



EXAME TEÓRICO

38th International Chemistry Olympiad Gyeongsan - Coréia

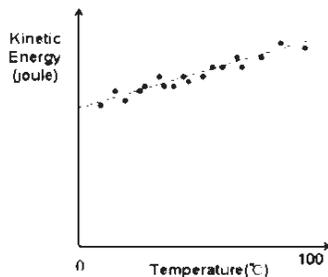
1. Número de Avogadro

5 pontos

Gotículas esféricas de água foram dispersas em argônio gasoso. A 27°C cada gotícula tem 1,0 micrômetro de diâmetro e colide com o argônio. Assuma que as colisões entre gotas não ocorrem. A velocidade média quadrática destas gotículas foi determinada e encontrou-se o valor 0,50 cm/s a 27°C. A densidade das gotas é 1.0 g/cm³.

1-1. Calcule a energia cinética média ($mv^2/2$) de uma gotícula a 27°C. O volume de uma esfera é dado $(4/3)r^3$ onde r é o raio.

Se a temperatura for modificada, o tamanho e a velocidade da gotícula também mudarão. A energia cinética média de uma gotícula entre 0°C e 100°C varia linearmente com a temperatura. Assuma que a variação também é linear abaixo de 0°C.



Em equilíbrio térmico, a energia cinética média é a mesma independentemente da massa das partículas (teorema da equipartição) calor específico do argônio gasoso (peso atômico, 40) a volume o constante é 0,54 Jg⁻¹K⁻¹.

1-2. Calcule o número de Avogadro sem usar a lei dos gases ideais ou a constante dos gases, constante de Boltzmann.

2. Detecção do Hidrogênio**5 pontos**

O hidrogênio está presente em todo o universo e vida é, em última instância, baseada no hidrogênio.

2-1. Há cerca de 10^{23} estrelas no Universo. Assumindo que são todas como o nosso sol (raio, 700000 km; densidade, $1,4 \text{ g/cm}^3$; $\frac{3}{4}$ de hidrogênio e $\frac{1}{4}$ de hélio em massa) estime o número de prótons estelares no Universo, com um algarismo significativo.

Nos anos 1920, Cecília Payne descobriu, por análise espectral das luz das estrelas, que o hidrogênio é o elemento mais abundante na maioria das estrelas.

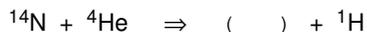
2-2. A energia eletrônica de um de átomo de hidrogênio é dada por $-C/n^2$ relativamente à energia nula para a separação infinita entre o elétron e o próton (n é o número quântico principal, e C é um constante). Para se detectar a transição $n=2 \rightarrow n=3$ (656.3 nm na série de Balmer), o elétron no estado fundamental do hidrogênio atômico precisa ser excitado primeiro para o estado $n = 2$. Calcule o comprimento de onda (em nm) da linha de absorção na luz estrela que corresponde a transição $n=1 \rightarrow n=2$.

2-3. De acordo com a lei de Wien, o comprimento de onda (λ) correspondente ao máximo de luz emitida por um corpo negro à temperatura T é dado por $\lambda T = 2,9 \times 10^{-3} \text{ m K}$. Calcule a temperatura da superfície da uma estrela cuja radiação de corpo negro tem um máximo de intensidade correspondente à excitação $n = 1 \rightarrow n = 2$ do hidrogênio.

O estado fundamental do hidrogênio está dividido em dois níveis hiperfinos devidos à interação entre os momentos magnéticos do próton e do elétron. Em 1951, Purcell descobriu uma linha espectral a 1420 Mhz devida à transição hiperfina do hidrogênio do espaço interestelar.

2-4. O hidrogênio no espaço interestelar não pode ser excitado electronicamente pela luz estelar. No entanto, a radiação cósmica de fundo, equivalente a 2,7 K, pode levar à transição hiperfina. Calcule a temperatura de um corpo negro cujo máximo de intensidade de radiação corresponde à transição de 1420 Mhz.

2-5. Wien gerou íons de hidrogênio pela descarga de hidrogênio gasoso rarefeito e determinou o valor de e/m (carga/massa), que se revelou ser mais elevado dentre os gases testados. Em 1919, Rutherford bombardeou nitrogênio com partículas alfa e observou a emissão de partículas carregadas positivamente que se revelaram ser o íon de hidrogênio observado por Wien. Rutherford chamou estas partículas de "prótons". Complete o espaço em branco.



