



48^a Olimpíada
Internacional de
Química

Problemas Teóricos

28 de julho de 2016

Tbilisi, Geórgia

Instruções

- Comece o exame apenas quando o comando START for dado. Você tem 5 horas para trabalhar nos problemas.
- Use apenas a caneta e a calculadora fornecidas.
- O caderno de problemas tem 23 páginas, o caderno de respostas tem 27 páginas.
- Certifique-se de que o seu código está em todas as folhas de respostas.
- As questões são idênticas nos textos dos problemas e nas folhas de respostas.
- Todos os resultados devem ser escritos nas caixas apropriadas no caderno de respostas. Tudo aquilo escrito fora desses espaços não será corrigido. Use o verso das folhas de problemas se você precisar de rascunhos.
- Escreva os cálculos relevantes nas caixas apropriadas quando necessário. Se você fornecer apenas o resultado final para questões complicadas, você não receberá pontos.
- Levante a sua mão se você precisar ir ao banheiro.
- Quando tiver terminado o exame, coloque suas folhas de respostas dentro do envelope fornecido. Não lacre o envelope.
- Você pode ficar com o caderno de problemas.
- Você deve parar de escrever imediatamente quando o comando STOP for dado. Uma demora em cumprir essa regra pode levar ao cancelamento do seu exame.
- Não deixe o seu assento sem a permissão dos supervisores.
- A versão oficial em inglês desse exame está disponível mediante solicitação apenas para sanar dúvidas.

Constantes e Fórmulas

Constante de Avogadro:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Zero da Escala Celsius	273,15 K
Constante dos Gases:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ou $0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Constante de Faraday	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Equação dos Gases Ideais:	$pV = nRT$	Energia de Gibbs:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$		Produto Iônico da água a 298,15K:	$K_w = 10^{-14}$
Equação de Nernst:	$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log \frac{c_{ox}}{c_{red}}$ $\text{or } E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log Q$		
Lei de Lambert-Beer:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$		

Considere todos os gases como ideais ao longo desse exame.

Tabela Periódica com massas atômicas relativas

1																	18
1 H 1.008	2															2 He 4.003	
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -			

Problema 1

5% do total

Trifluoreto de nitrogênio é um composto surpreendentemente estável que foi preparado pela primeira vez por meio da eletrólise de uma mistura de fluoreto de amônio e fluoreto de hidrogênio.

- 1.1. Em qual eletrodo o trifluoreto de nitrogênio se forma? Escreva a semirreação balanceada para a formação do NF_3 .

É interessante notar que as correlatas fluoroamina (NH_2F) e difluoroamina (NHF_2) são materiais muito instáveis; a decomposição dessas substâncias pode ser inclusive explosiva. Isso é perigoso, pois essas substâncias são formadas na eletrólise como produtos secundários.

- 1.2. Qual dos compostos: NF_3 , NHF_2 ou NH_2F é esperado condensar a uma temperatura mais baixa?

Os comprimentos de ligação N-F nessas moléculas foram determinados como sendo 136, 140 e 142 pm. A mudança no comprimento de ligação pode ser explicado com um simples modelo de atração eletrostática, levando-se em conta as cargas parciais nos átomos.

- 1.3. Atribua os comprimentos de ligação N-F (136, 140, 142 pm) às moléculas.

Quando NHF_2 é borbulhado numa solução de KF em HF, um composto binário nitrogênio-flúor pode ser obtido como uma mistura de dois isômeros geométricos.

- 1.4. Escreva a equação química balanceada para a formação do composto binário nitrogênio-flúor.

O íon tetrafluoroamônio (NF_4^+) e seu sal correspondente podem ser formados a partir de NF_3 com flúor molecular na presença de um reagente apropriado.

- 1.5. Proponha um reagente adequado para a formação do NF_4^+ e escreva a equação química balanceada para a reação.

Íons NF_4^+ formam sais estáveis com diversos ânions. Eles são muito sensíveis à umidade, porque NF_4^+ hidrolisa formando NF_3 e O_2 . É interessante notar que o trifluoreto de nitrogênio sempre é formado de maneira quantitativa, enquanto a quantidade de oxigênio frequentemente é menor que a esperada, devido a reações paralelas.

- 1.6. Escreva a equação química balanceada para a hidrólise do NF_4^+ . Escreva uma equação química balanceada para uma possível reação paralela que possa diminuir a razão molar $\text{O}_2:\text{NF}_3$ teoricamente esperada.

