**

Conteúdos abordados nos problemas  
Comentários a respeito do desempenho dos estudantes  
Expectativas de resposta  
Histogramas de notas

Natal, junho de 2016

## Apresentação

Esta prova compreende a Fase VI da Olimpíada Brasileira de Química - 2015 que objetiva selecionar os estudantes que comporão a delegação brasileira nas olimpíadas internacionais de química em 2016, e foi realizada em 14 de maio de 2016.

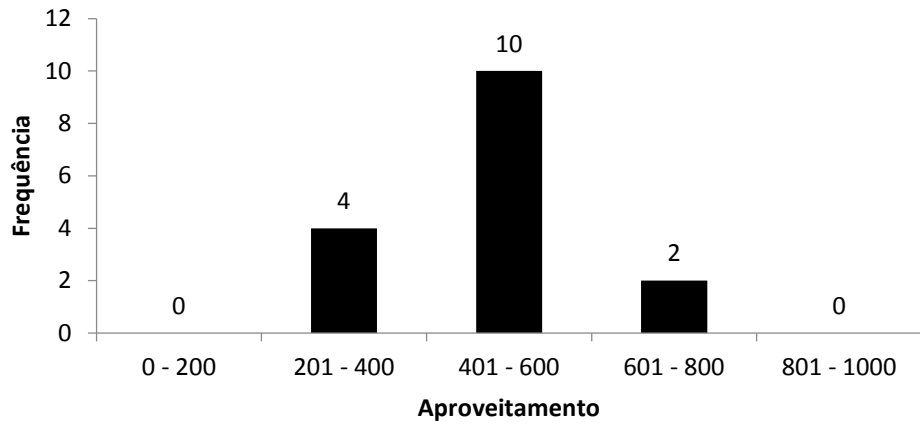
O exame da Fase VI da OBQ-2015 foi elaborado tendo como base o estilo e modelo de questões e da prova das edições anteriores da Olimpíada Internacional de Química (IChO), a qual apresenta como características marcantes:

(i) conteúdos abrangendo as áreas de físico-química, química inorgânica, química analítica e química orgânica, (ii) número elevado de questões e alto nível de dificuldade das mesmas para uma prova com duração de 5 horas, (iii) proposição de questões com respostas diretas, as quais incluem cálculos, valores numéricos, estruturas químicas, preenchimento de gráficos ou tabelas e assinalamento de alternativas (sim ou não; verdadeiro ou falso; a, b, c, d ou e, por exemplo) e sentenças curtas de texto.

A escolha dos conteúdos dos problemas cobrados nesta prova foi feita de acordo com os conteúdos abordados nos problemas preparatórios para a IChO 2016 e na prova teórica da IChO 2008, e em consonância com os assuntos e tipos de problemas trabalhados durante o curso de aprofundamento realizado em Natal no período de 29 de março a 8 de abril de 2016. Foi dada preferência às áreas de química analítica e química orgânica, em virtude do número elevado de questões dessas áreas cobradas nos problemas preparatórios para a IChO e tendo como base também a prova da IChO 2008, a qual conteve três problemas envolvendo química orgânica. Para as questões de físico-química foram enfatizados assuntos relacionados à cinética química, assunto recorrente nos problemas preparatórios e na prova da IChO 2008. A questão de química inorgânica abrangeu a química do estado sólido, incluído como tópico avançado no programa da IChO 2016, e também química descritiva e estequiometria. Em química analítica foram cobrados tópicos relacionados à eletroquímica, titulação redox, equilíbrio iônico e espectrofotometria no UV-Visível, os quais foram amplamente abordados nos problemas preparatórios. Para ambos os problemas de química orgânica foram trabalhadas questões de síntese orgânica, explorando ainda conceitos de estereoquímica e aromaticidade, dada a prevalência desse tipo de abordagem na prova da IChO de 2008 e até em outras edições da IChO, ainda que nos problemas preparatórios não tenham sido observados muitas questões de síntese orgânica. Alguns problemas desta prova apresentaram caráter multidisciplinar, englobando conteúdos de estequiometria, química descritiva e tópicos de química orgânica, química analítica e físico-química.

Participaram da Fase VI dezesseis estudantes. A correção das provas foi realizada a partir da chave de resposta contida neste documento. A média da pontuação obtida (475,75 pontos em um total de 1000) nesta prova foi razoável, porém cerca de 15% superior ao desempenho obtido na prova do ano anterior. Tal fato pode ser devido, sem dúvida, à qualidade dos estudantes participantes, mas também ao nível de dificuldade desta prova ter sido considerado pela equipe elaboradora como abaixo daquela do ano passado, em virtude da exclusão de tópicos reconhecidamente avançados no programa da edição da IChO 2016. Foram observados alguns itens e até mesmo questões inteiras em branco, inclusive itens onde se pedia apenas a marcação de alternativas, em que ainda que o candidato não soubesse a resposta correta, ele poderia escolher aleatoriamente uma alternativa, já que em algum dos casos ele possuía uma probabilidade de até 50% de marcar a alternativa correta.

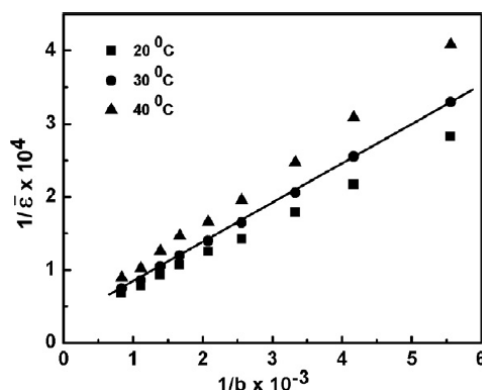
**Escore Final**  
**(Média = 478,25 pontos)**



## Problema 1. Iodimetria (200 pontos)

### Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas

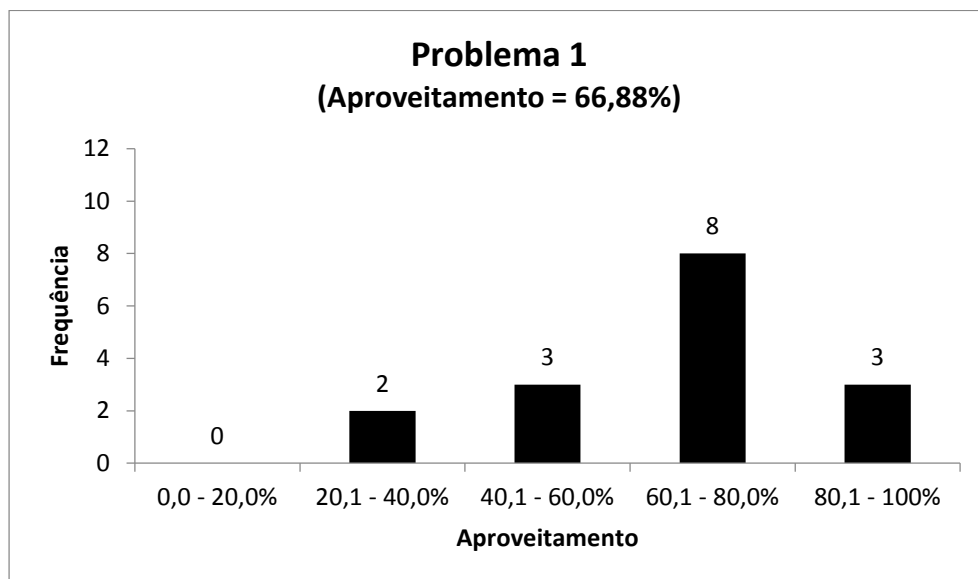
Problema multidisciplinar que abrangeu conteúdos de titulação redox, eletroquímica analítica, termodinâmica e espectrofotometria, todos amplamente cobrados nos problemas preparatórios da IChO. As questões de titulação redox (Questões 1.1 e 1.2) exigiam que o candidato fosse capaz de identificar e balancear corretamente as reações envolvidas na titulação, além de atentar para o fato de que se tratava de uma titulação por retorno. A Questão 2, considerada fácil, exigia apenas que o candidato realizasse a soma das equações, que já se encontravam balanceadas e calculasse o potencial de redução. A Questão 3, envolvendo termodinâmica, demandava que o candidato fizesse uso de equações contidas na própria prova, e poderia ser respondida utilizando diretamente o valor de  $\Delta G$  calculado a partir dos valores de  $\Delta G_f^\circ$  encontrados na tabela. As Questões 4.1 e 4.2 abrangeram a interpretação de conceitos relacionados à espectrofotometria no UV-Visível, em especial à aplicação da Lei de Lambert-Beer. Registre-se que uma das questões (4.3) acabou sendo excluída deste problema devido à impossibilidade de extrair informações da figura que continha o gráfico, que permitissem calcular corretamente a equação da reta, que era justamente a Equação 3, apresentada na Questão 4.2. Por se tratar de um tópico relevante, dentre os conteúdos cobrados nos problemas preparatórios, consideramos importante reproduzi-lo aqui. Salientamos que a Questão 4.2, excluída, solicitava que o candidato encontrasse os valores de  $\epsilon_0$  (encontrado pelo coeficiente linear da reta) e  $K$  (encontrado pelo coeficiente angular da reta) a partir do gráfico dado [Fonte: *Spectrochem. Acta A: Mol. Biomol. Spec.*, v. 101, p. 67-73 (2013)]



### Comentários sobre o desempenho dos estudantes

O rendimento dos estudantes neste problema foi satisfatório, de maneira geral, com desempenho praticamente homogêneo nas Questões 2, 3, 4.1 e 4.2. Na Questão 1.1 foram observados erros no que diz respeito às relações estequiométricas para as reações envolvidas na titulação e até mesmo no cálculo da massa molar das espécies. Por sua vez, na Questão 1.2 poucos candidatos acertaram totalmente a questão, sendo que vários dos candidatos que acertaram a questão anterior erraram uma ou mais relações estequiométricas envolvidas nas reações da titulação.