3. Química Interestelar**5 pontos**

Pensa-se que a química interestelar primitiva tenha sido o prelúdio da vida na Terra. As moléculas podem ser formadas no espaço pelas reações heterogêneas na superfície dos grãos de pó interestelar, normalmente chamados grãos de gelo interestelar (GGI). Suponha que os átomos H e C reagem para formar CH na superfície dos GGI. O produto CH pode ou desorver da superfície ou continuar a reagir por migração com H adsorvido para formar CH₂, CH₃ etc.

Dependendo da energia dos "saltos", uma molécula pode sair da superfície permanentemente (desorver) ou retornar a uma nova posição na superfície (migração). As velocidades de desorção e salto de migração seguem a lei de Arrhenius, $k = A \exp(-E/RT)$, onde k é a constante de velocidade para a desorção ou salto de migração, A a frequência de salto, e energia de ativação para o respectivo evento.

3-1. A desorção de CH da superfície dos GGI segue uma cinética de primeira ordem. Calcule o tempo de residência médio para o CH na superfície do GGI a 20K. Assuma que $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ e $E_{des} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3-2. Considere o tempo mais curto que uma unidade CH leva para se mover da sua posição inicial para um lado oposto no GGI por saltos migratórios sucessivos. Assuma que a energia de ativação para a migração (E_{mig}) é 6 kJ mol^{-1} e que o GGI é uma esfera com raio de 0,1 μm . Cada salto migratório faz a molécula avançar 0,3 nm. Através de cálculo escolha a sua resposta dentre as alíneas (a) a (e) abaixo:

- a) $t \leq 1 \text{ dia}$ b) $10 \text{ dias} \leq t \leq 10^2 \text{ anos}$ c) $10^3 \text{ anos} \leq t \leq 10^6 \text{ anos}$
 d) $10^7 \text{ anos} \leq t \leq 10^{10} \text{ anos}$ (e) $t \geq 10^{11} \text{ anos}$

3-3. Considere a reação do CO com o H₂ para formar o H₂CO. A energia de ativação num catalisador metálico é 20 kJ mol^{-1} , e produz formaldeído a uma velocidade de 1 molécula/s por sítio a 300K. Calcule a velocidade da formação de formaldeído por sítio se a reação se der a 20K.

3-4. Abaixo, faça um círculo no parêntese que contém as letras das afirmações verdadeiras.

a) A maioria das espécies CH desorve da superfície de GGI antes de encontrar outros reagentes por migração na superfície.

b) O GGI pode ajudar na transformação de moléculas simples em moléculas mais complexas no espaço.

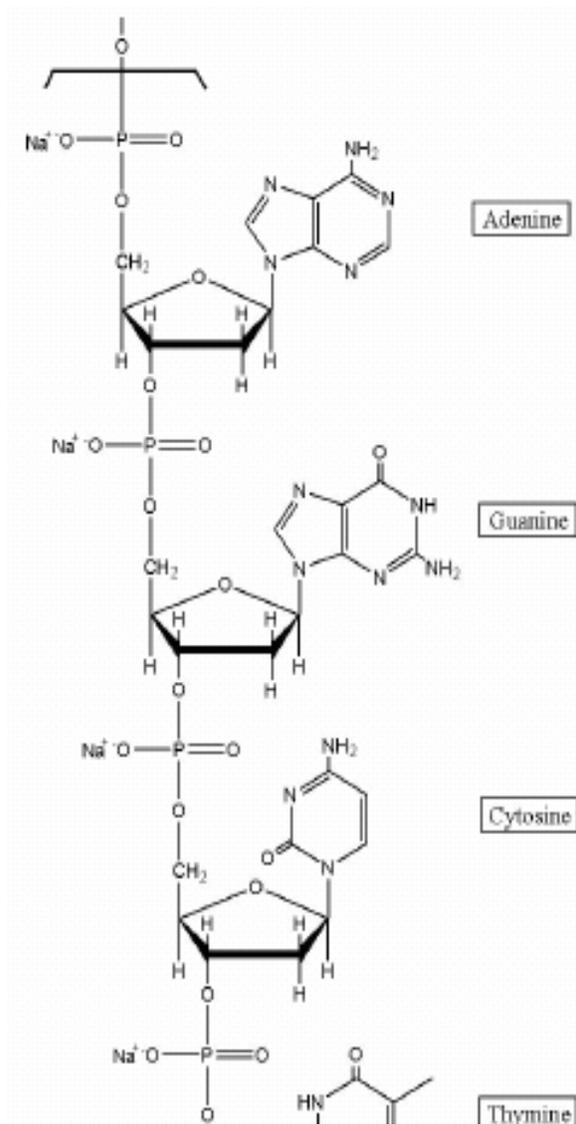
c) Para uma reação ocorrer a uma velocidade apreciável no GGI durante a idade do Universo (1×10^{10} anos), a barreira de energia da reação deve ser negligenciável ou ausente.