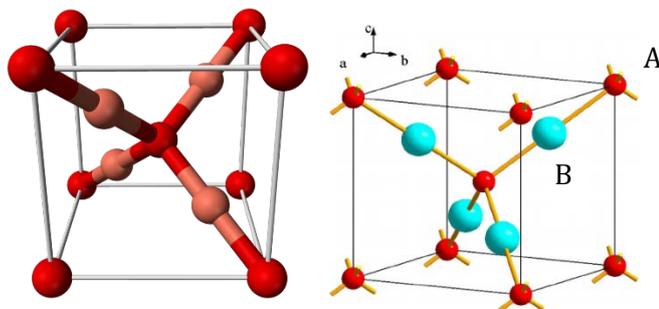
Sais de tetrafluoroamônio foram investigados para serem usados como combustíveis sólidos de foguete, porque NF_3 e F_2 são liberados a partir deles sob aquecimento. Um desses compostos apresenta um conteúdo de flúor de 65,6% m/m, de modo que todo o flúor é convertido em NF_3 e F_2 sob decomposição. Durante a decomposição, a quantidade em mols de F_2 formada é 2,5 vezes maior que a de NF_3 .

1.7. Determine a fórmula do sal em questão.

Problema 2

8% do total

Um dos primeiros materiais usados na eletrônica de estado sólido foi o óxido de cobre(I), de coloração vermelha. O interesse nesse composto foi renovado atualmente porque ele poderia ser um componente barato e não tóxico de células solares.



As duas figuras acima descrevem a célula unitária cúbica de um cristal de Cu_2O . O comprimento da aresta da estrutura é 427,0 pm.

- 2.1.1. Qual dos átomos (A ou B) é o cobre?
Assinale qual estrutura base (cúbica simples, cúbica de face centrada (fcc), cúbica de corpo centrado (bcc), diamante) é formada pelos átomos A e qual estrutura é formada pelos átomos B.
Qual o número de coordenação de cada átomo?
- 2.1.2. Calcule as menores distâncias para O-O, Cu-O e Cu-Cu nessa estrutura.
- 2.1.3. Qual é a densidade do óxido de cobre(I) puro?

Um defeito comum nesse cristal é a falta de alguns átomos de cobre, com a rede de átomos de oxigênio inalterada. A composição de uma amostra desse tipo de cristal foi estudada e se determinou que 0,2% de todos os átomos de cobre tinham número de oxidação +2.

- 2.2. Qual a porcentagem de sítios de cobre que está vazia na amostra de cristal? Qual é o valor de x na fórmula empírica Cu_{2-x}O do cristal?

O óxido de cobre(I) é insolúvel em água. É estável em ar seco, porém a umidade do ar catalisa uma transformação (reação 1).

Quando o óxido de cobre(I) é dissolvido em ácido sulfúrico diluído, forma-se uma solução azul com precipitado, sem a formação de gás (reação 2). Quando se utiliza ácido sulfúrico concentrado a quente, não resta nenhum precipitado, mas se forma um gás com cheiro (reação 3). O mesmo gás se forma quando o precipitado da reação 2 é dissolvido em ácido sulfúrico concentrado quente.

- 2.3. Escreva as equações químicas balanceadas para as reações (1-3).

Óxido de cobre (I) pode ser produzido de diferentes maneiras. O aquecimento de cobre na presença de ar é o método mais comum na síntese do semicondutor Cu_2O . Numa atmosfera de oxigênio puro, as três espécies contendo cobre ($\text{Cu}(\text{s})$, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ ou $\text{CuO}(\text{s})$) podem potencialmente se interconverter.

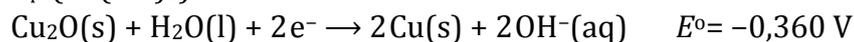
Suponha que os dados de $\Delta_f H^\circ$ e S° fornecidos a 10^5 Pa são independentes da temperatura:

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{s})$	0	65
$\text{O}_2(\text{g})$	0	244
$\text{CuO}(\text{s})$	-156	103
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	-170	180

2.4. Determine as faixas de temperatura, caso existam, de estabilidade termodinâmica do cobre e dos seus óxidos entre 500 K e 1500 K em uma atmosfera de oxigênio a 10^5 Pa.

Alguns dados importantes são fornecidos, a 298 K. Use essa temperatura nos cálculos a seguir:

$$K_{\text{ps}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-19}$$



Uma possibilidade para produzir Cu_2O é a oxidação anódica do cobre. A eletrólise de uma solução básica (por exemplo, NaOH) com ânodo de cobre e cátodo de platina pode levar a formação de óxido de cobre(I) no ânodo.

2.5. Escreva as semirreações para os processos nos eletrodos durante a produção anódica de Cu_2O , em solução de NaOH , com um cátodo de platina e um ânodo de cobre.

