

---

**PROGRAMA NACIONAL OLIMPÍADAS DE QUÍMICA**

**OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA**

**OBQ-2017 FASE VI**

---

**Caderno de Respostas**

# Problema 1

**12% do total**

1.1.1.	1.1.2.	1.2.1.	1.3.1.	1.3.2.	Total
45	5	10	30	10	100

**1.1.1.** Calcule os valores de  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  e  $\Delta_r S^\circ$  para essa reação a 60 °C.

*Cálculos:*

$$\log K_w(333,15K) = 948,876 - \frac{24746,26 K}{333,15K} - 405,8639 \log(333,15K/K) + 0,487961(333,15K/K) - 0,0002371(333,15K)^2/K^2$$

$$\log K_w = -13,0033$$

$$K_w = 9,99325 \times 10^{-14}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_w$$

$$\Delta G = -8,3145 \times 333,15 \times \ln 10 \times (-13,0033) = 82,93 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\Delta H = RT^2 \ln 10 \times \left( \frac{24746,26}{T^2} - \frac{405,8639}{T \times \ln 10} + 0,487961 - 2 \times 0,0002371 \times T \right)$$

$$\Delta H = 8,3145 \times 333,15^2 \times \ln 10 \times \left( \frac{24746,26}{333,15^2} - \frac{405,8639}{333,15 \times \ln 10} + 0,487961 - 2 \times 0,0002371 \times 333,15 \right)$$

$$\Delta H = 50,69 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$\Delta S = \frac{-50,69 \times 10^3 - 82,93 \times 10^3}{333,15}$$

$$\Delta S = -96,77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G = 82,93 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = 50,69 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -96,77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

*Quem calculou  $\Delta H$  partindo do valor de  $\Delta G$  à temperatura de 298,15 K fez uso de aproximações que levam a um valor diferente de  $\Delta H$ . Nesse caso será considerado 2/3 do valor atribuído ao cálculo de  $\Delta H$  no item (2/3 de 15 pontos, que equivale a 10 pontos).*

$$\Delta_r G^\circ = 82,93 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_r H^\circ = 50,69 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ = -96,77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

**1.1.2.** Calcule o pH da água líquida pura a 60 °C.

*Cálculos:*

$$pH = 6,5$$

**1.2.1.** Sabendo que, a 25 °C,  $k_1 = 1,4 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $\rho_{H_2O} = 1,000 \text{ g cm}^{-3}$ , determine o valor de  $k_2$ .

*Cálculos:*

$$k_2 = 2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

**1.3.1.** Determine a expressão para variação de  $x$  com o tempo ( $dx/dt$ ) em função de  $x$  e das concentrações das espécies no novo equilíbrio. Considere que o termo em  $x^2$  é desprezível.

*Cálculos:*

$$dx/dt = -x(k_1[H^+]_{eq} + k_1[OH^-]_{eq} + k_2)$$

**1.3.2.** O tempo de relaxação é definido como o tempo que o desvio da concentração de uma espécie em relação ao novo equilíbrio ( $x$ ) leva para cair até  $1/e$  do seu valor inicial. Determine o tempo de relaxação para a reação de neutralização.

*Cálculos:*

*Diferentemente do item 1.3.1. que pede a expressão para  $dx/dt$ , o item 1.3.2. pede o tempo de relaxação, não a expressão. No enunciado da questão fala-se que o aumento de temperatura é tipicamente de 3 K a 10 K, o que não acarreta mudanças significativas nas constantes de velocidade e de equilíbrio. Portanto, as constantes a 25 °C deveriam ter sido usadas, conforme foi trabalhado no problema preparatório e durante o curso. O estudante que chegou à expressão, mas não calculou o tempo de relaxação fará jus a 60 % do valor do item.*

$$\tau = 3,6 \times 10^{-5} \text{ s}$$

*Itens com erro de cálculo ou sem mudanças de base nos logaritmos terão como nota metade do valor do item.*

*Itens sem os cálculos terão valor zerado.*

## Problema 2

13% do total

2.1.1.	2.1.2.	2.2.1.	2.2.2	2.2.3.	2.2.4.	Total
26	26	12	12	12	12	100

2.1.1. Para cada um dos semicondutores representados no diagrama acima, calcule o comprimento de onda máximo da radiação necessária para promover a excitação de elétrons entre os níveis HOMO/LUMO.

$$\text{TiO}_2 E_g = 3,2 \text{ eV}$$

$$E = hc/\lambda \Rightarrow \lambda = hc/E = (6,626 \cdot 10^{-34} \times 2,998 \cdot 10^8) / (3,2 \times 1,6022 \cdot 10^{-19}) = 3,874 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

(387 nm)

$$\text{BiFeO}_3 E_g = 2,19 \text{ eV}$$

$$E = hc/\lambda \Rightarrow \lambda = hc/E = (6,626 \cdot 10^{-34} \times 2,998 \cdot 10^8) / (2,19 \times 1,6022 \cdot 10^{-19}) = 5,661 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

(566 nm)

2.1.2. Considere agora duas células fotoeletroquímicas para redução de metais, construídas como explicado acima e baseadas em eletrodos de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{BiFeO}_3$ . Qual(is) célula(s) pode(m) operar através do uso de radiação ultravioleta? Qual(is) célula(s) pode(m) operar através do uso de radiação na região do visível (400 – 700 nm)?

**Radiação Ultravioleta:** Ambas as células, de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{BiFeO}_3$ . Os dois materiais podem ser excitados através do uso de radiação ultravioleta ( $\lambda < 387 \text{ nm}$ ).

**Radiação na região do visível:** Apenas a célula de  $\text{BiFeO}_3$ . Radiação de 400 – 700 nm não possui energia suficiente para excitar elétrons entre os estados HOMO/LUMO do  $\text{TiO}_2$ , que necessita de maior energia e radiação de comprimento de onda máximo de 387 nm.

2.2.1. Considere que uma célula formada por  $\text{TiO}_2$  no ânodo é submetida à radiação ultravioleta. Quais metais você espera que sejam reduzidos no cátodo?

**Chumbo e prata.** Elétrons do HOMO são excitados para o LUMO, onde apresentam uma energia (potencial) de -0,3 eV. Eles elétrons podem ser transferidos para as espécies  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ag}^+$ , que se encontram em níveis de energia inferiores (VEJA FIGURA ABAIXO).

2.2.2. Considere que a célula formada por  $\text{TiO}_2$  no cátodo é submetida à radiação na região do visível. Quais metais você espera que sejam reduzidos no cátodo?

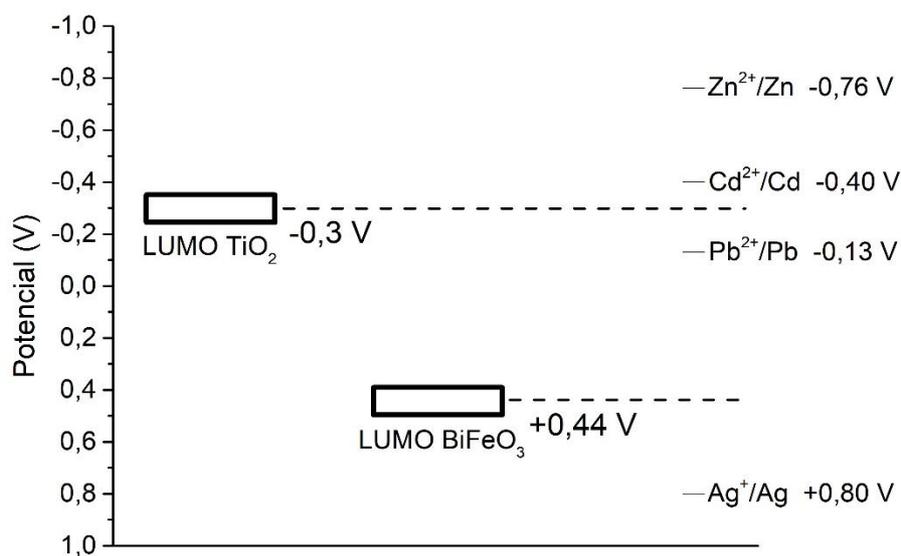
**Nenhum.** Não há excitação de elétrons do HOMO para o LUMO.