- (a) (b) (c) (a,b) (a,c) (b,c) (a,b,c)

4. Química do DNA

5 pontos

4-1. Em 1944 Oswald Avery isolou material genético e demonstrou, por análise elementar, que era um sal de sódio de um ácido desoxirribonucleico. A figura mostra um segmento do DNA, cuja massa molecular é 1323,72.



Assumindo que existem quantidades equimolares das quatro bases presentes no DNA, indique o número de átomos de H por átomos de P. Calcule, a porcentagem teórica em massa de H esperada numa análise elementar do DNA, apresente o resultado com 3 algarismos significativos.

4-2. Chargaff extraiu as bases separadamente e determinou as suas concentrações por medição da absorvância no UV. A lei de Lambert-Beer foi utilizada para determinar a concentração molar. Chargaff descobriu as seguintes relações molares para as bases que constituem o DNA:

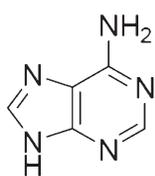
$$\begin{array}{ll} \text{adenina / guanina} = 1,43 & \text{timina / citosina} = 1,43 \\ \text{adenina / timina} = 1,02 & \text{guanina / citosina} = 1,02 \end{array}$$

A descoberta de Chargaff sugere que as bases devem existir, no DNA, aos pares. Watson and Crick escreveram, no seu artigo publicado na Nature em 1953: "Reparamos que o emparelhamento específico por nós postulado sugere de imediato um possível mecanismo para a cópia do material genético."

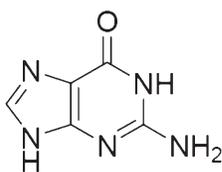
Desenhe estruturas dos pares de bases que podem ser encontrados no DNA. Indique as ligações por pontes de hidrogênio e não inclua as estruturas do açúcar e do grupo fosfato.

4-3. Podem ocorrer alterações (mutações) nestes pares de bases. Desenhe as estruturas de três pares de bases alternativos.

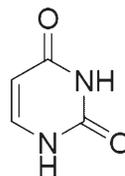
4-4. A possibilidade de se formarem as purinas e as pirimidinas na atmosfera terrestre primitiva a partir de HCN, NH₃ e H₂O foi demonstrada no laboratório. Indique o número mínimo de moléculas de HCN e H₂O necessárias para a formação dos seguintes compostos.



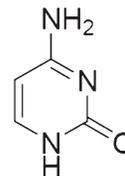
adenine



guanine



Uracil



cytosine

próximo do eletrodo torna-se básica. Escreva a semi-equação correspondente à redução da água.

6-2. A água pode também ser considerada como sendo obtida através da redução do oxigênio pelo hidrogênio. Onde, o oxigênio pode ser recuperado pela oxidação da água junto do eletrodo de Pt ligado ao polo positivo. Escreva a semi-reação balanceada correspondente à oxidação da água.

6-3. Quando se usar cobre nos dois eletrodos, a geração de gás ocorre em apenas um dos eletrodos, no início da eletrólise. Escreva a semi-reação que ocorre no eletrodo onde não é gerado o gás.

Outra espécie presente em solução que pode ser reduzida é o íon sódio. A redução deste íon a sódio metálico não ocorre em solução aquosa porque a água é reduzida em primeiro lugar. Contudo, como Humphery Davy descobriu em 1807, o sódio pode ser produzido por eletrólise, a partir do cloreto de sódio fundido.