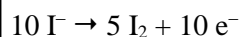
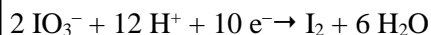
### Histograma de notas



## Expectativa de resposta

### Questão 1.1

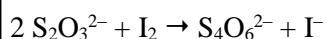
Antes da padronização da solução de tiosulfato de sódio, o iodo é liberado de acordo com as seguintes reações de óxido-redução: **Total = 50 pontos**



Cuja reação global é:



Na titulação do tiosulfato de sódio, ocorre a seguinte reação:



Assim, temos que cada mol de iodato,  $\text{IO}_3^-$ , gera 3 mols de iodo,  $\text{I}_2$ , e que cada mol de iodo reage com 2 mols de tiosulfato,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Logo, cada mol de iodato é capaz de titular 6 mols de tiosulfato.

$$n_{\text{KIO}_3} = \frac{m_{\text{KIO}_3}}{MM_{\text{KIO}_3}} = \frac{0,1210 \text{ g}}{214 \text{ g/mol}} = 5,65 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

1 mol de iodato  $\rightarrow$  6 mols de tiosulfato

$5,65 \times 10^{-4}$  mol de iodato  $\rightarrow$  x

x =  $3,39 \times 10^{-3}$  mol de tiosulfato

Calculando a concentração (M) de tiosulfato de sódio:

$$M = \frac{n}{V} = \frac{3,39 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,04164 \text{ L}} = 0,08142 \text{ mol/L}$$

Raciocínio correto, incluindo relações estequiométricas e as massas molares corretas, porém erro de cálculo deduz 15 pontos

### Questão 1.2

Sendo a massa de iodato de potássio utilizada igual a 0,1718 g, temos que o número de mols inicial de  $\text{KIO}_3$  é: **Total = 50 pontos**

$$n = \frac{m}{MM} = \frac{0,1718 \text{ g}}{214 \text{ g/mol}} = 8,03 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Da questão anterior temos que a concentração de tiosulfato de sódio é 0,08142 mol/L, e sendo o volume gasto igual a 15,0 mL, temos que:

$$M = \frac{n}{V} \therefore n = M \times V = 0,08142 \text{ mol/L} \times 0,015 \text{ L} = 1,22 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Sendo:

6 mols de tiosulfato  $\rightarrow$  1 mol de iodato

$1,22 \times 10^{-3}$  mol de tiosulfato  $\rightarrow$  y

y =  $2,03 \times 10^{-4}$  mol de iodato consumidos durante a titulação do tiosulfato

Assim, o número de mols de iodato efetivamente gasto na titulação do ácido ascórbico foi:

$$\Delta n = n - y = 8,03 \times 10^{-4} - 2,03 \times 10^{-4} = 6,00 \times 10^{-4} \text{ mol de } KIO_3$$

Sendo:

$$1 \text{ mol de } KIO_3 \rightarrow 3 \text{ mols de } I_2$$

$$6,00 \times 10^{-4} \text{ mols de } KIO_3 \rightarrow z$$

$$z = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mols de } I_2$$

Como 1 mol de  $I_2$  reage com 1 mol de vitamina C, foram titulados  $1,8 \times 10^{-3}$  mols de ácido ascórbico. Assim, a massa de titulada de vitamina C foi:

$$n = \frac{m}{MM} \therefore m = n \times MM = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 176 \text{ g/mol} = 0,317 \text{ g}$$

Sendo 10 gotas equivalente a 0,5 mL, temos que:

5 mL contém 0,317 g de vitamina C

0,5 mL contém  $w$  g de vitamina C

$$w = 0,0317 \text{ g} = 31,7 \text{ mg de vitamina C}$$

Raciocínio correto, incluindo as relações estequiométricas, porém valor numérico errado devido a erro de cálculo ou devido à utilização da concentração de tiosulfato errada calculada na Questão 1.1 deduz 15 pontos

### Questão 2



**Reação = 10 pontos**  
Coeficientes incorretos deduz 5 pontos

$$\Delta E^\circ = + 0,54 \text{ V} - (+ 0,08 \text{ V}) = + 0,46 \text{ V}$$

**Valor de  $\Delta E^\circ = 10$  pontos**

### Questão 3

Calculando o  $\Delta G_f^\circ$  para a reação:

$$\Delta G^\circ = G_{prod} - G_{reag} = -51,4 - (-51,6 + 16,4) = -16,2 \text{ kJ/mol}$$

Calculando  $K$  a partir de  $\Delta G$ :

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K$$

$$-16,2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K} \times \ln K$$

$$\ln K = 6,535 \therefore K = e^{6,535} = 688,82$$

**Total = 30 pontos**

Considerado também como resposta válida o cálculo utilizando  $\Delta G^\circ = 16,1 \times 10^3 \text{ J/mol}$ , calculado a partir de  $G = H - TS$

### Questão 4.1

Pela lei de Lambert-Beer temos que:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Como apenas o triiodeto e o iodo absorvem em 350 nm, a absorbância da amostra nesse comprimento de onda pode ser expressa em função dessas duas espécies:

$$A_{total} = A_{I_3^-} + A_{I_2} = (\varepsilon_{I_3^-} \cdot c_{I_3^-} \cdot l) + (\varepsilon_{I_2} \cdot c_{I_2} \cdot l)$$

**Total = 30 pontos**

Resposta também considerada correta

Substituindo pelas concentrações no equilíbrio encontradas na Equação 2:

$$A_{total} = l [\varepsilon_{I_3^-} \cdot x + \varepsilon_{I_2} \cdot (a - x)]$$

#### Questão 4.2

Na Equação 3 não são apresentados os termos  $\varepsilon_a$  e  $(a - x)$ , o que já nos permite supor que eles tenham sido desconsiderados na Equação 4. Ou seja, os valores para ambos os termos são muito baixos. **Total = 20 pontos**

Para comprovar esta suposição, partindo da Equação 4, temos:

$$\bar{\varepsilon} \equiv \frac{A}{a} = \frac{\varepsilon_a + K_{eq} \cdot b \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_a)}{[1 + K_{eq} \cdot (a - x) + K_{eq} \cdot b]}$$

Sendo o valor de  $\varepsilon_a$  muito baixo em relação a  $\varepsilon_0$ , e o valor de  $(a - x)$  também muito baixo em comparação a  $b$ , temos:

$$\bar{\varepsilon} \equiv \frac{A}{a} = \frac{\varepsilon_a + K_{eq} \cdot b \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_a)}{[1 + K_{eq} \cdot (a - x) + K_{eq} \cdot b]} = \frac{K_{eq} \cdot b \cdot \varepsilon_0}{1 + K_{eq} \cdot b}$$

$$\bar{\varepsilon} = K_{eq} \cdot b \cdot \varepsilon_0 + \frac{K_{eq} \cdot b \cdot \varepsilon_0}{K_{eq} \cdot b} = K_{eq} \cdot b \cdot \varepsilon_0 + \varepsilon_0$$

Invertendo a equação:

$$\frac{1}{\bar{\varepsilon}} = \frac{1}{K_{eq} \cdot b \cdot \varepsilon_0} + \frac{1}{\varepsilon_0} = \left( \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot K_{eq}} \right) \cdot \left( \frac{1}{b} \right) + \frac{1}{\varepsilon_0}$$

Que é a Equação 3.

Logo:

A absorvidade molar de  $I_3^-$ ,  $\varepsilon_0$ , é muito superior à de  $I_2$ ,  $\varepsilon_a$ , e **10 pontos**

A concentração inicial de  $I^-$ ,  $b$ , é muito superior à concentração de  $I_2$  no equilíbrio,  $(a - x)$ . **10 pontos**

## Problema 2. Ácido fosfórico e sais de fosfato (100 pontos)

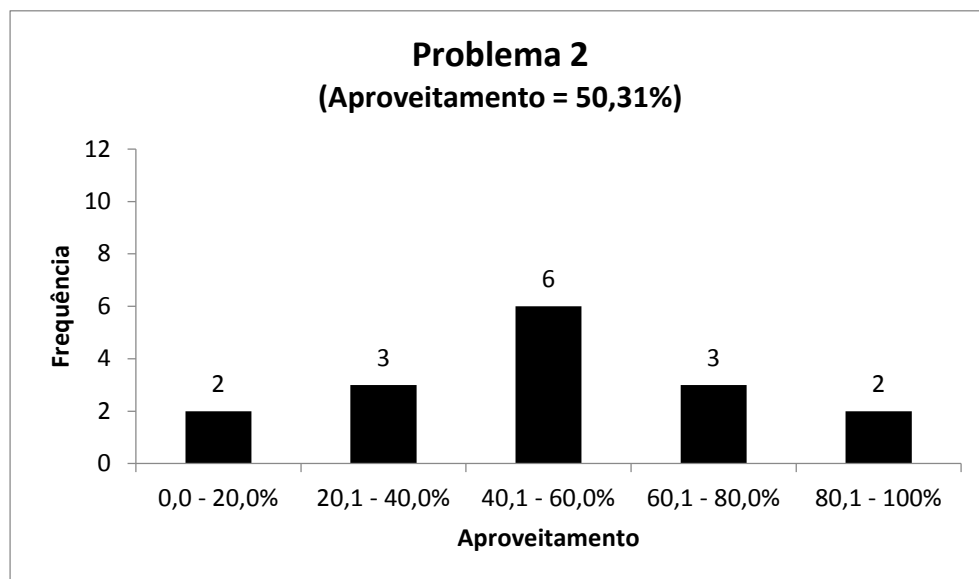
### *Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas*

Neste problema foram abordados conteúdos de química analítica, nas áreas de eletroquímica e equilíbrio iônico. As questões envolvendo eletroquímica (Questões 1.1. e 1.2) exigiam apenas o entendimento de conceitos básicos da área. Por sua vez, as questões sobre equilíbrio iônico (Questões 2 e 3) exigiram mais dos candidatos, os quais deveriam realizar aproximações necessárias para desenvolver corretamente os cálculos a fim de se alcançar as respostas corretas.