2.2.3. Considere que uma célula formada por  $\text{BiFeO}_3$  no ânodo é submetida à radiação ultravioleta. Quais metais você espera que sejam reduzidos no cátodo?

**Apenas a prata.** Radiação ultravioleta permite a excitação de elétrons do HOMO para o LUMO. Estes elétrons apresentam uma energia de +0,40 V e podem ser transferidos para os íons  $\text{Ag}^+$  em solução, que se encontram em um nível de energia inferior (VEJA FIGURA ABAIXO).

2.2.4. Considere que a célula formada por  $\text{BiFeO}_3$  no ânodo é submetida à radiação na região do visível. Quais metais você espera que sejam reduzidos no cátodo?

*Apenas a prata. Radiação na região do visível possui energia suficiente para excitar os elétrons do HOMO para o LUMO. Estes elétrons apresentam uma energia de +0,40 V e podem ser transferidos para os íons  $\text{Ag}^+$  em solução, que se encontram em um nível de energia inferior (VEJA FIGURA ABAIXO).*



# Problema 3

**12% do total**

3.1.1.	3.2.1.	3.2.2.	3.3.1.	3.4.1.	Total
15	15	40	15	15	100

**3.1.1.** Associe cada espécie química à sua respectiva representação (I, II, III, IV) no diagrama logaritmo.

<i>I. OH</i>	<i>II. ClO</i>	<i>III. HClO</i>	<i>IV. H<sup>+</sup></i>
--------------	----------------	------------------	--------------------------

**3.2.1.** O pH da solução aquosa 0,01 mol L<sup>-1</sup> de NaClO e as concentrações (mol L<sup>-1</sup>) de todas as espécies presentes.

<p><i>Pelo diagrama quando [HClO] = [OH<sup>-</sup>] pH = 9,8.</i></p> <p><i>Outra resposta possível pH = 9,7</i></p> <p><i>Concentrações das espécies no pH de 9,8</i></p> <p><i>[HClO] = [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-4,2</sup> = 6,3 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup></i></p> <p><i>[H<sup>+</sup>] = 1,6 × 10<sup>-10</sup> mol L<sup>-1</sup></i></p> <p><i>[ClO<sup>-</sup>] = 1 × 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup></i></p>
---

**3.2.2.** O pH ótimo para se obter a máxima capacidade de desinfecção.

<p><i>Pelo diagrama quando [HClO] = [ClO<sup>-</sup>] pH = 7,5</i></p>
--

**3.3.1.** A partir do balanço de cargas e balanço de massas calcule pH da solução de 0,01 mol L<sup>-1</sup> de NaClO. Demonstre a validade da(s) aproximação(ões) efetuada(s), e considere erro máximo de 5%.

<p><i>NaClO = ClO<sup>-</sup> + Na<sup>+</sup></i></p> <p><i>ClO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O = HClO + OH<sup>-</sup> (K<sub>w</sub>/K<sub>a</sub>) = [HClO].[OH<sup>-</sup>] / [ClO<sup>-</sup>]</i></p> <p><i>H<sub>2</sub>O = H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> K<sub>w</sub> = [OH<sup>-</sup>].[H<sup>+</sup>]</i></p> <p><i>Balanço de massas: 0,01 = [ClO<sup>-</sup>] + [HClO]</i></p> <p><i>[Na<sup>+</sup>] = 0,01</i></p> <p><i>Balanço de cargas: [ClO<sup>-</sup>] + [OH<sup>-</sup>] = [H<sup>+</sup>] + [Na<sup>+</sup>]</i></p> <p><i>Combinando balanço de massas com balanço de cargas tem-se:</i></p> <p><i>[OH<sup>-</sup>] = [H<sup>+</sup>] + [HClO]</i></p> <p><i>Aproximação 1: em solução com pH &gt; 7 [H<sup>+</sup>] &lt;&lt; [OH<sup>-</sup>]</i></p> <p><i>A equação acima se reduz a:</i></p> <p style="text-align: center;"><i>[OH<sup>-</sup>] = [HClO]</i></p> <p><i>Aproximação 2: [HClO] &lt;&lt; [ClO<sup>-</sup>]</i></p>
--

O balanço de massas se reduz a:

$$0,01 = [\text{ClO}^-]$$

Substituindo na expressão do  $K_w/K_a$  tem-se:

$$(K_w / K_a) = [\text{OH}^-]^2 / 0,01 \quad [\text{OH}^-] = (1 \times 10^{-14} \times 0,01 / 3 \times 10^{-8})^{1/2} = 5,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-14} / 5,8 \times 10^{-5} = 1,7 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pH} = 9,76$$

Teste para a aproximação 1:

$$[\text{H}^+] / [\text{OH}^-] = 1,7 \times 10^{-10} / 5,8 \times 10^{-5} = 3 \times 10^{-6} \Rightarrow 3 \times 10^{-4} \% \text{ portanto aproximação 1 é Válida}$$

Teste para aproximação 2:

$$[\text{HClO}] / [\text{ClO}^-] = K_w / ([\text{OH}^-] \cdot K_a) = 1 \times 10^{-14} / (5,8 \times 10^{-5} \times 3 \times 10^{-8}) = 0,0058 \Rightarrow 0,58\%$$

portanto aproximação 2 é Válida

**3.4.1.** Calcule o volume (L) da solução aquosa  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de NaClO que deverá ser adicionado a um reservatório cilíndrico de diâmetro 2,0 m contendo água até a altura de 2,5 m para que a concentração de NaClO seja de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

$$\text{Volume do reservatório cilíndrico} = 3,14 \cdot r^2 \cdot h = 3,14 \times 1 \times 2,5 = 7,85 \text{ m}^3 = 7850 \text{ L}$$

$$\text{Concentração inicial do NaClO} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Concentração final do NaClO} = 1,0 \text{ mg L}^{-1} = 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$$

$$\text{MM} = 22,99 + 35,45 + 16 = 74,44 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M = C(\text{g/L}) / \text{MM} = 10^{-3} / 74,44 = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Diluição sem desprezar o volume adicionado: } M_1 V_1 = M_2 (V_2 + V_1)$$

$$0,01 \times V_1 = (7850 + V_1) \times 1,34 \times 10^{-5}$$

$$0,01 V_1 = 0,1054 + 1,34 \times 10^{-5} V_1$$

$$V_1 = 10,56 \text{ L}$$

Outra resposta possível é:

$$\text{Diluição desprezando o volume adicionado: } M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$0,01 \times V_1 = 7850 \times 1,34 \times 10^{-5}$$

$$V_1 = 10,54 \text{ L}$$

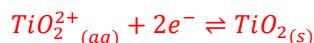
## Problema 4

12% do total

4.1.	4.2.	4.3.	4.4.	Total
14	28	12	46	100

**4.1.** Escreva a equação química associada à linha, comum aos três diagramas, cujo potencial é independente do pH e possui valor de aproximadamente +2,25V

*Equação:*

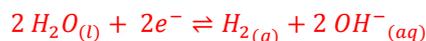


*A questão vale 14 pontos. A ausência dos indicadores de fase de agregação ou cargas ou índices descontam 2 pontos cada. A representação da oxidação (equação inversa) será aceita. Outras respostas serão avaliadas pelo corretor.*

**4.2.** Escreva as expressões matemáticas (potencial em função do pH) para as linhas relacionadas à oxidação-redução da água. Identifique as regiões de estabilidade (abaixo da linha de redução, entre as linhas e acima da linha de oxidação) dos participantes das reações, ou seja, os gases oxigênio, hidrogênio e a água líquida.