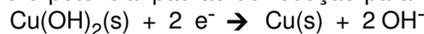
6-4. Tendo por base estas observações, ligue as semi-reações aos potenciais de redução padrão apresentados (em volts).

Redução do íon cobre (Cu^{2+})	. _____ .	+ 0,340
Redução do oxigênio	. .	- 2,710
Redução da água	. .	- 0,830
Redução do íon sódio (Na^+)	. .	0,000
Redução do hidrogênio	. .	+ 1,230

O potencial de eletrodo é afetado por outras reações que ocorram próximo do eletrodo. O potencial do eletrodo Cu^{2+}/Cu numa solução 0,100 M Cu^{2+} é alterado à medida que o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precipita. Apresente os resultados dos problemas seguintes com 3 algarismos significativos. A temperatura é de 25°C. Note que $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$ a 25°C.

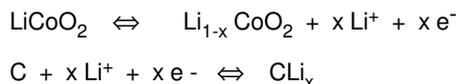
6-5. A precipitação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ começa a pH = 4,84. Determine o produto de solubilidade do $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

6-6. Calcule o potencial padrão de redução para a semi-reação



6-7. Calcule o potencial de eletrodo a pH = 1,00.

Óxido de lítio e cobalto e, em particular, carbono são, respectivamente, os ingredientes ativos para os eletrodos positivos e negativo, respectivamente, de uma bateria recarregável de lítio. Durante os ciclos de carga e recarga ocorrem as seguintes semi-reações reversíveis



A quantidade total de energia que a bateria pode armazenar é medida em mAH. Uma bateria com 1500 mAH pode fornecer energia a uma aparelhagem que necessita de 100 miliamps durante 15 horas.

6-8. A grafite por entre as suas camadas pode acomodar lítio intercalado. Assumindo que a razão estequiométrica máxima de carbono/lítio intercalado é 6:1, calcule a capacidade de carga teórica de 1,00g de grafite para intercalar lítio. Responda em mAH/g e com 3 algarismos significativos.

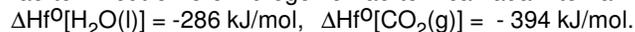
7. Economia a Hidrogênio

4 pontos

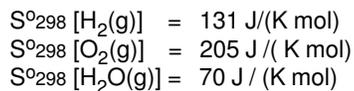
O hidrogênio tem maior densidade de energia por massa do que o carbono. Assim, historicamente tem havido uma tendência de mudança para combustíveis com maior teor de hidrogênio: carvão → Petróleo → gás natural → hidrogênio. O efetivo custo de produção e a segurança no armazenamento de hidrogênio são os dois maiores obstáculos para a inauguração de uma Economia a Hidrogênio.

7-1. Considere um cilindro que contém hidrogênio a 80 Mpa e 25°C. Usando a lei do gás ideal, estime a densidade do hidrogênio neste cilindro em kg/m³.

7-2. Calcule a razão entre o calor gerado quando o hidrogênio é queimado e o calor gerado quando o mesmo peso de carbono é queimado. A diferença se origina em grande parte do fato de que o mais abundante isótopo de hidrogênio não tem nêutron e o hidrogênio não tem camada interna.



7-3. Calcule o trabalho máximo teórico produzido pela combustão de 1kg de hidrogênio (a) a partir de um motor elétrico usando célula combustível e (b) a partir de uma máquina térmica trabalhando entre 25°C e 300°C. A eficiência (trabalho realizado/calor absorvido) de uma máquina térmica ideal trabalhando entre T fria e T quente é dada por $[1 - T \text{ fria} / T \text{ quente}]$



Se a célula combustível está trabalhando a 1W e diferença de potencial padrão, quando tempo o motor elétrico funcionará e a que corrente?

8. A Química dos óxidos de ferro**5 pontos**

O núcleo de ferro é o mais estável dentre todos os elementos e, conseqüentemente, o ferro se acumula no núcleo das massudas estrelas vermelhas gigantes onde acontece a síntese nuclear de muitos elementos essenciais para a vida (como C, N, O, P, S etc). Em conseqüência, dentre elementos pesados, o ferro é extremamente abundante no universo. O ferro é também abundante na Terra.