### *Comentários sobre o desempenho dos estudantes*

O desempenho dos candidatos nas questões sobre eletroquímica foi bastante satisfatório. No entanto, na Questão 2 observou-se que alguns candidatos deixaram completamente em branco a questão ou não foram capazes de desenvolver corretamente os balanços de carga e de massa. Para esta questão foram consideradas todas as formas de resolução que alcançassem a resposta correta aproximada. Na Questão 3, observou-se que alguns candidatos não conseguiram elucidar a fórmula do composto precipitado e por isso não foram capazes de calcular a sua solubilidade.

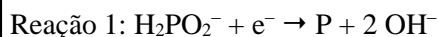
### *Histograma de notas*



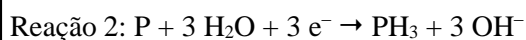


## Expectativa de resposta

### Questão 1.1

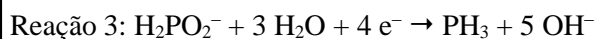


5 pontos



5 pontos

Somando as semi-reações 1 e 2 temos:



5 pontos

### Questão 1.2

Sendo a Reação 3 o somatório das reações 1 e 2, e levando em consideração que são envolvidos 1 e 3 elétrons nas reações 1 e 2, respectivamente, temos que o valor de  $E$  pode ser dado pela expressão:

$$E = \frac{n_1 \cdot E_1 + n_2 \cdot E_2}{n_1 + n_2} = \frac{1 \times (-2,05) + 3 \times (-0,89)}{1 + 3} = -1,18 \text{ V}$$

10 pontos

### Questão 2

Pelo balanço de cargas temos:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 [\text{PO}_4^{3-}] \quad (\text{Eq. 1})$$

Considerados todos os tipos de resolução, desde que cheguem ao valor aproximado indicado neste gabarito

Pelo balanço de massas (F) temos:

$$F = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (\text{Eq. 2})$$

Sendo:

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \therefore [\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{K_{b1} \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{OH}^-]}$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \therefore [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{K_{b2} \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{b2} \cdot K_{b1} \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{OH}^-]^2}$$

$$K_{b3} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \therefore [\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{K_{b3} \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{b3} \cdot K_{b2} \cdot K_{b1} \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{OH}^-]^3}$$

Substituindo os valores de  $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ ,  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  e  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  na Eq. 2, temos:

$$F = \frac{K_{b3} \cdot K_{b2} \cdot K_{b1} \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{OH}^-]^3} + \frac{K_{b2} \cdot K_{b1} \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K_{b1} \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{OH}^-]} + [\text{PO}_4^{3-}]$$

Logo:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{F}{\frac{K_{b3} \cdot K_{b2} \cdot K_{b1}}{[\text{OH}^-]^3} + \frac{K_{b2} \cdot K_{b1}}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K_{b1}}{[\text{OH}^-]} + 1} \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo a reação de dissociação:  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3 \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ , temos para a Eq. 1:

$$3F + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = [\text{OH}^-] + \frac{K_{b2} \cdot K_{b1} \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{2 \cdot K_{b1} \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{OH}^-]} + 3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$$

Logo:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{3F \cdot [\text{OH}^-] + K_w - [\text{OH}^-]^2}{\frac{K_{b2} \cdot K_{b1}}{[\text{OH}^-]} + 2 \cdot K_{b1} + 3 \cdot [\text{OH}^-]} \quad (\text{Eq. 4})$$

Dado que:

$F = 0,01 \text{ mol/L}$  (concentração inicial de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )

$$K_{b1} = K_w/K_{a3} = 10^{-14}/4,8 \times 10^{-13} = 0,02$$

$$K_{b2} = K_w/K_{a2} = 10^{-14}/6,12 \times 10^{-8} = 1,63 \times 10^{-7}$$

$$K_{b3} = K_w/K_{a1} = 10^{-14}/7,46 \times 10^{-3} = 1,34 \times 10^{-12}$$

E combinando as Eq. 3 e Eq. 4, chegamos à equação:

$$-[\text{OH}^-]^5 - 0,02[\text{OH}^-]^4 + 1,99 \times 10^{-4}[\text{OH}^-]^3 + 6,52 \times 10^{-11}[\text{OH}^-]^2 + 1,63 \times 10^{-22}[\text{OH}^-] + 4,37 \times 10^{-35} = 0$$

Resolvendo pelo método das aproximações sucessivas, encontra-se:

$$[\text{OH}^-] = 7,32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Assim, o pH pode ser calculado:

$$pH = -\log[H^+] = -\log\left(\frac{K_w}{[\text{OH}^-]}\right) = \log\left(\frac{1,00 \times 10^{-14}}{7,32 \times 10^{-3}}\right) = 11,86$$

**pH = 10 pontos**

Substituindo os valores encontrados na Eq. 4, temos:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2,68 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

**$[\text{PO}_4^{3-}] = 10 \text{ pontos}$**

Substituindo os valores na expressão  $[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{K_{b1} \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{OH}^-]}$ , encontramos:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 7,32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

**$[\text{HPO}_4^{2-}] = 10 \text{ pontos}$**

Substituindo os valores na expressão  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{K_{b2} \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]}$ , encontramos:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1,63 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

**$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 10 \text{ pontos}$**

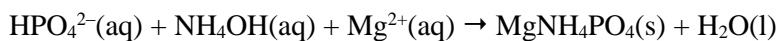
Substituindo os valores na expressão  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{K_{b3} \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{OH}^-]}$ , encontramos:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 2,98 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$$

**$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10 \text{ pontos}$**

### Questão 3

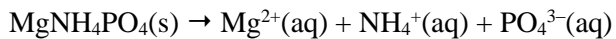
A dissolução do fosfato de sódio produz diversos íons em solução no equilíbrio, sendo um deles o  $\text{HPO}_4^{2-}$ , que reage com o hidróxido de amônio e íons  $\text{Mg}^{2+}$ , gerando um precipitado de acordo com a reação:



Logo, o precipitado formado é o  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{s})$

**Espécie = 10 pontos**

Sendo a dissolução do precipitado dada pela equação:



A solubilidade aproximada do composto pode ser dada pela expressão:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$$

Sendo a concentração das espécies iônicas praticamente igual no equilíbrio, temos:

$$K_{ps} = x \cdot x \cdot x \therefore x^3 = K_{ps} \therefore x = \sqrt[3]{K_{ps}} = \sqrt[3]{2,5 \times 10^{-13}} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

**Solubilidade = 15 pontos**

### Problema 3. A química do estado sólido (150 pontos)

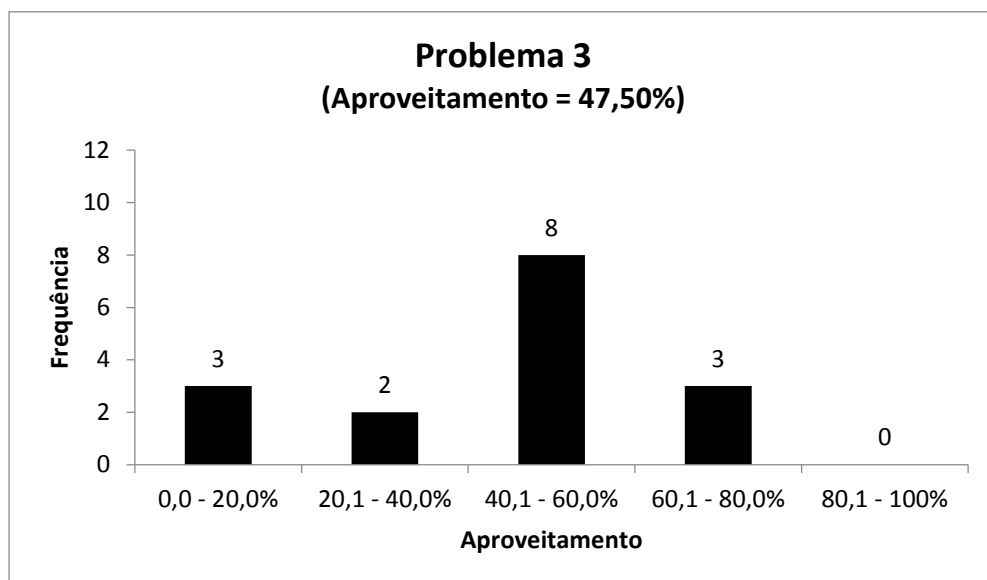
#### *Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas*

O problema que abordou a questão de química do estado sólido tomou como base o programa IChO 2016. Para a resolução do problema, o candidato deveria apresentar um conhecimento que envolvia os seguintes assuntos: células unitárias, estruturas de sólidos metálicos, densidade de sólidos, cálculo de raios metálicos e estrutura de sólidos iônicos. Para resolução do item 1 o candidato precisava dominar conhecimento de células unitárias aplicando no entendimento do fator de empacotamento atômico, dessa forma, associando aos defeitos pontuais do sólido. No item 2 o candidato precisava conhecer a expressão de densidade e o entendimento de variação de volume na transformação entre sólidos. No item 3 o candidato necessitava do domínio dos sistemas cúbicos associados aos parâmetros de densidades atômicas lineares e planares, dominar e direções e planos cristalográficos, como também conhecimento das arestas desses sistemas para obter conhecimentos sobre raios de sólidos metálicos. Para o item 4 o candidato devia compreender bem a estrutura de um sólido iônico que difere de um sólido metálico, a relação entre os raios dos íons formadores deste sólido, como também associar ao número de coordenação que informa o arranjo deste sólido iônico. A partir daí o candidato devia desenvolver a expressão de densidade para sólidos iônicos. Dessa forma, espera-se que tais conteúdos abordados sejam capazes de preparar no conteúdo de Química do Estado Sólido de forma satisfatória para a Olimpíada Internacional de Química no que diz respeito ao tema em questão.