*Linha de redução:*

*Equação química*

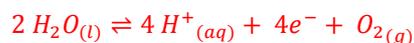


*Expressão matemática*

$$E = -0,059 * pH$$

*Linha de oxidação:*

*Equação química*



*Expressão matemática*

$$E = 1,23 - 0,059 * pH$$

*Abaixo da linha de redução: H<sub>2</sub>(g)*

*Entre as linhas: H<sub>2</sub>O(l)*

*Acima da linha de oxidação: O<sub>2</sub>(g)*

*A questão vale 28 pontos. Cada equação química ou matemática vale 4 pontos. A ausência de dos indicadores de fase de agregação ou cargas ou índices descontam 1 pontos cada. A equação matemática somente será aceita completa. Cada espécie identificada corretamente na sua região de estabilidade vale 3 pontos. Outras respostas serão avaliadas pelo corretor.*

4.3. Diante da análise dos diagramas, assinale V para VERDADEIRO e F para FALSO nas seguintes afirmações abaixo:

I- Os diagramas indicam que o aumento da fração molar do titânio promove uma maior estabilidade à corrosão da liga nitinol ( **F** )

II- O potencial do equilíbrio de dissolução da liga NiTi é cerca de -1,75 V, em condições ácidas ( **V** )

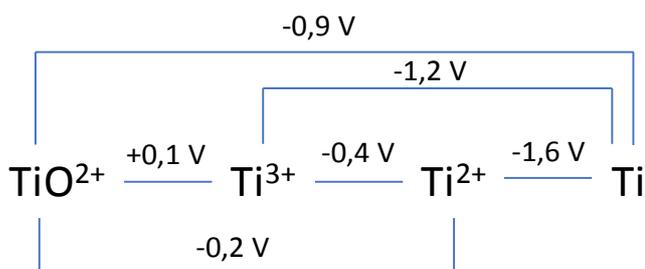
III- A corrosão das ligas nitinóis em meio ácido inicia pela dissolução do titânio seguida pela dissolução do níquel ( **V** )

IV- Os diagramas evidenciam que em meio neutro ou alcalino, quando o potencial é baixo, há a formação de diversos óxidos que provavelmente promovem passivação na liga ( **V** )

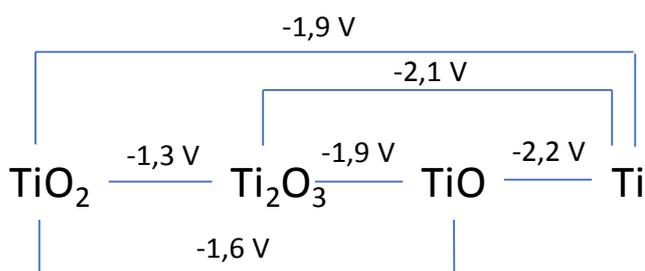
4.4. A partir dos diagramas de Frost para o Titânio e o Níquel (em pH 0 e 14), mostrados abaixo, desenhe os diagramas de Latimer das espécies, incluindo todas as “setas” possíveis. (ATENÇÃO: Estime os potenciais, a partir dos gráficos com o auxílio de uma régua e utilize uma casa decimal)

*Titânio:*

pH = 0

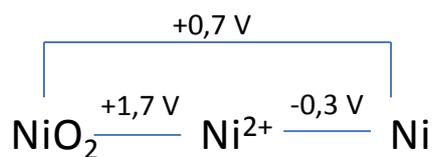


pH = 14

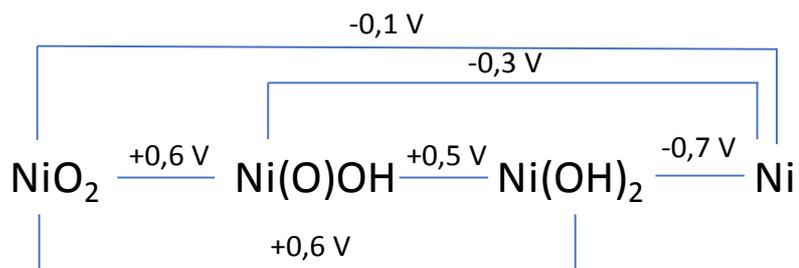


*Níquel:*

pH = 0



pH = 14



*A questão vale 46 pontos. Os diagramas do Titânio valem 12 pontos cada. O primeiro diagrama do Níquel vale 10 pontos e o segundo 12 pontos. Cada potencial ou fórmula/íon errado desconta 2 pontos. Os valores de potencial são estimados pelo gráfico e assim serão consideradas variações de  $\pm 0,2 \text{ V}$  (na primeira casa decimal, como é solicitado). Outras respostas serão avaliadas pelo corretor.*

**Problema 5****8% do total**

5.1.1.	5.1.2.	5.1.3.	5.2.1.	5.2.2.	5.2.3.	5.2.4.	5.3.1	Total
5	30	10	5	5	15	20	10	100

**5.1.1.** Determine a fórmula mínima do mineral perovskita.

*Fórmula mínima  $\text{CaTiO}_3$*

**5.1.2.** Qual é o número de coordenação de cada átomo na estrutura, considerando apenas os primeiros vizinhos mais próximos, e os primeiros e segundos vizinhos mais próximos?

*Cálculos:*

Átomo	No. Primeiros vizinhos	No. Primeiros e segundos vizinhos
<b>Ca</b>	<b>12 (5%)</b>	<b>20 (5%)</b>
<b>Ti</b>	<b>6 (5%)</b>	<b>14 (5%)</b>
<b>O</b>	<b>2 (5%)</b>	<b>14 (5%)</b>

**5.1.3.** Calcule o valor da razão de raios iônicos  $\frac{r_{\text{Ca}^{+2}}}{r_{\text{Ti}^{+4}}}$  na estrutura da perovskita.

*Cálculos:*

$$\frac{r_{Ca} + r_O}{r_{Ti} + r_O} = \sqrt{2}$$

**5.2.1.** Calcule o parâmetro de rede  $a$  (em Å) da célula unitária da perovskita.

*Cálculos:*

*Resposta: 3,87 Å*

**5.2.2.** Calcule o raio iônico (em Å) do Ti nessa estrutura.

*Cálculos:*

*Resposta: 0,54 Å*

**5.2.3.** Calcule a eficiência do empacotamento cristalino da célula unitária.

*(5 pontos)*  $V_A = \frac{4}{3} \pi (r_{Ca}^3 + r_{Ti}^3 + 3r_O^3) = 45,2 \text{Å}^3$

*(5 pontos)*  $V_C = a^3 = 58,0 \text{Å}^3$

*(5 pontos)*  $\frac{V_A}{V_C} = 0,78$

**5.2.4.** Calcule a densidade do mineral perovskita.

$$(5 \text{ pontos}) m_{Ca} = 1 \text{ átomo} \times \frac{40,08 \text{ g mol}^{-1}}{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos mol}^{-1}} = 6,66 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$(5 \text{ pontos}) m_{Ti} = 1 \text{ átomo} \times \frac{47,90 \text{ g mol}^{-1}}{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos mol}^{-1}} = 7,96 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$(5 \text{ pontos}) m_O = 3 \text{ átomos} \times \frac{16,00 \text{ g mol}^{-1}}{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos mol}^{-1}} = 7,97 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$(2,5 \text{ pontos}) V_C = 58,0 \text{ \AA}^3 \left( \frac{10^{-8} \text{ cm}}{1 \text{ \AA}} \right)^3 = 5,80 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$(2,5 \text{ pontos}) \rho = \frac{2,26 \times 10^{-22} \text{ g}}{5,80 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 3,90 \text{ g cm}^{-3}$$

**5.3.1.** Preveja se o composto no qual B é o cátion  $\text{Fe}^{2+}$  tem ou não a estrutura da perovskita.

$$\frac{r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}}}{r_{\text{B}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}}} = \sqrt{2} \therefore r_{\text{B}} = 0,54 \rightarrow r_{\text{Fe}} < r_{\text{B}}, \text{ portanto } \text{FeTiO}_3 \text{ não tem a estrutura da perovskita.}$$

Sim

Não

## Problema 6

7% do total

6.1	6.2.	6.3.	6.4.	6.5.	6.6.	Total
15	9	16	25	5	30	100

**6.1.** Complete o quadro a seguir com as seguintes informações: configuração eletrônica do complexo segundo a TCC, energia de estabilização do campo cristalino (EECC, em função de  $\Delta_0$  e P) e se ocorre ou não efeito Jahn-Teller (sim ou não).