8-1. O desenvolvimento da tecnologia para reduzir óxido de ferro para ferro foi uma etapa fundamental na civilização humana. Reações chaves que ocorrem nos alto-fornos são mostradas abaixo.

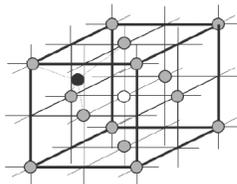


8-1.1 Indique o agente redutor em cada reação.

8-1.2 Ajuste a reação (3) e calcule a constante de equilíbrio da reação (3) em 1200°C. ($\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}) = -824,2 \text{ kJ/mol}$; $S^\circ(\text{J/mol/K})$: $\text{Fe(s)} = 27,28$; $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} = 87,40$; $\text{C(s)} = 5,74$, $\text{CO(g)} = 197,674$, $\text{CO}_2\text{(g)} = 213,74$)

8-2. Na fabricação da cerâmica celadon, Fe_2O_3 é parcialmente reduzido de carvão refratário para uma mistura de diferentes óxidos de Fe_3O_4 e FeO . A quantidade de diferentes óxidos parecer estar relacionada com a cor "mística" das cerâmicas celadon. Fe_3O_4 (magnetita) é ela própria uma mistura de óxidos que contém íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e pertence a um grupo de compostos com a fórmula geral de AB_2O_4 .

Os íons óxidos formam um arranjo cúbico de face centrada. A figura mostra que a disposição dos oxigênios (círculos cinzentos) e os sítios representados pelos cátions divalentes A e trivalentes B. O círculo escuro representa um sítio tetraedral e o círculo branco um sítio octaedral.



8-2.1 Quantos sítios octaédricos disponíveis para íons ferro existem em uma unidade AB_2O_4 ? Certos sítios estão compartilhados por suas unidades vizinhas.

AB_2O_4 pode adotar uma estrutura espinel normal ou espinel inversa. Na estrutura espinel normal, dois íons B ocupam duas das posições do sítio octaédrico e um íon A ocupa um dos sítios tetraédricos. Na estrutura espinel invertido, um dos dois íons B ocupam um sítio tetraédrico. O outro íon B e o outro íon A ocupam sítios octaédricos.

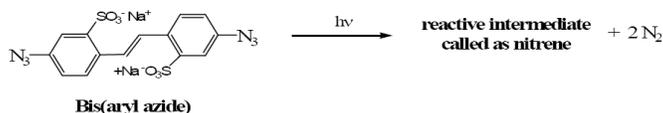
8-2.2 Qual a porcentagem de sítios tetraédricos disponíveis é ocupada por ambos íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} no Fe_3O_4 ?

8-2.3 Fe_3O_4 tem uma estrutura espinel invertida. Desenhe o diagrama do desdobramento do campo cristalino do Fe^{2+} e preencha com os elétrons. A energia de emparelhamento do elétrons é maior que no desdobramento do campo octaédrico.

9. Processo fotolitográficos em Semicondutores 5 pontos

Fotolitografia é um processo usado nos dispositivos de fabricação de semicondutores no qual transfere um esquema gravado em uma máscara fotográfica para uma base. Em um processo fotoligráfico típico, a luz UV é projetada através de uma máscara que define determinado circuito, para dentro de um *wafers* de silicone revestido com uma fina camada de fotoresiste.

9-1 Os mais recentes fotoresistes foram baseados na fotoquímica que gera um constituinte intermediário do bis (aril azida). A modelagem torna possível a reação de ligação cruzada dos nitrenos gerados a partir das azidas



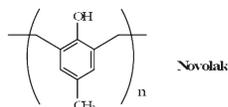
9-1.1 Desenhe duas possíveis estruturas de Lewis do CH_3-N_3 , o mais simples compostos que tem o mesmo grupo funcional ativo do bis (aril azida). Explícite as cargas formais.

9-1.2 Desenhe o diagrama de Lewis do nitreno que pode ser esperado do CH_3-N_3 .