#### *Comentários sobre o desempenho dos estudantes*

De forma geral, o desempenho dos alunos não teve o rendimento esperado. Isso se deve ao item 3, no qual apenas um (1) candidato obteve acerto. Dois (2) candidatos não souberam realizar a conversão de cm para pm e houve problemas de contagem dos átomos na célula unitária em questão. Tal item trata-se do cálculo do raio de um sólido metálico. Contudo, no item 1 a maioria dos candidatos conseguiram desenvolver e obtiveram melhores pontuações. Apesar dessa situação houve questões como no item 4 em que os candidatos demonstraram grandes conhecimentos em estruturas de sólidos iônicos.

#### *Histograma de notas*



## Expectativa de resposta

### Questão 1

A expressão do Fator de Empacotamento Atômico (FEA) é a razão do volume ocupado pelos átomos na célula unitária por volume da célula unitária: **Total = 50 pontos**

$$FEA = \frac{\text{volume ocupado pelos átomos na célula unitária}}{\text{volume da célula unitária}}$$

Lembrando que o átomo é considerado esférico, sendo assim volume da esfera é igual  $\frac{4}{3}\pi R^3$ .

-Para calcular o FEA dos metais deve-se identificar as células unitárias presentes.

- a) Magnésio - Hexagonal compacta
- b) Polônio - cúbica simples
- c) Selênio - hexagonal simples
- d) Ferro - cúbica de corpo centrado

Para o cálculo do FEA, identificar o volume ocupado pelo número de átomos presentes na célula unitária e dividi-los pelo volume da célula unitária presente.

a) Magnésio (a = 2R) Hexagonal Compacta

O número de átomos da célula unitária será:  $(\frac{1}{6} \text{ do volume} \times 12) + 3 + (\frac{1}{2} \text{ do volume} \times 2) = 6$  átomos

Para calcular o seu volume vamos utilizar a área fornecida na questão:

$$Volume_{Hexagonal\ compacta} = \text{Área}_{Hexagono} = \frac{3a^2\sqrt{3}}{2} \times \text{altura}$$

$$Volume_{Hexagonal\ compacta} = \frac{3a^2\sqrt{3}}{2} \times \sqrt{\frac{8}{3}} 2R$$

Substituindo na expressão:

$$FEA = \frac{6 \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{\frac{3a^2\sqrt{3}}{2} \times \sqrt{\frac{8}{3}} 2R} = \frac{\frac{24}{3} \pi R^3}{12R^3\sqrt{8}} = \frac{2\pi}{3\sqrt{8}} = 0,74$$

FEA (magnésio) = 10 pontos  
Resposta também válida: 74%

b) Polônio (a = 2R) Cúbica Simples

O número de átomos da célula unitária será:  $(\frac{1}{8} \text{ do volume} \times 8) = 1$  átomo

Para calcular o seu volume foi fornecida a expressão:  $a^3$

Volume célula unitária =  $(2R)^3 = 8R^3$

$$FEA = \frac{1 \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{8R^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3}{8R^3} = \frac{\pi}{6} = 0,52$$

FEA (polônio) = 10 pontos  
Resposta também válida: 52%

c) Selênio ( $a = 2R$ ) Hexagonal Simples

O número de átomos da célula unitária será:  $(1/6 \text{ do volume} \times 12) + (1/2 \text{ do volume} \times 2) = 3$  átomos

Para calcular o seu volume foi fornecida a expressão:  $h = a$

$$Volume_{Hexagonal\ simples} = \text{Área}_{Hexagono} = \frac{3a^2\sqrt{3}}{2} \times altura$$

$$Volume_{Hexagonal\ simples} = \frac{3a^2\sqrt{3}}{2} \times a$$

Substituindo na expressão:

$$FEA = \frac{3 \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{\frac{3a^2\sqrt{3}}{2} \times a} = \frac{4\pi R^3}{12R^3\sqrt{3}} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} = 0,60$$

FEA (selênio) = 10 pontos  
Resposta também válida: 60%

d) Ferro ( $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$ ) Cúbica de Corpo Centrado

O número de átomos da célula unitária será:  $(1/8 \text{ do volume} \times 8) + 1 = 2$  átomos

Inicialmente precisa-se achar a aresta para calcular o volume da célula unitária fornecida: CCC. Encontrar a relação entre raio atômico e o parâmetro de rede do CCC. Para essa relação utilizar o contato entre os átomos que ocorre através da diagonal do cubo da célula unitária, que corresponde a direção de maior densidade atômica linear [111]. Esta passa por 2 átomos, correspondente a  $4R$  (dois diâmetros). A partir dessas informações desenvolve o triângulo retângulo com a diagonal da face e a diagonal do cubo. Então, tem-se:

$$(\text{diagonal do cubo})^2 = (\text{aresta})^2 + (\text{diagonal da face})^2$$

$$(\text{diagonal do cubo})^2 = (a)^2 + (a\sqrt{2})^2$$

$$(\text{diagonal do cubo})^2 = (a)^2 + (a\sqrt{2})^2$$

$$\text{diagonal do cubo} = a\sqrt{3}$$

Sabendo que a diagonal do cubo é igual a  $4R$ :

$$4R = a\sqrt{3}$$

$$a_{ccc} = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

Com o valor da aresta, calcula-se o volume, que será  $a^3$ .

Substituindo na expressão:

$$FEA = \frac{2 \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{\left( \frac{4R}{\sqrt{3}} \right)^3} = \frac{\frac{8}{3} \pi R^3}{\frac{64R^3}{3\sqrt{3}}} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

FEA (ferro) = 10 pontos  
Resposta também válida: 68%

A partir dos valores de FEA calculados, tem-se a seguinte ordem:

Po < Se < Fe < Mg

Ordem correta = 10 pontos

### Questão 2

Com a expressão da expansão do volume fornecida o candidato deverá calcular o volume do diamante e do grafite.

Total = 30 pontos

#### Cálculo do volume do diamante:

Para o cálculo do volume do diamante deverá utilizar a expressão da densidade. Inicialmente, determinar o número de átomos de carbono na célula unitária. São 8 átomos:  $(1/8 \text{ do volume} \times 8) + (1/2 \text{ do volume} \times 6) + 4 = 8 \text{ átomos}$ . Substituindo na expressão abaixo:

$$\rho = \frac{nM}{V_c NA} = \frac{\text{número de átomos da célula unitária} \times \text{massa molar}}{\text{Volume da célula unitária} \times \text{número de Avogadro}}$$

$$V_c = \frac{nM}{\rho NA}$$

$$V_{\text{diamante}} = \frac{8 \text{ átomos} \cdot (\text{célula unitária})^{-1} \cdot 12,00 \text{ g mol}^{-1}}{3,52 \text{ g cm}^{-3} (\text{célula unitária})^{-1} \cdot 6,022 \times 10^{23} \text{ átomos mol}^{-1}}$$

$$V_{\text{diamante}} = 4,53 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

#### Cálculo do volume do grafite:

Para calcular o volume do grafite, o candidato deverá utilizar a sua densidade e calcular a massa de carbono na célula unitária.

#### Calculo da massa de carbono na célula unitária:

$$\text{massa de carbono} = 8 \text{ átomos} \left( \frac{12,00 \text{ g mol}^{-1}}{6,022 \times 10^{23} \text{ átomos mol}^{-1}} \right)$$

$$\text{massa de carbono} = 1,59 \times 10^{-22} \text{ g}$$

Como foi fornecida a densidade do grafite, pela expressão  $(d = m / V)$ , calcula-se o volume.

$$V = \frac{m}{d} = \frac{1,59 \times 10^{-22} \text{ g}}{2,25 \text{ g cm}^{-3}} = 7,07 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Para o cálculo da porcentagem da variação do volume, usar a equação fornecida.

$$\Delta V = 4,53 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 - 7,07 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 = -2,54 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \left( \frac{V_{\text{diamante}} - V_{\text{grafite}}}{V_{\text{diamante}}} \right) \times 100 = \left( \frac{-2,54 \times 10^{-23} \text{ cm}^3}{4,53 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} \right) \times 100$$

$$\frac{\Delta V}{V} = -56,26\%$$

Como se trata da transformação do diamante para o grafite, temos que a porcentagem dessa variação será positiva: 56,26%

Resposta com variação negativa, indicando que o estudante não soube interpretar a transformação solicitada deduz 20 pontos

### Questão 3

Inicialmente, o candidato terá que informar qual dos três sistemas cúbicos regulares (CS, CCC e CFC) pertencem ao Molibidênio. Para isso foi informado que a estrutura cúbica do molibidênio possui na direção [111] a sua maior densidade atômica linear. Dessa forma, precisa-se calcular a densidade atômica linear para os três sistemas cúbicos na direção fornecida. A densidade atômica linear é a razão do número de átomos da direção por comprimento da direção. Esta direção fornecida [111] é a diagonal do cubo, cujo o comprimento é:  $(a\sqrt{3})$ . Como o átomo é definido na forma linear como dois raios (diâmetro), esta direção passa a corresponder a um (1) átomo para o CS, dois (2) átomos para o CCC e um (1) átomo para CFC. Com a expressão da densidade atômica linear abaixo calcula-se os valores: **Total = 30 pontos**

$$\text{densidade atômica linear} = \frac{\text{número de átomos na direção/átomos}}{\text{comprimento da direção/cm}}$$

Para o CS:

$$\text{densidade atômica linear} = \frac{1 \text{ átomo}}{a\sqrt{3}} = \frac{2R}{2R\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0,58$$

Para o CCC:

$$\text{densidade atômica linear} = \frac{2 \text{ átomos}}{a\sqrt{3}} = \frac{4R}{\frac{4R}{\sqrt{3}}\sqrt{3}} = 1,00$$

Para o CFC :

$$\text{densidade atômica linear} = \frac{1 \text{ átomo}}{a\sqrt{3}} = \frac{2R}{2R\sqrt{2}\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{6}} = 0,41$$

Com os valores obtidos de densidade atômica linear, se define a estrutura cúbica do molibidênio. Sendo a CCC, esta possui o maior valor de densidade atômica linear na direção [111].