Complexo	Configuração Eletrônica	EECC	Efeito Jahn-Teller
WF <sub>6</sub>	$t_{2g}^0 e_g^0$	0 Dq	Não
ReF <sub>6</sub>	$t_{2g}^1 e_g^0$	- 4Dq	Sim
OsF <sub>6</sub>	$t_{2g}^2 e_g^0$	- 8Dq	Sim
IrF <sub>6</sub>	$t_{2g}^3 e_g^0$	- 12Dq	Não
PtF <sub>6</sub>	$t_{2g}^4 e_g^0$	- 16Dq + P	Sim

Cada item terá valor de 1 ponto (TOTAL = 15 PONTOS).

O cálculo da EECC em função de 10Dq ou  $\Delta_0$  serão equivalentes, ou seja, o candidato não será penalizado.

Caso o candidato não apresente os orbitais  $e_g$  na configuração (uma vez que eles não estão ocupados por elétrons), ele não será penalizado.

**6.2.** Complete o quadro a seguir com as seguintes informações: fórmula do complexo, tipo de distorção (alongamento ou compressão), energia de estabilização do campo cristalino (EECC, em função de  $\Delta_0$ , P,  $\delta_1$  e  $\delta_2$ ).

Complexo	Tipo de distorção	EECC
ReF <sub>6</sub>	Compressão	- 4Dq - 2/3 $\delta_2$
OsF <sub>6</sub>	Alongamento	- 8Dq - 2/3 $\delta_2$
PtF <sub>6</sub>	Compressão	- 16Dq + P - 2/3 $\delta_2$

Cada item terá valor de 1 ponto (TOTAL = 9 PONTOS).

**6.3.** Faça o diagrama de energia correspondente e calcule a EECC em função de  $\Delta$  e  $P$ . Indique se essa espécie é paramagnética ou diamagnética.

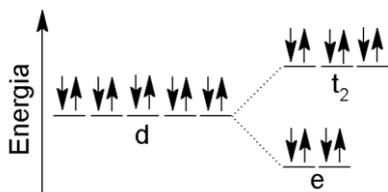


Diagrama (6,0 PONTOS)

EECC = 0 Dq (5,0 PONTOS)

Complexo diamagnético. (5,0 PONTOS)

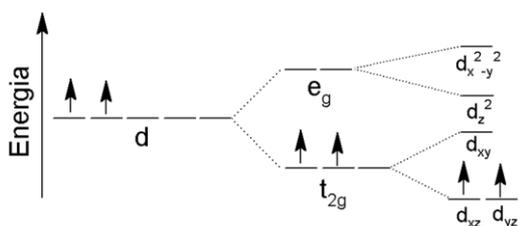
Caso o candidato não preencha o diagrama com elétrons ele receberá 60% da nota.

Caso o candidato apresente o diagrama de energia para o complexo tetraédrico, com a contagem de elétrons incorreta (8 elétrons), ele receberá 40% da nota.

**6.4.** Indique a cor do complexo e faça o respectivo diagrama de energia. Explique o motivo para a presença de uma banda alargada.

O complexo será verde. (5,0 PONTOS)

Diagrama (7,0 PONTOS)



Justificativa: A banda associada à transição d-d é alargada porque há possibilidade de mais de uma transição eletrônica (por exemplo,  $d_{xz} \rightarrow d_z^2$  e  $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ). Isso é evidenciado pelo diagrama de energia acima. Esse diagrama mostra que o complexo apresentará sua estrutura octaédrica distorcida (alongamento). (13,0 PONTOS)

Caso o candidato apresente o diagrama da geometria octaédrica perfeita (incluindo os elétrons), ele terá 50% da nota.

Caso o candidato não preencha o diagrama completo (incluindo a distorção) com elétrons ele receberá 60% da nota.

Caso o estudante justifique com base no efeito Jahn-Teller, sem apresentar o diagrama adequado e as possíveis transições eletrônicas, ele terá 50% da nota.

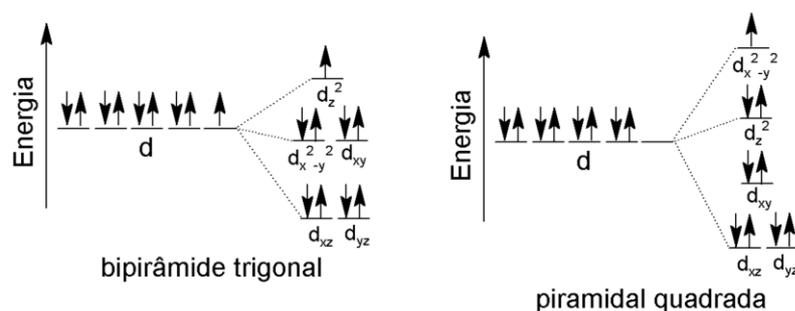
Caso o candidato apresente o diagrama de energia incorreto (compressão), mas explique a possibilidade de mais de uma transição eletrônica, ele receberá 60% da nota.

6.5. Escreva a equação química balanceada, com os menores coeficientes estequiométricos inteiros, que representa o processo descrito.



Caso o candidato não coloque os estados físicos adequados, ele perderá 1 ponto.

6.6. Faça o diagrama de energia que representa o desdobramento dos orbitais d para esse complexo em ambas as geometrias e indique se o mesmo é paramagnético ou diamagnético.



Complexo paramagnético (5,0 pontos)

Diagrama piramidal quadrada (10 pontos)

Diagrama bipirâmide trigonal (15 pontos)

Caso o candidato não preencha com elétrons, receberá 60% da nota.

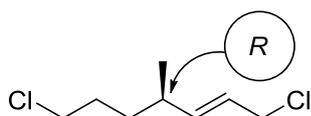
Caso o candidato não especifique os orbitais, ele perderá 1,0 ponto para cada orbital não especificado.

# Problema 7

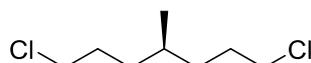
12% do total

7.1.	7.2.	7.3.	Total
50	30	20	100

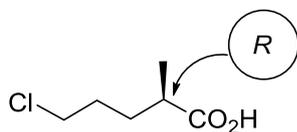
7.1. Considerando que o composto **D** apresenta configuração absoluta *R*, desenhe as fórmulas estruturais, com as estereoquímicas corretas, para os compostos **A**, **B**, **D**, **E** e **F**.



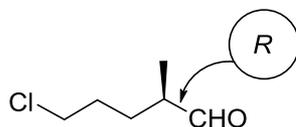
**A**



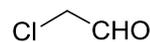
**B**



**D**

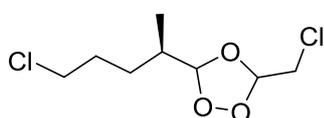


**E**



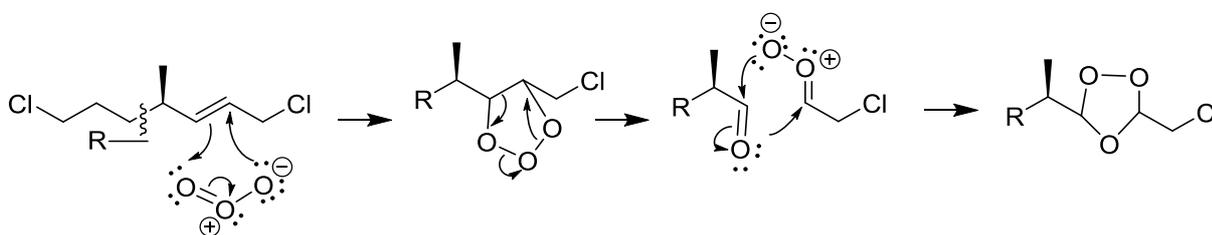
**F**

7.2. Represente a fórmula estrutural e o mecanismo para a formação do intermediário **C**.

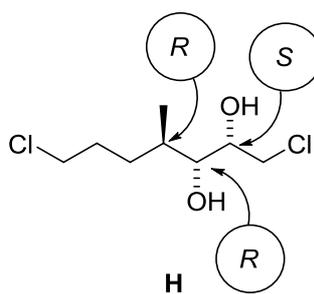
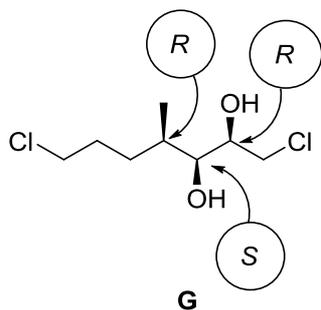


**C**

Mecanismo:



- 7.3. A reação do composto **A** com quantidade catalítica de  $\text{OsO}_4$  e excesso de peróxido de hidrogênio resultou na formação de um par de diastereoisômeros **G** e **H**. Represente as fórmulas estruturais para esses compostos, indicando as configurações absolutas (*R*, *S*) de todos os centros assimétricos.