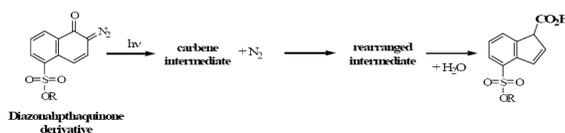
9-1.3 Desenhe as estruturas para os dois possíveis produtos, quando o nitreno do CH_3-N_3 reage com gás etileno (CH_2CH_2).

9-2 Fotoresistes formados de polímeros Novolak, utilizam ácidos para mu-

dar sua solubilidade. O componente ácido pode ser produzido fotoquimicamente a partir do diazonaphthaquinone (DQ). Na realidade, "Novolaks" vem sendo o representante fotoreteste "positivo" da moderna revolução microeletrônica.



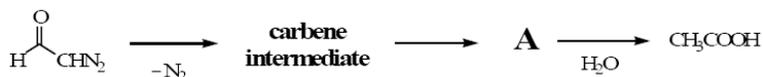
Quando irradiada, DQ submete-se a uma decomposição fotoquímica seguida por eventual rearranjo de ácido carboxílico.



9-2.1 Desenhe três estruturas de Lewis do diazoacetaldéido (veja abaixo), o mais simples composto que contém o mesmo grupo funcional ativo da DQ. Indique as cargas formais.

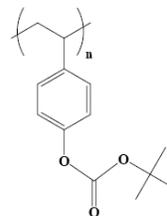


9-2.2 Desenhe o diagrama de Lewis do rearranjo intermediário, **A** (veja abaixo), gerado pelo diazoacetaldéido após perda de N_2 . **A** satisfaz a regra do octeto de Lewis e reage com água para formar ácido acético, CH_3CO_2H

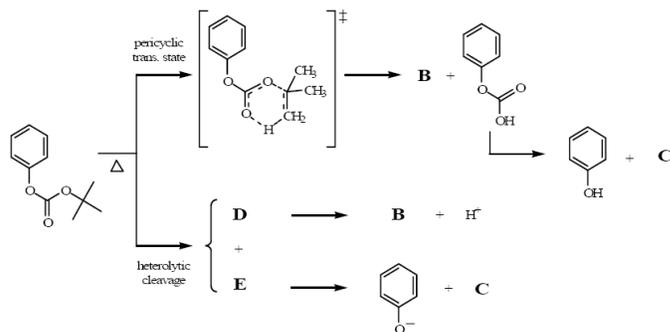


9-3 Fotosistemas avançados foram inventados em 1982 baseados em amplificação química. A mais popular amplificação química para tons positivos envolve a desproteção catalisada por ácido das resinas poly (phidroxiestireno) protegidas por vários grupos ácidos protetores tal como o t-butiloxicarbonil (t-BOC).

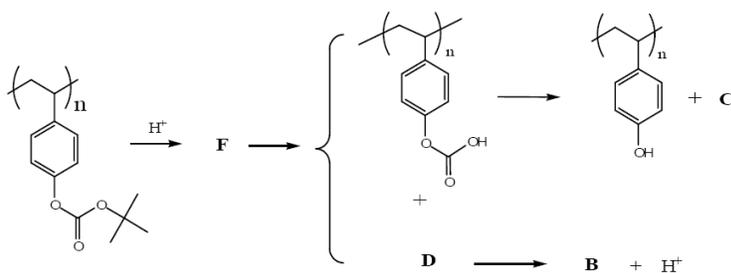
A decomposição térmica do próprio carbonato ester normalmente ocorre acima de 150°C.



9-3.1 Dois mecanismos plausíveis foram sugeridos para essa reação de decomposição que possui uma energia de ativação relativamente alta. Desenhe os intermediários e os produtos esperados para essa reação.



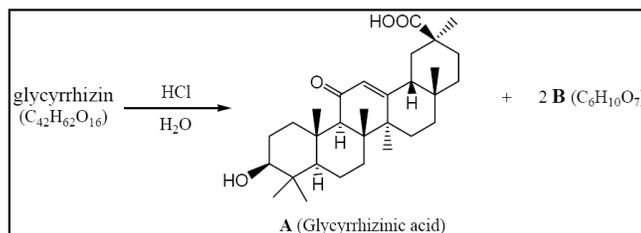
9-3.2. Na presença de uma quantidade (traços) de ácido, a temperatura da reação pode ser reduzida abaixo de 100°C. Desenhe o intermediário F esperado no processo de amplificação química baseada no uso do t-BOC.