A redução eletrolítica de íons cobre(II) em solução é outra possibilidade.

2.6.1. Escreva a semirreação do processo catódico produzindo Cu_2O em meio ácido.

Vamos utilizar uma solução de Cu^{2+} $0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e realizar uma eletrólise com eletrodos de platina.

2.6.2. Qual é o pH máximo no qual a concentração de cobre(II) pode ser mantida a $0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$?

Se o pH é muito baixo, a redução a cobre metálico é preferível em relação à formação do óxido de cobre(I).

2.6.3. Qual é o pH mínimo no qual a produção catódica de Cu_2O em uma solução de Cu^{2+} $0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ é ainda possível?

Problema 3

9% do total

A deficiência de iodo recebe especial atenção na Geórgia, porque ela ocupa uma região na qual o iodo é escasso no solo e na água. A deficiência de iodo pode ser eficientemente prevenida, de forma barata, se o sal para consumo humano for suplementado com pequenas quantidades de iodo. Métodos de análise de teor de iodo no sal são, portanto, importantes. As regulamentações em vigor na Geórgia dizem que o sal iodado deve conter um teor de iodo entre 25-55 ppm de iodo (1 ppm = 1 mg de iodo / kg de sal).

Muitos sais são iodados pela adição de iodato de potássio (KIO_3). O teor de iodato pode ser determinado em amostras de sal usando a titulação iodométrica. Em um procedimento típico, 10,000 g de uma amostra de sal iodado são dissolvidos em 100 cm^3 de solução aquosa de HCl 1,0 mol/dm^3 , na qual 1,0 g de KI foi adicionado. A solução foi então titulada com uma solução aquosa de tiosulfato de sódio 0,00235 mol/dm^3 até o ponto final indicado pelo amido; isto requer 7,50 cm^3 do titulante.

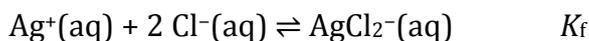
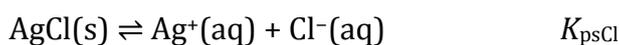
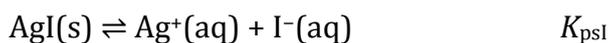
- 3.1.1. Escreva a equação iônica líquida balanceada para a reação quando o iodato reage com o excesso de iodeto em solução ácida.
- 3.1.2. Escreva a equação iônica líquida balanceada para a reação que ocorre durante a titulação com o tiosulfato.
- 3.1.3. Calcule o teor de iodo, em ppm, desta amostra de sal.

Um agente de iodação menos comum é o iodeto de potássio, o qual não pode ser medido facilmente com titulação iodométrica.

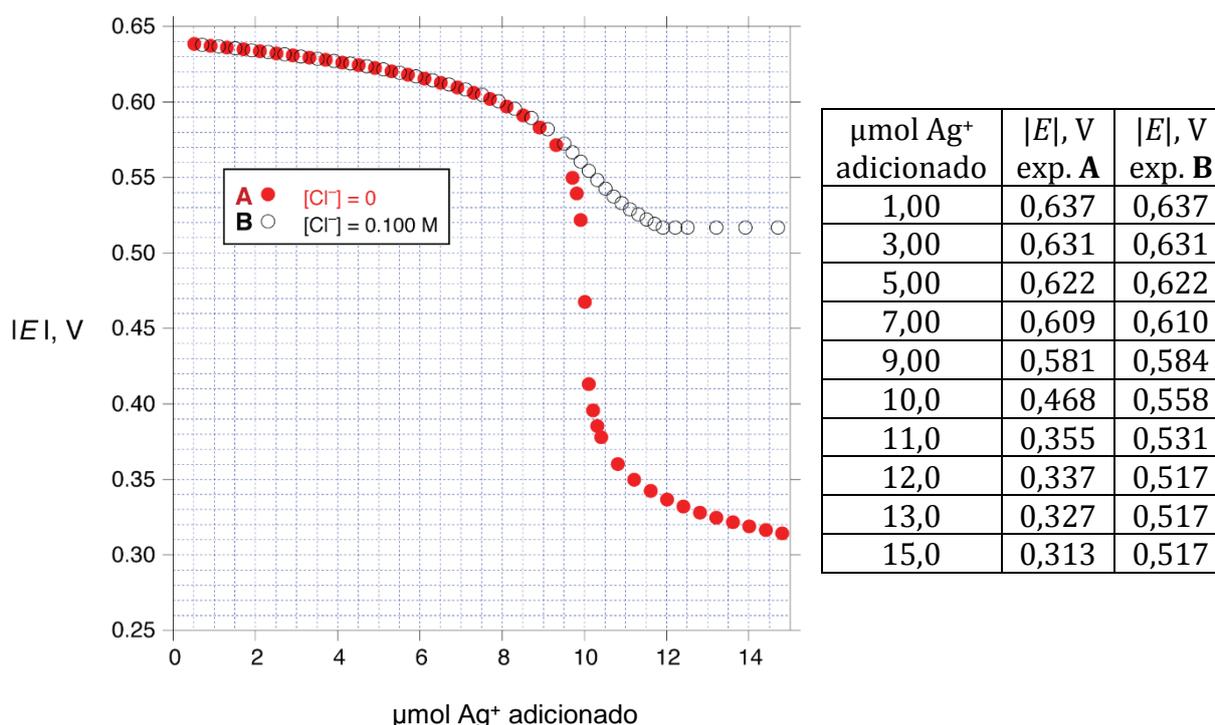
Um possível método para analisar iodeto na presença de cloreto é a titulação potenciométrica. Contudo, este método não é muito preciso na presença de uma grande quantidade de cloreto.