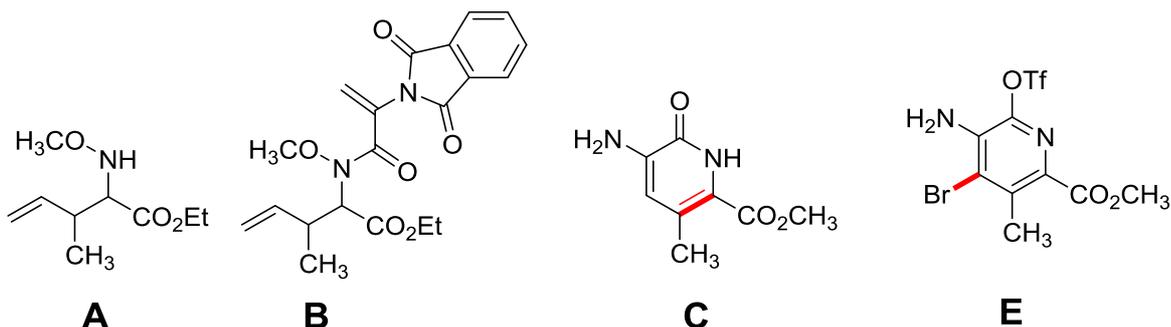


# Problema 8

12% do total

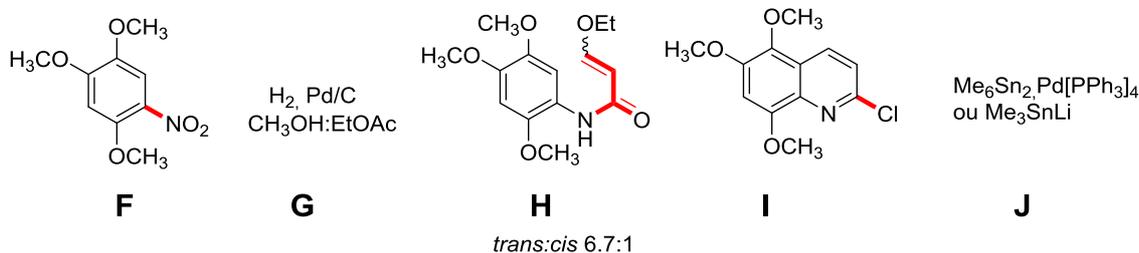
8.1.	8.2.	8.3.	8.4.	Total
45	5	10	40	100

8.1. Escreva as fórmulas estruturais dos produtos e dos reagentes **A-J**.



**D**  $\text{Tf}_2\text{O}$ , DTBMP,  
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :HFIPA

Outra possibilidade de resposta:  $\text{Tf}_2\text{O}$  e piridina ou outra base como trietilamina.  
Não é necessário indicar o solvente na resposta.



8.2. Na conversão de **A** em **B** qual outro reagente poderia ser utilizado em substituição ao  $(\text{COCl})_2$ ?

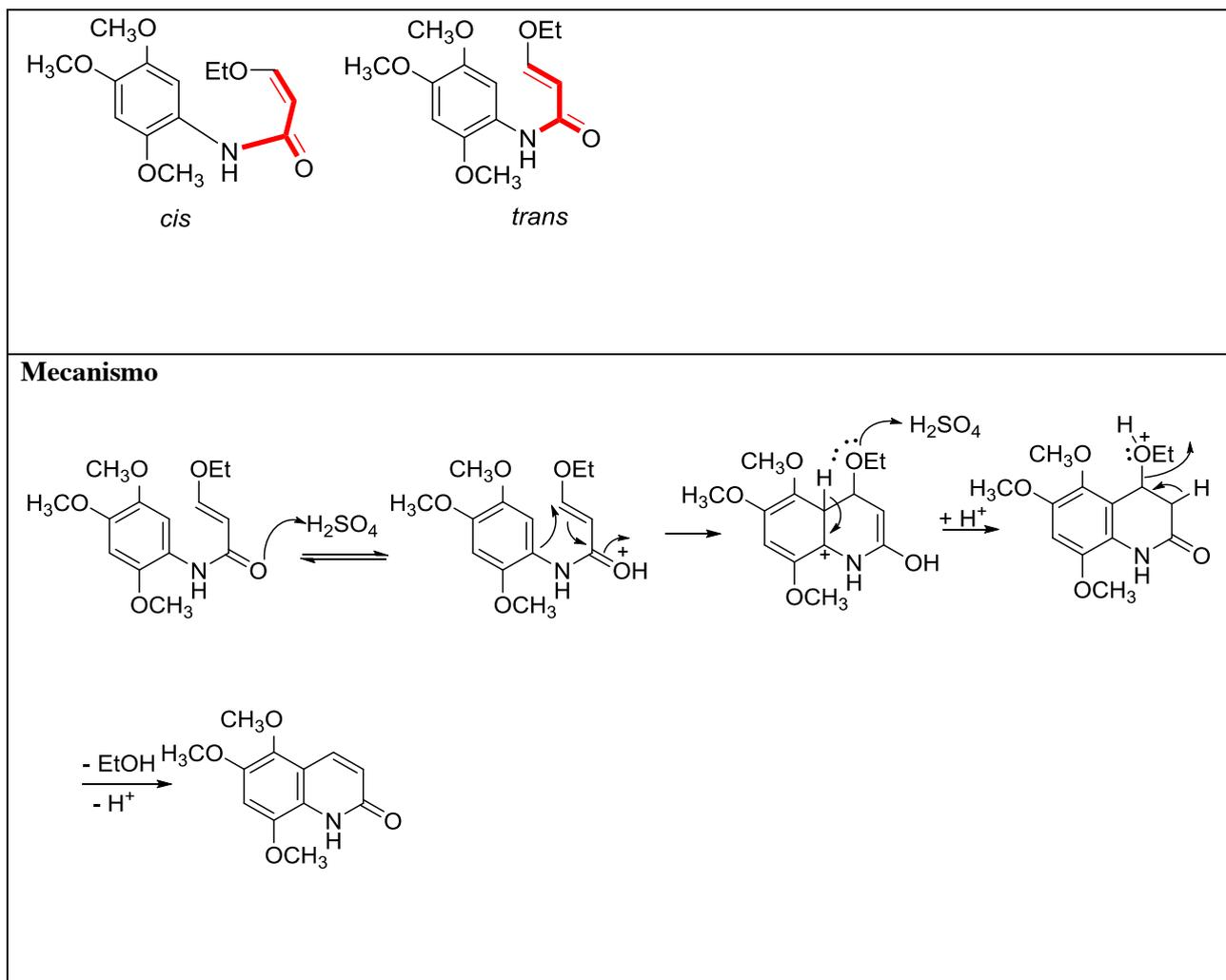
*Poderia ser utilizado cloreto de tionila.*

8.3. Represente a fórmula do composto intermediário obtido pelo tratamento de **6** com  $\text{MeONH}_2 \cdot \text{HCl}$  e do composto resultante da reação de brometo de crotila com zinco.

Compostos intermediários:



8.4. Para o composto **H** represente as fórmulas dos dois isômeros e mostre as etapas do mecanismo de sua conversão em **13**. Neste caso represente apenas o mecanismo para um dos isômeros.