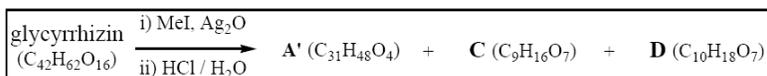
10. Produtos Naturais - Análise Estrutural

9 pontos

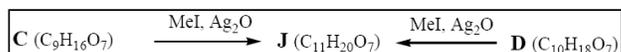
O flavor extraído das raízes de licorice é 50 - 150 vezes mais doce que o açúcar comum. O composto mais abundante e mais importante, responsável pela doçura e pelos efeitos medicinais da licorice, é a Glicirrizina ($C_{42}H_{62}O_{16}$). A Glicirrizina foi submetida à hidrólise ácida, o Ácido Glicirrizínico **A** ($C_{30}H_{46}O_4$) e **B** ($C_6H_{10}O_7$) foram obtidos numa razão molar de 1:2 (figura1):



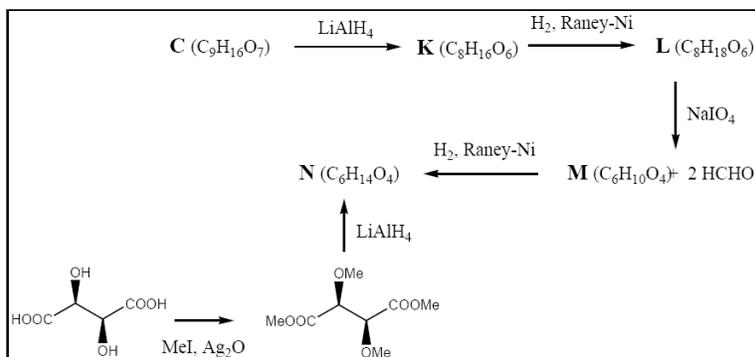
Quando a Glicirrizina foi metilada com iodeto de metila (MeI) em todas as posições possíveis, antes de ser hidrolizada, a hidrólise produziu **A** (Metil Glicirrizato), **C** e **D** (figura 2). **B**, **C** e **D** ocorrem com misturas de anômeros.



As metilações de **C** e de **D** com MeI produziram a mesma mistura isomérica de compostos, **J** (figura 3):



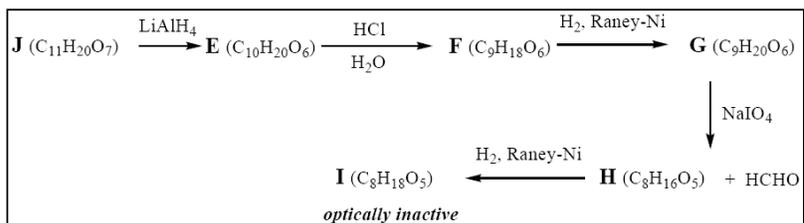
C foi reduzido com LiAlH_4 produzindo **K** e a reação de **K** produziu **L**. A clivagem oxidativa do diol vicinal de **L**, com NaIO_4 , produziu **M** e dois equivalentes de formaldeído. A redução de **M** produziu **N**. A estrutura e a estereoquímica de **N** foram confirmadas pela síntese de **N** a partir do ácido D-(-)-tartárico através de metilação seguida de redução (figura 4). Um espectro de $^1\text{H-RMN}$ de **L** mostrou dois distintos picos para grupos metilas. (Não há simetria em **L**)



10-1. Complete as estruturas de **L**, **M** e **N** na folha de respostas.

10-2. Quantas estruturas são possíveis para **C**? Complete as estruturas possíveis para **C**.

Para determinar a estrutura correta de **C**, a seguinte seqüência de reações foi realizada. **J** foi reduzido a **E**, e a hidrólise de **E** produziu **F**. A redução de **F** produziu **G**, e **G** foi oxidado com NaIO_4 produzindo **H** e um equivalente de formaldeído. **I** foi obtido a partir de **H** através de uma reação de redução. Dentre todos os compostos de **A** a **I**, somente **I** foi opticamente inativo (figura 5).