Com a expressão da densidade atômica planar, encontra-se o valor da área:

$$\text{densidade atômica planar} = \frac{\text{número de átomos no plano/átomos}}{\text{área do plano/cm}^2}$$

$$\text{área} = \frac{\text{números de átomos no plano(111)}}{\text{densidade atômica planar}}$$

$$\text{área} = \frac{2 \text{ átomos}}{1,43 \times 10^{15} \text{ átomos/cm}^2} = 1,40 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$$

A área que correspondente ao plano da estrutura CCC do molibidênio é um retângulo na diagonal do cubo. Para calcular seu valor, observe:

$$\text{Área}_{\text{retângulo}} = \text{Base} \times \text{altura} = \text{diagonal da face} \times \text{aresta} = a\sqrt{2} \times a = a^2\sqrt{2}$$



Dessa forma, calcula a aresta para encontrarmos o raio do metal:

$$\text{área} = a^2\sqrt{2} = 1,40 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$$

$$a = \sqrt{\frac{1,40 \times 10^{-15} \text{ cm}^2}{\sqrt{2}}}$$

$$a = \sqrt{9,90 \times 10^{-16} \text{ cm}^2}$$

$$a = 3,15 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Com o valor da aresta se calcula o raio do Molibidênio na unidade solicitada:

$$a_{ccc} = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

$$R_{\text{molibidênio}} = \frac{a_{ccc} \times \sqrt{3}}{4}$$

$$R_{\text{molibidênio}} = \frac{3,15 \times 10^{-8} \text{ cm} \sqrt{3}}{4}$$

$$R_{\text{molibidênio}} = 1,36 \times 10^{-8} \text{ cm} = \left( \frac{1 \text{ m}}{10^2 \text{ cm}} \right) \left( \frac{1 \text{ pm}}{10^{-12} \text{ m}} \right) = 136,00 \text{ pm}$$

#### Questão 4

Inicialmente, o candidato deverá descobrir pela relação dos raios (ver tabela) o número de coordenação (NC) do sólido iônico. Ao descobrir o NC, encontra-se o sistema cristalino para calcular a densidade pela expressão: **Total = 40 pontos**

$$\rho = \frac{nM}{V_c N_A}$$

a) Para o Cloreto de Sódio:

$$\text{Relação dos raios}_{\text{NaCl}} = \frac{\text{raio do ânion/nm}}{\text{raio do cátion/nm}}$$

$$\text{Relação dos raios}_{\text{NaCl}} = \frac{0,102 \text{ nm}}{0,181 \text{ nm}} = 0,564 \text{ (corresponde número de coordenação 6)}$$

Contagem dos íons nas fórmulas unitárias:

Para o íon Sódio:

$$(1/8 \text{ do volume} \times 8) + (1/2 \text{ do volume} \times 6) = 4 \text{ íons Sódio}$$

Para o íon Cloreto:

$$(1/4 \text{ do volume} \times 12) + 1 = 4 \text{ íons Cloreto}$$

A estrutura do Cloreto de Sódio possui 4 fórmulas unitárias, cada uma delas com 4 íons sódio e 4 íons cloreto.

$$\rho_{NaCl} = \frac{\text{número de fórmulas unitárias} \times \text{massa molar}}{\text{Volume da célula unitária} \times \text{número de Avogadro}}$$

$$\rho_{NaCl} = \frac{4 \text{ fórmulas unitárias} \times \text{massa molar}}{\text{aresta}^3 \times \text{número de Avogadro}}$$

$$\rho_{NaCl} = \frac{(4 \text{ íons Na}^+ / \text{fórmulas unitárias} \times 23,00 \text{ g mol}^{-1}) + (4 \text{ íons Cl}^- / \text{fórmulas unitárias} \times 35,50 \text{ g mol}^{-1})}{(2 \text{ Raio iônico do Na}^+ + 2 \text{ Raio iônico do Cl}^-)^3 \times 6,022 \times 10^{23} \text{ fórmulas unitárias mol}^{-1}}$$

$$\rho_{NaCl} = \frac{(4 \text{ íons Na}^+ / \text{fórmulas unitárias} \times 23,00 \text{ g mol}^{-1}) + (4 \text{ íons Cl}^- / \text{fórmulas unitárias} \times 35,50 \text{ g mol}^{-1})}{(2 \times 0,102 \times 10^{-7} \text{ cm} + 2 \times 0,181 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 \times 6,022 \times 10^{23} \text{ fórmulas unitárias mol}^{-1}}$$

$$\rho_{NaCl} = 2,14 \text{ g cm}^{-3}$$

$\rho_{NaCl} = 20$  pontos

b) Para o Cloreto de Césio:

$$\text{Relação dos raios}_{CsCl} = \frac{\text{raio do ânion/nm}}{\text{raio do cátion/nm}}$$

$$\text{Relação dos raios}_{CsCl} = \frac{0,170 \text{ nm}}{0,181 \text{ nm}} = 0,939 \text{ (corresponde número de coordenação 8)}$$

Contagem dos íons na fórmula unitária:

Para o íon Césio:

1 íon Césio

Para o íon Cloreto:

(1/8 do volume x 8) = 1 íon Cloreto

A estrutura de Cloreto de Césio possui 1 fórmula unitária, contendo um 1 íon césio e 1 íon cloreto.

$$\rho_{CsCl} = \frac{\text{número de fórmulas unitárias} \times \text{massa molar}}{\text{Volume da célula unitária} \times \text{número de Avogadro}}$$

$$\rho_{CsCl} = \frac{1 \text{ fórmula unitária} \times \text{massa molar}}{(\text{aresta})^3 \times \text{número de Avogadro}}$$

$$\rho_{CsCl} = \frac{(1 \text{ íon Cs}^+ / \text{fórmulas unitárias} \times 133,00 \text{ g mol}^{-1}) + (1 \text{ íon Cl}^- / \text{fórmula unitária} \times 35,50 \text{ g mol}^{-1})}{\left( \frac{2 \text{ Raio iônico do Cs}^+ + 2 \text{ Raio iônico do Cl}^-}{\sqrt{3}} \right)^3 \times 6,022 \times 10^{23} \text{ fórmulas unitárias mol}^{-1}}$$

$$\rho_{CsCl} = \frac{(1 \text{ íon Cs}^+ / \text{fórmulas unitárias} \times 133,00 \text{ g mol}^{-1}) + (1 \text{ íon Cl}^- / \text{fórmula unitária} \times 35,50 \text{ g mol}^{-1})}{\left( \frac{2 \times 0,170 \times 10^{-7} \text{ cm} + 2 \times 0,181 \times 10^{-7} \text{ cm}}{\sqrt{3}} \right)^3 \times 6,022 \times 10^{23} \text{ fórmulas unitárias mol}^{-1}}$$

$$\rho_{CsCl} = 4,21 \text{ g cm}^{-3}$$

$\rho_{CsCl} = 20$  pontos

## Problema 4. Leis de velocidade (150 pontos)

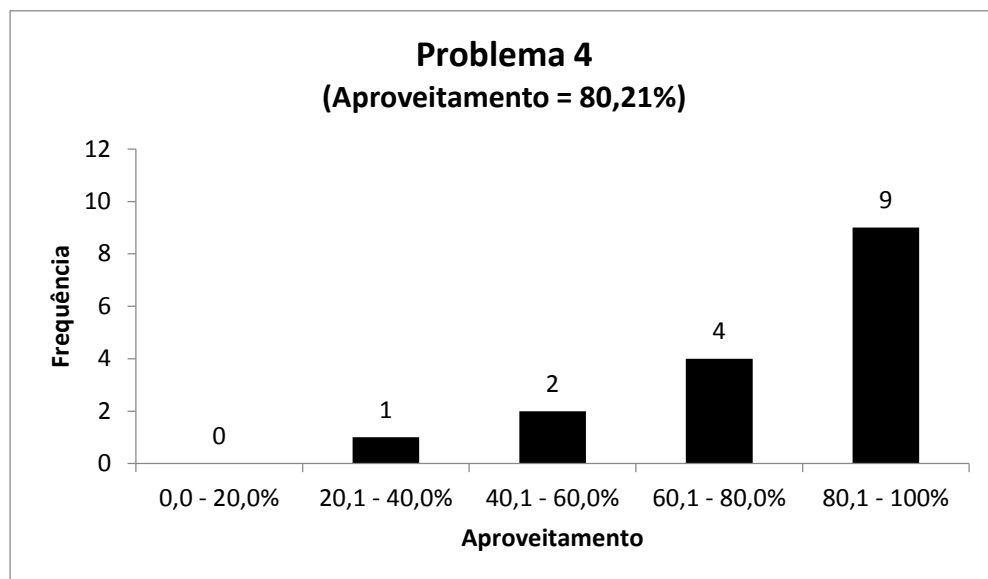
### *Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas*

A questão 4 aborda exclusivamente o conteúdo de Cinética Química em três partes. A primeira parte (itens a e b) trata da cinética empírica de determinação da lei de velocidade a partir de medidas experimentais, pelas quais o candidato é capaz de comparar os experimentos para obtenção das informações necessárias. Na segunda parte, de maior pontuação, o candidato deve ser capaz de deduzir a lei de velocidade referente ao mecanismo fornecido na questão, então, aproximações importantes como Pré-equilíbrio e/ou Estado Estacionário devem ser usados, e finalmente, a terceira parte aborda a equação de Arrhenius e sua manipulação para calcular a temperatura numa determina condição relativa.