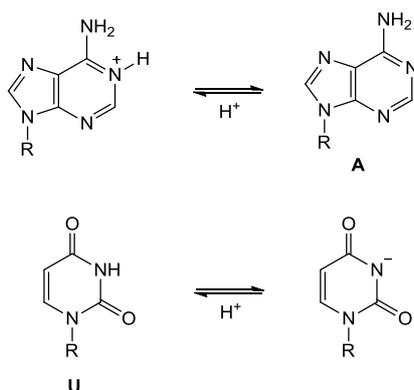
# Problema 9

# 13% do total

9.1.1.	9.1.2.	9.2.1.	9.2.2.	9.3.1	9.4.1	9.4.2.	9.5.1	9.6.1	Total
10	5	10	5	5	20	20	5	20	100

**9.1.1.** Escreva os equilíbrios ácido-base para adenina e uracila, mostrando a fórmula estrutural de cada espécie.

*Equilíbrios:*



**Atribuição:**

Total: 10 pts – A1 ou B1 ou C1 ou D1 para cada equilíbrio.

A1 - 5 pts: cada equilíbrio escrito corretamente;

B1 - 4 pts: cada equilíbrio parcialmente correto – fórmula estrutural incompleta: omissão de insaturação ou átomos;

C1 - 3 pts: cada equilíbrio parcialmente correto – fórmula estrutural incompleta: omissão de insaturação e átomos;

D1 - 2 pts: somente para adenina, se a protonação envolver os átomos de N3 ou N7. Somente para uracila, se a protonação envolver os átomos de O2 ou O4 e desde que a estrutura seja uma representação de Lewis correta.

**9.1.2.** Baseado nos valores de  $pK_a$  para adenina e uracila, calcule em qual pH a interação entre as fitas poly(A) e poly(U) deve ser máxima.

*Cálculos:*

$$pH = \frac{pKa(U) + pKa(A)}{2}$$

$$pH = \frac{9,2 + 3,5}{2} = 6,3$$

pH: 6,3

**Atribuição:**

Total: 5 pts – A1 + A2.

A1 - 2 pts: desenvolvimento matemático correto na apresentação dos cálculos;

A2 - 3 pts: indicação correta do valor de pH.

**9.2.1.** Escolha o valor de absorvância mais adequado no gráfico e calcule a absortividade molar de poly(U). Despreze nos seus cálculos o efeito da temperatura sobre a absortividade molar.

$$A_{max} = A_{poly(A)} + A_{poly(U)}$$

$$A_{max} = \epsilon_{poly(A)} \cdot b \cdot C_{poly(A)} + \epsilon_{poly(U)} \cdot b \cdot C_{poly(U)}$$

$$C_{poly(A)} = C_{poly(U)}$$

$$A_{max} = \epsilon_{poly(A)} \cdot b \cdot C_{poly(A)} + \epsilon_{poly(U)} \cdot b \cdot C_{poly(A)}$$

$$A_{max} = C_{poly(A)} \cdot (\epsilon_{poly(A)} + \epsilon_{poly(U)}) \cdot b$$

$$1,491 = 1,96 \times 10^{-6} M \cdot (30 \times 15,4 \times 10^3 M \cdot cm^{-1} + \epsilon_{poly(U)}) \cdot 1 cm$$

$$\epsilon_{poly(U)} = 300 mM^{-1} cm^{-1}$$

Resposta: 300 mM<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>

**Atribuição:**

Total: 10 pts – A1 + (A2 ou B2) + A3.

A1 - 2 pts: escolha correta do valor de absorvância;

A2 - 3 pts: desenvolvimento parcialmente correto dos cálculos;

B2 - 6 pts: desenvolvimento totalmente correto dos cálculos;

A3 - 2 pts: determinação correta do valor de  $\epsilon_{poly(U)}$ .

**9.2.2.** Calcule quantidade de luz transmitida em % pela fita dupla de poly(A).poly(U) nas condições apresentadas na Figura 2.

$$A_{min} = A_{50\%} - (A_{max} - A_{50\%}) = A_{poly(A),poly(U)}$$

$$A_{min} = 1,253 - (1,491 - 1,253) = 1,015$$

$$A_{min} = -\log T$$

$$1,015 = -\log T$$

$$T = 0,0967 (9,67 \%)$$

Resposta: 9,67 %

**Atribuição:**

Total: 5 pts – (A1 ou A2) + (B1 ou B2).

A1 - 2 pts: desenvolvimento correto dos cálculos;

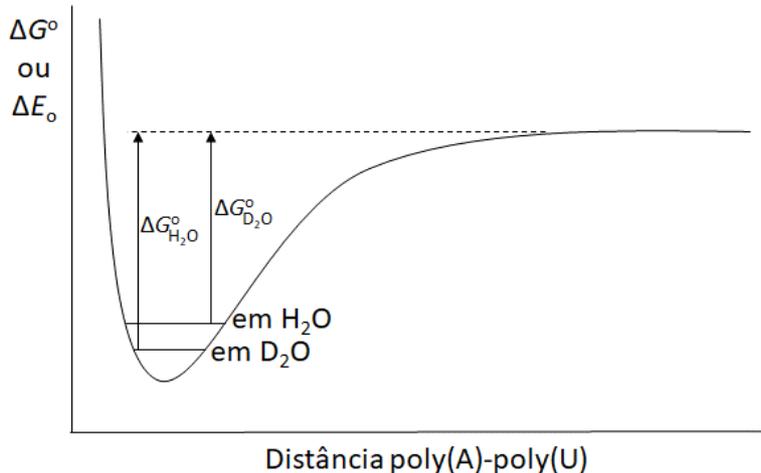
A2 - 1 pts:  $A_{poly(A),poly(U)}$  foi indicada corretamente, sem desenvolvimento dos cálculos;

B1 - 3 pts: determinação correta da T (%);

B2 - 2 pts: uso de absorvância errada para calcular T (%).

**9.3.1.** Construa um diagrama de energia em concordância com a observação acima. Indique no diagrama as energias relacionadas as transições em H<sub>2</sub>O e D<sub>2</sub>O.

Diagrama:



**Atribuição:**

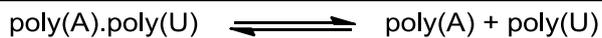
Total: 5 pts – A1 ou B1 ou C1.

A1 - 5 pts: diagrama completo (pode exibir dois vales);

B1 - 4 pts: um dos eixos, inclusive o seu título, foi suprimido;

C1 - 3 pts: energias referentes às transições não foram mostradas.

**9.4.1.** Considerando os dados na Tabela 1, calcule a diferença de energia ( $\Delta G^\circ_{H_2O} - \Delta G^\circ_{D_2O}$ ) em  $J.mol\acute{e}cula^{-1}$  nas concentrações mais baixa e elevada de  $K^+$ .



$$\Delta G^\circ = -R T_f \ln Q$$

$$T_f = \frac{-\Delta G^\circ}{R \ln Q}$$

$$\delta T_f = T_f^D - T_f^H$$

$$\delta T_f = \frac{-\Delta G^\circ_{D_2O}}{R \ln Q_D} - \frac{-\Delta G^\circ_{H_2O}}{R \ln Q_H}$$

$$\Delta G^\circ_{H_2O} - \Delta G^\circ_{D_2O} = \delta T_f k_B \ln Q \quad (\text{em } J/mol\acute{e}cula)$$

$$Q = \frac{[poly(A).poly(U)]_o}{[poly(A).poly(U)]_o}$$

$$[poly(A).poly(U)] = 1,96 \times 10^{-5} M$$

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$$

Concentração mais baixa e mais alta na tabela abaixo:

$\log[K^+]$	$\delta T_f$	$\Delta G^\circ_{H_2O} - \Delta G^\circ_{D_2O}$ ( $J.mol\acute{e}cula^{-1}$ )
-2,38	2,6	$-4,97 \times 10^{-22}$
-1,18	0,3	$-5,73 \times 10^{-23}$

**Atribuição:**

Total: 20 pts – (A1 ou A2 ou A3) + (B1 ou B2).