10-3. Complete as estruturas de **G** e **I**.

10-4. Qual, dentre as estruturas que você desenhou em 10-2, é a estrutura correta para **C**?

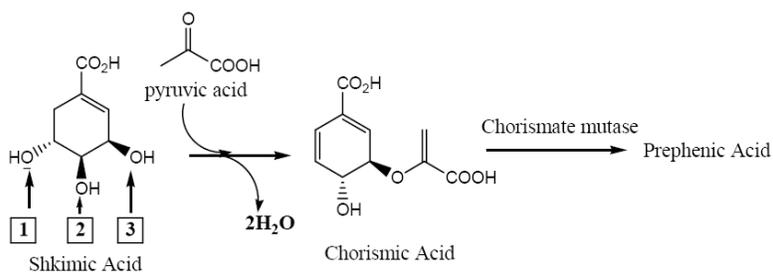
10-5. Complete as estruturas de **B**, **D** e **J**.

10-6. Complete a estrutura da Glicirrizina.

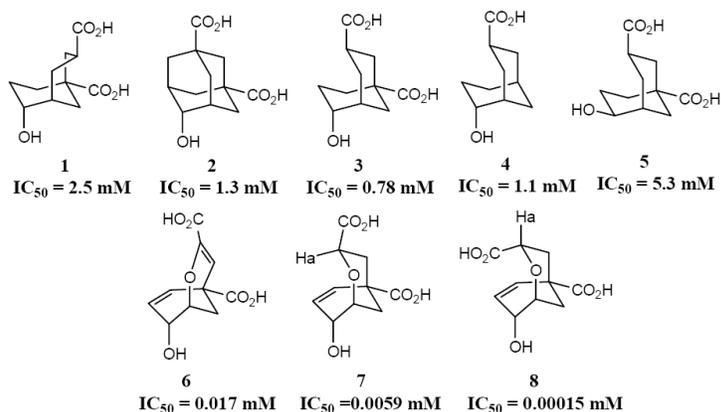
11. Reação Enzimática

7 pontos

A biossíntese do ácido shikímico é uma importante rota para a produção de amino ácido, alcalóides e compostos naturais heterocíclicos. A natureza converte ácido shikímico em ácido chorísmico através de uma seqüência de reações enzimáticas. Em seguida, a chorismato mutase catalisa a conversão de ácido chorísmico em ácido prefênico, no ponto de ramificação para a biossíntese de amino ácido aromáticos tais como tirosina e fenilalanina.



11-1. Durante a transformação do ácido shikímico em ácido chorísmico, ocorre uma desidratação. Assinale dentre as hidroxilas do ácido shikímico aquela que é perdida na desidratação acima.



11-3 Assinale todas as afirmativas corretas baseadas nas estruturas e valores de IC_{50} dos inibidores acima. Um aumento por um fator de 5 é considerado importante.

- A configuração do grupo hidroxila desempenha um importante papel no TS e no projeto do inibidor.
- As presenças de ambos os carboxilatos são importantes no TS e no projeto do inibidor.
- O estado de transição da reação contém dois anéis de seis membros, um com conformação cadeira e outro barco-torcido.
- 7 e 8 podem ser distinguidos com base no padrão de H a no espectro de $^1\text{H-RMN}$ de Ha.

11-4 Desenhe o estado de transição de transformação de ácido chorísmico em ácido prefênico baseada nas estruturas dos TSA e seus valores de IC_{50} .

11-5 Comparada com uma transformação térmica não-catalizada, a chorismato mutase acelera a conversão de ácido chorísmico em ácido prefênico em $1,0 \times 10^6$ vezes a 25°C , pelo abaixamento da energia de ativação da reação. Calcule o decréscimo na energia de ativação da chorismato mutase a 25°C .

Para a conversão térmica de ácido chorísmico em ácido prefênico, temos que $\Delta H^\ddagger_{\text{não-catal.}} = 86.900 \text{ J/mol}$. Em que temperatura a velocidade da conversão térmica *não-catalizada* será a mesma da conversão da *enzima-catalizada* a 25°C , considere que $E_a = H^\ddagger$.

“O contrário de uma verdade profunda é, às vezes, também uma verdade profunda”. (Niels Bohr)