### *Comentários sobre o desempenho dos estudantes*

Os candidatos apresentaram uma pontuação bastante satisfatória indicando um bom conhecimento e domínio dos conceitos e aproximações importantes em cinética química. Os resultados são: 31,25% dos candidatos obtiveram pontuação máxima (150), 50,0% alcançaram uma pontuação entre 100 e 150 ( $100 \leq x < 150$ ) e 18,75% uma pontuação menor que 100.

### *Histograma de notas*



## Expectativa de resposta

### Questão 1.1

Comparando os experimentos (1) e (5), temos que  $[Br_2]$  e  $[H^+]$  são constantes e a  $[CH_3COCH_3]$  aumenta 1.33 vezes. A velocidade também aumenta 1.33 vezes. Logo, a velocidade é diretamente proporcional à  $[CH_3COCH_3]$ , ou seja, a reação é de 1º ordem em relação à  $CH_3COCH_3$ .

Comparando os experimentos (1) e (2), temos que  $[CH_3COCH_3]$  e  $[H^+]$  são constantes e a  $[Br_2]$  aumentou 2.0 vezes mas a velocidade não aumentou, portanto, a velocidade é independente da  $[Br_2]$ , ou seja, é de ordem 0 em relação à  $Br_2$ .

Comparando os experimentos (1) e (3), temos que  $[CH_3COCH_3]$  e  $[Br_2]$  são constantes e a  $[H^+]$  aumenta 2.0 vezes e a velocidade aumenta 2.1 vezes. Portanto, a velocidade é diretamente proporcional a  $[H^+]$ , ou seja, a reação é de 1º ordem em relação à  $[H^+]$ .

A Lei de velocidade da reação é:  $v = -\frac{d[Br_2]}{dt} = k[CH_3COCH_3][H^+]$

**Total = 30 pontos**  
Resultado correto sem demonstração de cálculo ou raciocínio =15 pontos

### Questão 1.2

Usando os dados do experimento (1), temos:

$$5.70 \times 10^{-5} M \cdot s^{-1} = k(0.30M)(0.050M)$$

$$k = 3.80 \times 10^{-3} M^{-1} s^{-1}$$

**Total = 20 pontos**  
Unidade errada ou ausente deduz 5 pontos

### Questão 2

Desde que a etapa 2 é a etapa lenta, temos:  $v = k_2[CH_3COHCH_3^+][H_2O]$ .

A  $[CH_3COHCH_3^+]$  pode ser escrita em termos das concentrações dos reagentes usando a condição de equilíbrio rápido, ou pré-equilíbrio da primeira etapa.

$$v_1 = v_{-1}$$

$$k_1[CH_3COCH_3][H_3O^+] = k_{-1}[CH_3COHCH_3^+]$$

$$[CH_3COHCH_3^+] = \frac{k_1}{k_{-1}}[CH_3COCH_3][H_3O^+]$$

**Total = 50 pontos**  
Não inclusão da concentração da água nas constantes ou na equação, ou não justificou sua ausência deduz 10 pontos

Substituindo na lei de velocidade acima determinada:

$$v = k_2[CH_3COHCH_3^+][H_2O] = \frac{k_2k_1}{k_{-1}}[H_2O][CH_3COCH_3][H_3O^+]$$

$$v = k'[CH_3COCH_3][H_3O^+]$$

$$k' = \frac{k_2k_1}{k_{-1}}[H_2O].$$

Ou considerar que uma molécula de água também deve estar presente no produto da primeira etapa elementar do mecanismo ou acoplada à constante  $k_2$ , e assim

$$v = \frac{k_2k_1}{k_{-1}}[CH_3COCH_3][H_3O^+]$$

Fazendo por estado estacionário:

$$v = \frac{k_2k_1}{k_{-1} + k_2}[H_2O][CH_3COCH_3][H_3O^+]$$

$$v = k'[CH_3COCH_3][H_3O^+]; \quad k' = \frac{k_2k_1}{k_{-1} + k_2}[H_2O]$$

$$k_{-1} \gg k_2 : v = \frac{k_2k_1}{k_{-1}}[H_2O][CH_3COCH_3][H_3O^+]$$

$$v = k'[CH_3COCH_3][H_3O^+]$$

$$k' = \frac{k_2k_1}{k_{-1}}[H_2O]$$

### Questão 3

**Total = 50 pontos**

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 e^{-\frac{Ea_1}{RT}}}{A_2 e^{-\frac{Ea_2}{RT}}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} e^{\frac{(Ea_2 - Ea_1)}{RT}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} e^{\frac{(69,8 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1} - 45,3 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1})}{(8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})T}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} e^{\frac{2,947 \times 10^3 \text{ K}}{T}}$$

Aplica a temperatura de 320 K para calcular a razão  $A_1/A_2$

$$\frac{k_1}{k_2} = 1,00 = \frac{A_1}{A_2} e^{\frac{2,947 \times 10^3 K}{320 K}}$$

$$\frac{A_1}{A_2} = 1,001 \times 10^{-4}$$

Considerando  $k_1/k_2=2,00$ , temos:

$$2,00 = \frac{A_1}{A_2} e^{\frac{2,947 \times 10^3 K}{T}} = (1,001 \times 10^{-4}) e^{\frac{2,947 \times 10^3 K}{T}}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{2,947 \times 10^3 K} \ln \frac{2,00}{1,001 \times 10^{-4}} = 3,360 \times 10^{-3} K^{-1}$$

$$T = 298 K$$

## Problema 5. Aromaticidade e anti-aromaticidade dos *nanokids*, e o aroma do vinho a partir de rearranjos de carbocátions (160 pontos)

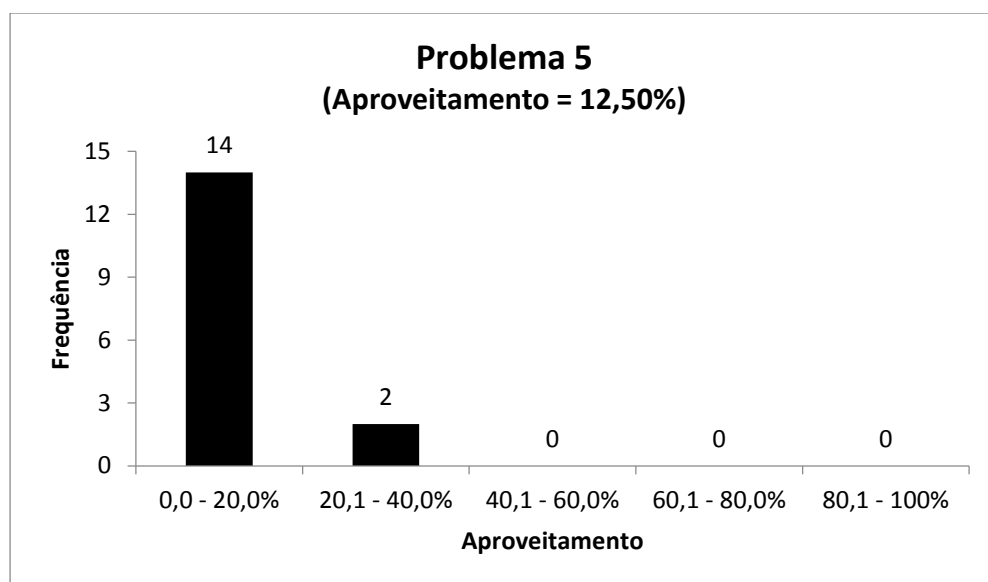
### Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas

Os conteúdos abordados neste problema diziam respeito a: 1) síntese orgânica; 2) aromaticidade; e 3) rearranjos de carbocátions, tópicos abordados nos problemas preparatórios para a IChO. Nas Questões 1, 2 e 3, além de saberem indicar os produtos obtidos a partir do emprego de reagentes específicos, os estudantes deveriam aplicar a regra de Huckel para uma análise preliminar de sistemas aromáticos e anti-aromáticos. Por fim, na Questão 4, foi objetivada a análise da percepção dos estudantes em mecanismos de reações orgânicas (como no Problema 20 dos problemas preparatórios) via rearranjo de carbocátions.

### Comentários sobre o desempenho dos estudantes

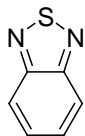
O rendimento dos estudantes neste problema foi abaixo do esperado, com base, especialmente, com o que os estudantes apresentaram em sala de aula (durante o curso preparatório). De fato, o resultado não chega a ser surpresa, uma vez que os próprios estudantes sinalizaram que o conteúdo de química orgânica é o de maior dificuldade para eles. Em nosso entendimento, esta maior dificuldade pode estar relacionada à pouca vivência dos estudantes em química orgânica, especificamente com relação aos usos de reagentes e condições específicas para determinadas reações. Na Questão 1 nenhum candidato conseguiu resolver a questão ou sequer desenhar corretamente a estrutura do anel aromático do composto **A**. Para a Questão 2 foi observado que muitos candidatos simplesmente “chutaram” a resposta. Já na Questão 3 vários candidatos conseguiram deduzir a estrutura do benzino (composto **H**) e, alguns destes, utilizando a informação da fórmula molecular para o composto **I** contida na questão, conseguiram também acertar a sua estrutura sem, no entanto, encontrar corretamente a estrutura dos produtos **J** e **K**, através de uma reação de cicloadição. Por fim, na Questão 4 apenas dois candidatos conseguiram acertar a questão; mesmo sendo fornecida a informação de que ocorreria um rearranjo de carbocátion, poucos candidatos o incluíram no seu mecanismo proposto.