A1 - 15 pts: desenvolvimento correto dos cálculos;

A2 - 10 pts: definição errônea do valor de Q, mas cálculos são desenvolvidos corretamente;

A3 - 5 pts: desenvolvimento parcial e correto dos cálculos;

B1 - 5 pts: valores corretos em  $J.mol\acute{e}cula^{-1}$ ;

B2 - 3 pts: valores corretos em  $J.mol^{-1}$ .

9.4.2. Determine a razão entre as constantes de força entre as concentrações mais baixa e elevada de K<sup>+</sup>.

*Valores provenientes da subquestão 9.4.1:*

$\log[K^+]$	$\delta T_f$	$\Delta G^\circ_{H_2O} - \Delta G^\circ_{D_2O}$ (J.molécula <sup>-1</sup> )	$E_o^{H_2O} - E_o^{D_2O}$
-2,38	2,6	$-4,97 \times 10^{-22}$	$4,97 \times 10^{-22}$
-1,18	0,3	$-5,73 \times 10^{-23}$	$5,73 \times 10^{-23}$

$$E_o^{H_2O} - E_o^{D_2O} = \frac{1}{2} h \tilde{\nu}_H c - \frac{1}{2} h \tilde{\nu}_D c$$

$$E_o^{H_2O} - E_o^{D_2O} = \frac{1}{2} h \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_H}} c - \frac{1}{2} h \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_D}} c$$

$$E_o^{H_2O} - E_o^{D_2O} = \frac{h\sqrt{k}}{4\pi} \left( \frac{1}{\sqrt{\mu_H}} - \frac{1}{\sqrt{\mu_D}} \right)$$

$$\frac{k_{baixa K^+}}{k_{alta K^+}} = \left\{ \frac{\left[ \frac{(E_o^{H_2O} - E_o^{D_2O})4\pi/h}{\left( \frac{1}{\sqrt{\mu_H}} - \frac{1}{\sqrt{\mu_D}} \right)} \right]_{baixa K^+}}{\left[ \frac{(E_o^{H_2O} - E_o^{D_2O})4\pi/h}{\left( \frac{1}{\sqrt{\mu_H}} - \frac{1}{\sqrt{\mu_D}} \right)} \right]_{alta K^+}} \right\}^2$$

$$\frac{k_{baixa K^+}}{k_{alta K^+}} = \left[ \frac{(E_o^{H_2O} - E_o^{D_2O})_{baixa K^+}}{(E_o^{H_2O} - E_o^{D_2O})_{alta K^+}} \right]^2$$

$$\frac{k_{baixa K^+}}{k_{alta K^+}} = \left( \frac{4,97 \times 10^{-22}}{5,73 \times 10^{-23}} \right)^2$$

$$\frac{k_{baixa K^+}}{k_{alta K^+}} = 75,2$$

**Atribuição:**  
 Total: 20 pts – (A1 ou A2) + B1.  
 A1 - 15 pts: desenvolvimento correto dos cálculos;  
 A2 - 10 pts: desenvolvimento parcial e correto dos cálculos;  
 B1 - 5 pts: baseado nos valores calculados na subquestão 9.4.1 (podem diferir do indicado acima se a subquestão 9.4.1 estiver parcialmente correta), realizar o cálculo correto do valor de  $\frac{k_{baixa K^+}}{k_{alta K^+}}$ .

9.5.1. Considere o dito acima e represente passo-a-passo a reação de enriquecimento da adenina com deutério. Mostre as fórmulas estruturais de todas as espécies e intermediários na reação.

Resposta:

**Atribuição:**  
 Total: 5 pts – (A1 ou B1 ou C1 ou D1).  
 A1 - 5 pts: representação correta da reação;  
 B1 - 4 pts: uso de um nucleófilo incorreto;  
 C1 - 3 pts: reação via intermediário de adição para uma reação em meio alcalino;  
 D1 - 2 pts: reação via intermediário de adição para uma reação em meio ácido.

**9.6.1.** Sabendo que a frequência de estiramento de uma ligação C-H é  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , estime a constante de velocidade para a substituição de deutério por próton sob as mesmas condições.

*Cálculos:*

$$\tilde{\nu}_T = \tilde{\nu}_H \frac{\sqrt{\mu_H}}{\sqrt{\mu_T}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

C-H  $\mu_H = 0,923$

C-T  $\mu_T = 2,4$

$$\tilde{\nu}_T = 3000 \text{ cm}^{-1} \frac{\sqrt{0,923}}{\sqrt{2,4}}$$

$$\tilde{\nu}_T = 1859 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{k_H}{k_T} = \exp \left[ \frac{1}{2} \frac{h c}{k_B T} (\tilde{\nu}_H - \tilde{\nu}_T) \right]$$

$$\frac{k_H}{k_T} = \exp \left[ \frac{0,720 \text{ cm K}}{T} (\tilde{\nu}_H - \tilde{\nu}_T) \right]$$

$$\frac{k_H}{3,18 \times 10^{-3} h^{-1}} = \exp \left[ \frac{0,720 \text{ cm K}}{310 \text{ K}} (3000 - 1859) \text{ cm}^{-1} \right]$$

$$k_H = 4,50 \times 10^{-2} h^{-1}$$

C-D  $\mu_D = 1,71$

$$\tilde{\nu}_D = \tilde{\nu}_H \frac{\sqrt{\mu_H}}{\sqrt{\mu_D}}$$

$$\tilde{\nu}_D = 2205 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{4,50 \times 10^{-2} h^{-1}}{k_D} = \exp \left[ \frac{0,720 \text{ cm K}}{310 \text{ K}} (3000 - 2205) \text{ cm}^{-1} \right]$$

$$k_D = 7,10 \times 10^{-3} h^{-1}$$

Resposta:  $7,10 \times 10^{-3} h^{-1}$

**Atribuição:**

Total: 20 pts – (A1 ou A2) + B1.

A1 - 15 pts: desenvolvimento correto dos cálculos;

A2 - 10 pts: desenvolvimento parcial e correto dos cálculos;

B1 - 5 pts: valor correto de  $k_D$ ;

**RESPOSTAS AOS RECURSOS  
ENCAMINHADOS**

**CORREÇÃO SERÁ FEITA  
CONSIDERANDO AS ALTERAÇÕES  
A SEGUIR APRESENTADAS:**

# Problema 1

1.1.1.

$$\log K_w(333,15K) = 948,876 - \frac{24746,26 K}{333,15K} - 405,8639 \log(333,15K/K) + 0,487961(333,15K/K) - 0,0002371(333,15K)^2/K^2$$
$$\log K_w = -13,0033$$
$$K_w = 9,99325 \times 10^{-14}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_w$$
$$\Delta G = -8,3145 \times 333,15 \times \ln 10 \times (-13,0033) = 82,93 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$
$$\Delta H = RT^2 \ln 10 \times \left( \frac{24746,26}{T^2} - \frac{405,8639}{T \times \ln 10} + 0,487961 - 2 \times 0,0002371 \times T \right)$$
$$\Delta H = 8,3145 \times 333,15^2 \times \ln 10 \times \left( \frac{24746,26}{333,15^2} - \frac{405,8639}{333,15 \times \ln 10} + 0,487961 - 2 \times 0,0002371 \times 333,15 \right)$$
$$\Delta H = 50,69 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$
$$\Delta S = \frac{-50,69 \times 10^3 - 82,93 \times 10^3}{333,15}$$
$$\Delta S = -96,77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G = 82,93 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta H = 50,69 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta S = -96,77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Os valores de  $\Delta G$  e  $\Delta H$  foram corrigidos. Conforme dito no gabarito, item terá pontuação pela metade se o raciocínio estiver correto, mas houver erro de cálculo. Além disso, resposta sem unidade acarretará a perda de 1 ponto.

Quem calculou  $\Delta H$  partindo do valor de  $\Delta G$  à temperatura de 298,15 K fez uso de aproximações que levam a um valor diferente de  $\Delta H$ . Nesse caso será considerado 2/3 do valor atribuído ao cálculo de  $\Delta H$  no item (2/3 de 15 pontos, que equivale a 10 pontos).