Neste método, um fio de prata é imerso na solução (contendo iodeto e cloreto) a ser analisada e íons prata são gradualmente adicionados à solução. O potencial do fio de prata é medido relativamente a um eletrodo de referência consistindo em um fio de prata em uma solução de AgNO_3 1,000 mol/dm^3 . Os potenciais medidos são negativos e os valores absolutos desses potenciais são registrados. A solução a ser analisada possui um volume de 1,000 dm^3 (o qual pode-se assumir que não muda a medida que os íons prata são adicionados), sendo a temperatura $T = 25,0$ $^\circ\text{C}$.

Os resultados deste experimento são governados por três equilíbrios: os produtos de solubilidade do AgI(s) [K_{psI}] e AgCl(s) [K_{psCl}] e a formação do $\text{AgCl}_2^-(\text{aq})$ [K_f]. (O iodeto também forma íons complexos com a prata, mas você pode desprezar isso nas baixas concentrações de iodeto presentes neste experimento).



Abaixo, são mostrados os resultados de dois experimentos que medem os potenciais observados em função do número de mol de íons prata adicionados. O experimento **A** (círculos escuros) foi realizado com 1,000 dm³ de solução contendo 1,00x10⁻⁵ mol/dm³ de iodeto e nenhum íon cloreto. O experimento **B** (círculos claros) foi feito usando 1,000 dm³ de uma solução contendo 1,00x10⁻⁵ mol/dm³ de iodeto e 1,00x10⁻¹ mol/dm³ de cloreto.



3.2.1. Selecione um ponto apropriado a partir dos experimentos e utilize-o para calcular o produto de solubilidade do AgI (K_{psI}).

3.2.2. Selecione um ponto apropriado a partir dos experimentos e utilize-o para calcular o produto de solubilidade do AgCl (K_{psCl}).

3.2.3. Selecione um ponto apropriado a partir dos experimentos e utilize-o para calcular K_f .

Você pode precisar usar os valores de K_{psI} e K_{psCl} para realizar este cálculo. Se você não conseguiu realizar os cálculos em **3.2.1** e **3.2.2**, você pode usar os valores arbitrários de $K_{\text{psI}} = 1,00 \times 10^{-15}$ e $K_{\text{psCl}} = 1,00 \times 10^{-9}$ sem penalidade.

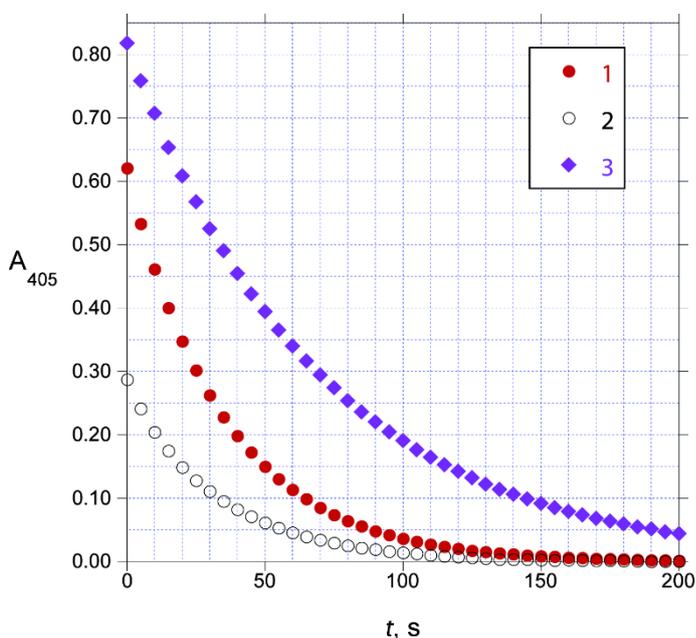
Um método analítico que é mais prático, uma vez que não é sensível à presença de cloreto, utiliza a reação de Sandell-Kolthoff. Esta é a reação do íon cério(IV) com H_3AsO_3 para produzir Ce(III) em solução ácida, que é fortemente catalisada pelo íon iodeto.