### Histograma de notas

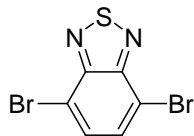


*Expectativa de resposta*

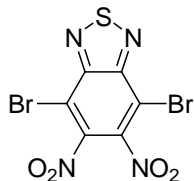
**Questão 1**



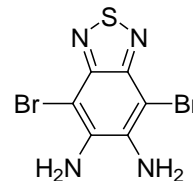
**A**



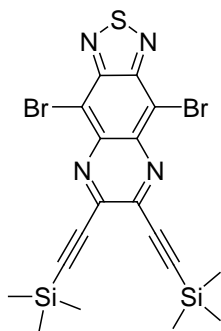
**B**



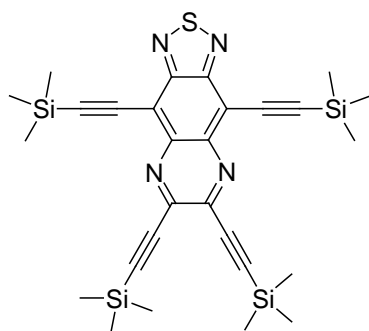
**C**



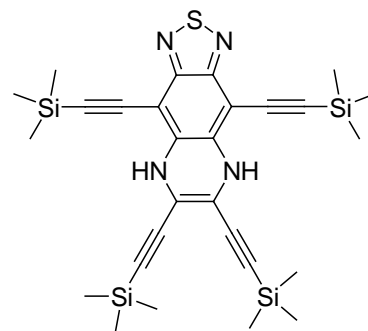
**D**



**E**



**F**



**G**

A – 10 pontos	B – 10 pontos	C – 10 pontos	D – 10 pontos
E – 10 pontos	F – 10 pontos	G – 10 pontos	

**Questão 2**

Aplicando a regra de Hückel:

Composto A:  $4n + 2 = 10 e^- \pi \therefore n = 2 \therefore n \in \mathbb{N}$

Logo, o composto A é aromático.

**Aromático = 5 pontos**

Composto F:  $4n + 2 = 14 e^- \pi \therefore n = 3 \therefore n \in \mathbb{N}$

Logo, o composto F é aromático.

**Aromático = 5 pontos**

Composto G:  $4n + 2 = 16 e^- \pi \therefore n = 3,5$

Composto G:  $4n = 16 e^- \pi \therefore n = 4 \therefore n \in \mathbb{N}$

Logo, o composto G é não-aromático.

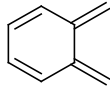
**Não-aromático = 5 pontos**



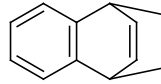
### Questão 3



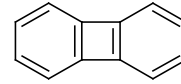
H



I



J



K

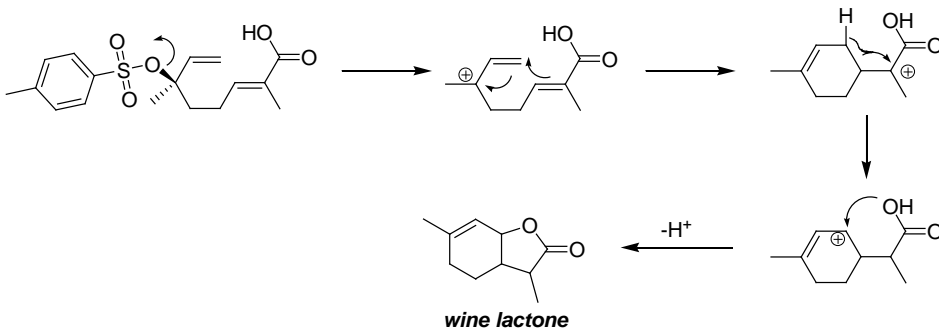
H – 10 pontos

I – 10 pontos

J – 10 pontos

K – 10 pontos

### Questão 4



**Total = 35 pontos**

## Problema 6. A natureza é assimétrica! E a síntese orgânica também pode ser! (140 pontos)

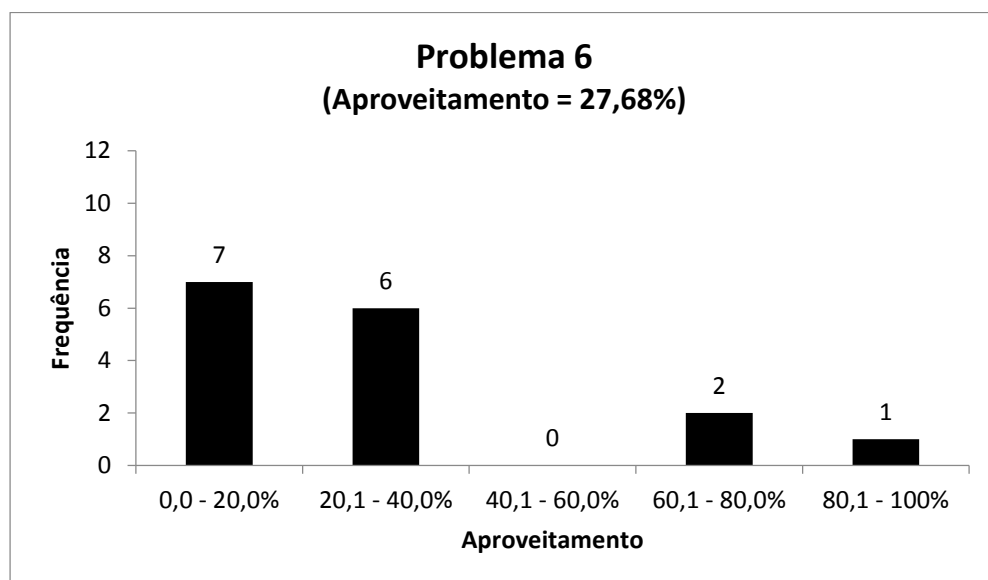
### *Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas*

Neste problema, além do conteúdo síntese orgânica, foi abordado o tópico de estereoquímica, incluindo relações estereoisoméricas e síntese estereosseletiva. A prevalência do conteúdo de síntese orgânica nesta prova deve-se ao fato deste ser um tópico bastante cobrado nas provas da IChO. Ainda que os problemas preparatórios para esta edição não cobrem o conteúdo de síntese orgânica como nos anos anteriores, a prova da IChO de 2008, baseado nestes problemas preparatórios, teve uma de suas questões relacionada inteiramente à síntese orgânica. Deste modo, julga-se importante que os estudantes dominem tal conteúdo.

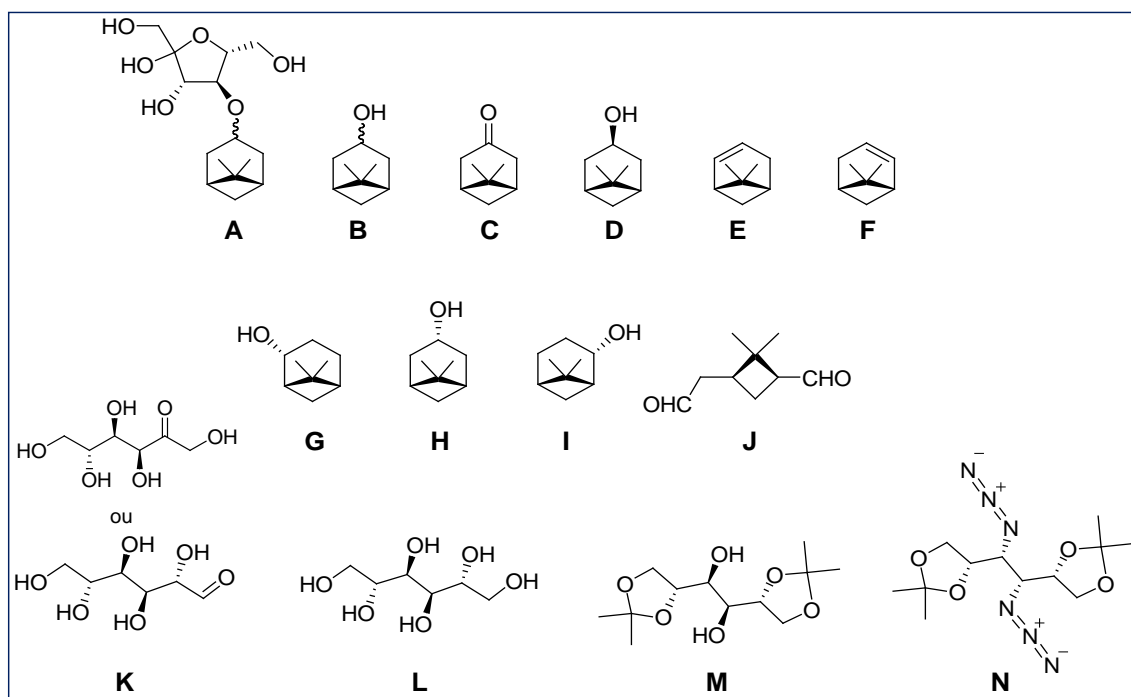
### *Comentários sobre o desempenho dos estudantes*

O desempenho dos estudantes neste problema foi bem superior ao do anterior, também relacionado à química orgânica. Vários candidatos utilizaram a abordagem retrossintética para elucidar a estrutura dos compostos, o que é um ponto bastante positivo. Adicionalmente, os estudantes apresentaram rendimento razoável em questões sobre estereoquímica. Há de se ressaltar que algumas das questões da prova de química orgânica foram muito bem respondidas/resolvidas, mostrando que alguns dos estudantes estão preparados para a IChO 2016. Por outro lado, muitas provas apresentaram questões em branco, o que, mesmo se tratando de estudantes do ensino médio, é um fato relevante, negativamente.