1.1.2. Conforme dito no gabarito, item terá pontuação pela metade se o raciocínio estiver correto, mas houver erro de cálculo.

1.3.2. Diferentemente do item 1.3.1. que pede a expressão para  $dx/dt$ , o item 1.3.2. pede o tempo de relaxação, não a expressão. No enunciado da questão fala-se que o aumento de temperatura é tipicamente de 3 K a 10 K, o que não acarreta mudanças significativas nas constantes de velocidade e de equilíbrio. Portanto, as constantes a 25 °C deveriam ter sido usadas, conforme foi trabalhado no

problema preparatório e durante o curso. O estudante que chegou à expressão, mas não calculou o tempo de relaxação fará jus a 60 % do valor do item.

# Problema 3

3.2.2

Aceitar também a resolução da questão por  $\text{pH}=\text{pK}_a$ , quando as concentrações do ácido e da base conjugada são iguais.

RESP: Será considerado

3.3.1

Considerar pontuação total para os estudantes que não explicitaram as porcentagens para cada aproximação.

RESP: Será considerado se for feito todo o cálculo do erro sem entretanto passar o resultado para porcentagem. Se não for calculado o erro não será possível considerar.

# Problema 4

## 4.2.

De fato a diferença entre a equação matemática (para a linha de redução) mostrada no recurso e aquela mostrada na chave de resposta ocorre apenas devido a uma aproximação na operação:

$-0,83 + 0,826 = -0,004$  que poderia ser realizada como  $-0,83 + 0,83 = 0$ , sendo o segundo termo aproximado para duas casas decimais. Deste modo, as duas respostas serão consideradas corretas, além de outras eventuais diferenças apenas por questões de aproximação.

# Problema 5

## Quanto as contestações 5.2.3 e 5.2.4:

As expressões sugeridas pelo contestador são claramente equivalentes àquelas já apresentadas no gabarito proposto. Sua utilização será pontuada de forma integral, desde que as quantidades solicitadas nas questões estejam calculadas de forma correta.

## Quanto à contestação 5.3.1:

Ao contrário do que sugere a contestação, o enunciado da questão não impõe a condição de neutralidade estequiométrica entre os cátions (isto é, aquela segundo a qual a soma das cargas positivas deveria ser +6). A substituição do cátion  $Ti^{4+}$  pelo cátion  $Fe^{2+}$  é sim possível desde que a carga negativa extra seja compensada por vacâncias de ânions  $O^{2-}$ . Esse tipo de defeito é comum em estruturas derivadas da perovskita e foi discutido durante o curso de aperfeiçoamento.

De fato, os estudantes parecem ter compreendido esse ponto já que a grande maioria deles fez uso de critérios geométricos e não estequiométricos para prever se a estrutura do novo composto seria ou não aquela da perovskita tradicional.

Ressalto que o solicitado pela questão é, de fato, a substituição de B por  $Fe^{2+}$ , e não de A, como sugere a contestação. O composto formado seria então  $CaFeO_3$  (com vacâncias em sítios de  $O^{2-}$ , e com Fe de carga 2+) e não  $FeTiO_3$  (que apresenta a estrutura da perovskita).

As referências citadas pelo contestador são irrelevantes para este problema pois analisam o composto  $CaFeO_3$  estequiométrico, ou seja aquele que apresenta íons  $Fe^{4+}$ , e não  $Fe^{2+}$  conforme solicitado nessa questão. Ainda sim,  $CaFeO_3$  estequiométrico também apresenta distorções em relação à estrutura da perovskita.

Por esses motivos acredito que a questão não apresenta os problemas relatados e portanto não deve ser anulada.

# Problema 6

6.1

Atribuir pontuação integral para os alunos que omitiram os orbitais  $e_g$  na configuração eletrônica, já que estes estão vazios.

O recorrente tem razão na argumentação apresentada. A pontuação integral será atribuída aos candidatos.

Atribuir pontuação integral para os alunos que expressaram a EECC em função de  $\Delta_o$ , ( resultado em  $Dq$  dividido por 10).

O recorrente tem razão na argumentação apresentada. A pontuação integral será atribuída aos candidatos que expressarem o valor da EECC em função de  $\Delta_0$  ou  $10 Dq$ .

6.3

Considerar a pontuação do diagrama para os alunos que desenharam o diagrama tetraédrico, mas preencheram com 8 elétrons.

No caso desse complexo, o candidato deve perceber que o centro metálico tem número de oxidação igual a zero, dessa forma, todos os elétrons de valência devem ser usados na representação do diagrama de energia. Dessa forma, o uso de apenas oito elétrons não é correto, uma vez que corresponderia à espécie  $Ni^{2+}$ . Por outro lado, o candidato que consegue identificar que o complexo deve apresentar geometria tetraédrica (em função da EECC = 0), terá valorização parcial da questão, mesmo apresentando o número de elétrons incorreto. Dessa forma, o candidato que apresentar o diagrama tetraédrico com oito elétrons receberá 40% da nota.

6.4

Considerar 50% da pontuação para os estudantes que colocaram apenas o diagrama de um complexo tetraédrico.

O complexo dessa questão tem geometria octaédrica, logo, o gabarito deve ser mantido.

6.5

A equação balanceada é:



Considerar a representação OAc como equivalente à  $\text{H}_3\text{CCOO}$ .

O requerente tem razão na argumentação apresentada. O gabarito deve ser modificado e a equação deve ser apresentada como balanceamento correto. O uso da abreviação OAc para a espécie acetato também será considerada correta.

# Problemas 7 e 8

## Questão 7

Na resolução não constam as pontuações que devem ser obtidas por acertos parciais. A Olimpíada Internacional de Química não penaliza respostas posteriores devido a um erro anterior, caso as novas respostas sejam análogas às corretas, apesar do erro (dupla penalidade).

7.1. Para as espécies B, D, E, F, considerar apenas as alterações reacionais realizadas, não levando em conta as porções erradas da molécula decorrente de passos anteriores, para se evitar a dupla penalização dos estudantes.

8.1. Para as espécies B, C, D, E, F, G, H, I e J, considerar apenas as alterações reacionais realizadas, não levando em conta as porções erradas da molécula decorrente de passos anteriores, para se evitar a dupla penalização dos estudantes.

Não é o caso para os dois problemas. Devido aos diversos intermediários existentes nas reações o erro de uma estrutura não implica que o estudante não possa acertar as demais.

8.1.

Foi colocado como resposta apenas a forma Piridona, pois esta é a única existente no presente caso. Quando pura, o composto existe totalmente (com base nos dados espectroscópicos) na forma PIRIDONA [1,2]. Entretanto, para fins de consideração da correção, foi considerada a outra forma tautomérica, uma vez que, embora não exista no presente caso, é uma possibilidade teórica e real para outras piridonas, em outras condições.

Acrescenta-se que nas outras respostas, outras possibilidades de reagentes também foram consideradas, além das listadas no Gabarito. Isso foi feito pois para se realizar determinada transformação química, existem muitos reagentes que realizam a mesma transformação com graus variados de eficiência.

1. DONOHOE, J.T.; JONES, C.; BARBOSA L.C.A. Total Synthesis of ( $\pm$ )-Streptonigrin: De Novo Construction of a Pentasubstituted Pyridine using Ring-Closing Metathesis. **J. Am. Chem. Soc.** v.133, p.16418 - 16421, 2011.
2. DONOHOE, T.J.; JONES, C.R.; KORNAHRENS, A.F.; BARBOSA, L.C.A.; WALPORT, L.J.; TATTON, M.R.; O'HAGAN, M.; RATHI, A.H.; BAKER, D.B. Total Synthesis of the Antitumor Antibiotic (+)-Streptonigrin: First- and Second-Generation Routes for de Novo Pyridine Formation Using Ring-Closing Metathesis. **J. Org. Chem.**, v. 78, p. 12338-12350, 2013.

# Problema 9

Observar no gabarito.