### *Histograma de notas*



*Expectativa de resposta*



A – 10 pontos	B – 10 pontos	C – 10 pontos	D – 10 pontos	E – 10 pontos	F – 10 pontos	G – 10 pontos
H – 10 pontos	I – 10 pontos	J – 10 pontos	K – 10 pontos	L – 10 pontos	M – 10 pontos	N – 10 pontos

Estrutura com estereoquímica errada ou não-definida deduz 5 pontos por composto.

## Problema 7. A química do manganês: de agente oxidante a nanotubos (100 pontos)

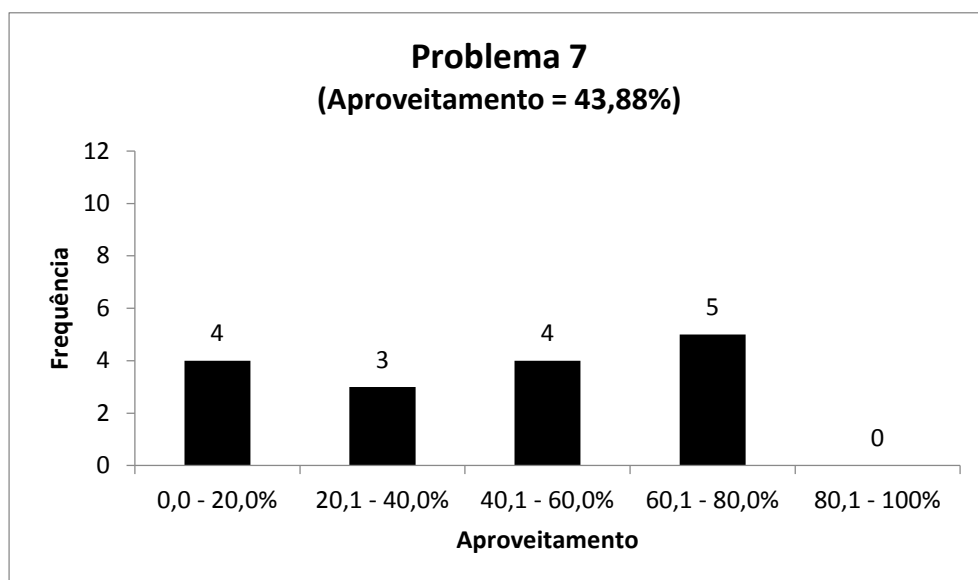
### Conteúdos abordados e competências e habilidades requeridas

Neste problema foram abordados conteúdos de química geral (estrutura de Lewis e estequiometria) e química descritiva, bem como uma questão de química orgânica (oxidação de alcenos). As questões envolvendo química descritiva (1.2 e 1.3) demandavam que o candidato fizesse uso do conhecimento sobre nox e reações de óxido-redução, enquanto que as questões 3.2 e 3.2 exigiam que o candidato extraísse informações contidas no enunciado para responde-las corretamente. As demais questões (1.1 e 2) exigiam um conhecimento prévio e específico do candidato sobre o conteúdo abordado.

### Comentários sobre o desempenho dos estudantes

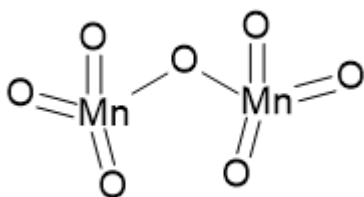
De maneira geral, o rendimento dos estudantes foi regular, tendo sido observado excelente desempenho apenas na questão 1.1. Pôde-se observar que poucos estudantes buscaram resolver as questões de química descritiva (1.2 e 1.3) utilizando uma abordagem envolvendo o nox, conforme foi trabalhado durante o curso de aprofundamento. Na questão 2, envolvendo química orgânica, alguns estudantes, inadvertidamente, escreveram o produto da reação de oxidação a quente, sendo que a reação apresentada não indicava aquecimento. O ponto positivo foi que praticamente todos os estudantes que chegaram ao produto correto (um diol) também acertaram a estereoquímica (adição *sin*) da molécula. Para a resolução da questão 3.1, far-se-ia necessária a previsão correta do produto a ser formado na reação descrita no enunciado. Chegando-se ao produto, a resposta correta poderia ser alcançada por diversos métodos, utilizando cálculos estequiométricos. Por fim, na questão 3.2, observou-se que poucos estudantes escreveram (ou tentaram escrever) equações para as duas reações descritas; muitos escreveram para apenas uma reação. Aparentemente, isso pode ser um indicativo de que alguns estudantes não apresentaram a capacidade para sequer identificar reações químicas a partir de um texto, o que é preocupante, uma vez que diversas questões dos problemas preparatórios e da própria prova da IChO 2008 exigiam tal habilidade dos candidatos. Outro fato preocupante foi que nenhum candidato acertou totalmente a segunda equação, em que se pode concluir que não souberam utilizar as informações contidas no enunciado, como “aquecimento na presença de ar”, e produto com “34,80% em massa de manganês”, a fim de responder corretamente à questão.

### Histograma de notas



*Expectativa de resposta*

**Questão 1.1**



**Estrutura = 15 pontos**

**Questão 1.2**

A =  $\text{MnCl}_2(\text{aq})$  ou  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$

**5 pontos**

B =  $\text{MnO}(\text{s})$

**5 pontos**

C =  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$

**5 pontos**

**Questão 1.3**

Reação 1:  $2 \text{Mn}_2\text{O}_7(\text{l}) \rightarrow 4 \text{MnO}_2(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g})$

**Total = 20 pontos, sendo 5 pontos cada equação.**

Reação 2:  $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{MnCl}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Reação 3:  $2 \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{ZnO}(\text{s})$

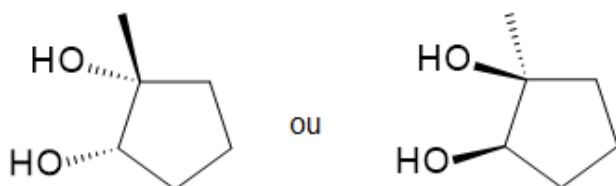
**Balaceamento incorreto deduz 3 pontos por equação.**

Reação 4:  $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

**Questão 2**

A oxidação de alenos em meio básico e em condições brandas (sem aquecimento) gera um diol racêmico com estereoquímica *sin*, ou seja, com as hidroxilas sendo adicionadas pela mesma face.

**Total = 15 pontos**



**Sem estereoquímica evidenciada = 10 pontos**

### Questão 3.1

A reação entre o cloreto de manganês,  $MnCl_2$ , e o carbonato de sódio,  $Na_2CO_3$ , produz o carbonato de manganês,  $MnCO_3$ , e cloreto de sódio,  $NaCl$ . **Total = 15 pontos**

Logo, todo o manganês contido em  $MnCl_2$  foi convertido em 3,52 g de precipitado sob a forma de  $MnCO_3$ .

Cálculo da massa de manganês em  $MnCO_3$ :

$$m_{Mn} = m_{MnCO_3} \times \frac{MM_{Mn}}{MM_{MnCO_3}} = 3,52 \text{ g} \times \frac{55,0 \text{ g/mol}}{115,0 \text{ g/mol}} = 1,68 \text{ g de Mn}$$

Cálculo da massa de  $MnCl_2$  anidro que contém 1,68 g de manganês:

$$1,68 \text{ g de Mn} \rightarrow 55,0 \text{ g/mol de Mn}$$

$$m_{MnCl_2} \rightarrow 126 \text{ g de MnCl}_2$$

$$\text{Logo, } m_{MnCl_2} = 3,85 \text{ g}$$

Cálculo da massa de água no composto original hidratado:

$$m_{\text{água}} = m_{\text{hidratado}} - m_{\text{anidro}} = 6,01 \text{ g} - 3,85 \text{ g} = 2,16 \text{ g de água}$$

Cálculo do número de mols de  $MnCl_2$  anidro e de água:

$$n_{MnCl_2} = \frac{3,85 \text{ g}}{126 \text{ g/mol}} = 0,03 \text{ mol de MnCl}_2$$

$$n_{\text{água}} = \frac{2,16 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0,12 \text{ mol de água}$$

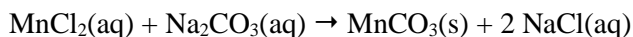
Relação entre o número de mols água e de  $MnCl_2$  anidro (x):

$$x = \frac{0,12 \text{ mol}}{0,03 \text{ mol}} = 4$$

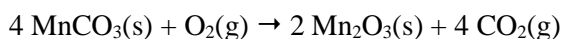
Logo, a fórmula do composto hidratado é:  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ , e o valor de x é 4.

### Questão 3.2

O precipitado de  $MnCO_3$  é formado a partir da reação:



A decomposição térmica de  $MnCO_3$ , na presença de ar ( $O_2$ ), libera um gás ( $CO_2$ ) e um sólido contendo 34,80% em massa de manganês. Esta reação é expressa pela equação:



A reação acima é do tipo óxido-redução, pois o oxigênio molecular é reduzido, e, portanto, o manganês tem seu nox aumentado, ou seja, para acima de 2. Dentro das possibilidades de óxidos com o manganês apresentando nox igual ou superior a 3, o único que apresenta 34,80% de massa de manganês é o  $Mn_2O_3$ .

**Reação balanceada = 10 pontos**

Balanceamento incorreto = 5 pontos

Sem estado físico: nenhuma penalização

**Reação balanceada = 10 pontos**

Balanceamento incorreto = 5 pontos

Sem estado físico: nenhuma penalização