3.3.1. Escreva as equações iônicas líquidas balanceadas para a reação do cério(IV) com H_3AsO_3 em solução ácida, bem como as reações do cério(IV) com uma espécie contendo o elemento iodo e do H_3AsO_3 com uma espécie contendo o elemento iodo, que explicariam razoavelmente a catálise da primeira reação pelo iodeto.

A reação de Ce(IV) com H_3AsO_3 pode ser monitorada por medidas de absorvância em 405 nm, pois o Ce(IV) é laranja e absorve, de forma significativa, em 405 nm, enquanto os outros reagentes e produtos são incolores e não absorvem apreciavelmente. Três ensaios foram realizados, todos em $0,50 \text{ mol/dm}^3$ de H_2SO_4 a $25,0^\circ\text{C}$ usando as seguintes concentrações iniciais:

Ensaio	$[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0$, mol dm^{-3}	$[\text{Ce(IV)}]_0$, mol dm^{-3}	$[\text{I}^-]_0$, mol dm^{-3}
1	0,01250	0,00120	$1,43 \cdot 10^{-6}$
2	0,00625	0,00060	$1,43 \cdot 10^{-6}$
3	0,01250	0,00120	$7,16 \cdot 10^{-7}$

Um analista iniciou as reações pela mistura dos reagentes em uma cubeta. Após uma espera curta e variável em cada experimento, medidas de absorvância foram iniciadas, com a primeira medida sendo considerada como $t=0$ s. Os dados obtidos são mostrados abaixo:



t , s	A_{405} Ensaio 1	A_{405} Ensaio 2	A_{405} Ensaio 3
0	0,621	0,287	0,818
20	0,348	0,149	0,608
40	0,198	0,083	0,455
60	0,113	0,046	0,340
80	0,064	0,025	0,254
100	0,037	0,014	0,191

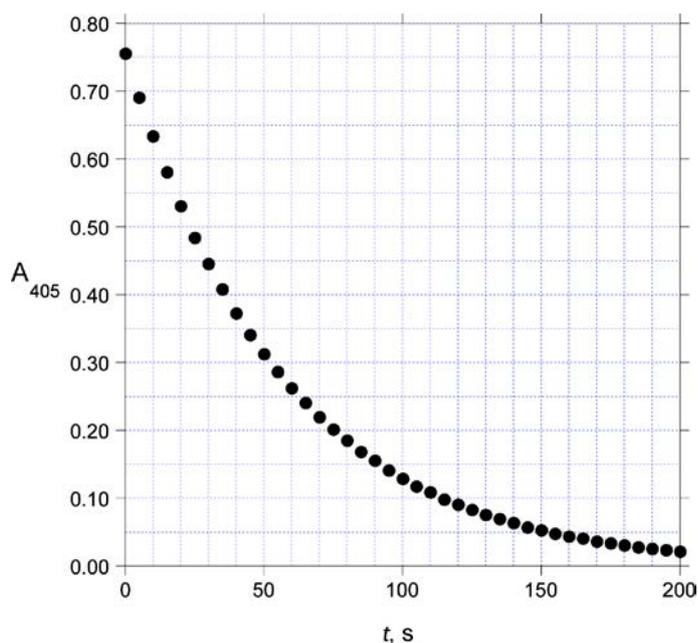
Nestas condições ($0,5 \text{ mol/dm}^3$ de H_2SO_4 e $25,0^\circ\text{C}$), a lei de velocidade para a reação pode ser escrita como

$$\text{Velocidade} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{Ce(IV)}]^n[\text{I}^-]^p$$

na qual m , n , e p são números inteiros.

3.3.2. Determine os valores de m , n , e p e calcule o valor de k (não se esqueça de especificar suas unidades).

Uma amostra de 1,000 g de sal iodado é dissolvida em água para produzir 10,00 cm³ de solução. Uma alíquota de 0,0500 cm³ desta solução é adicionada a uma mistura formada por 1,000 cm³ de H₃AsO₃ 0,025 mol/dm³ em H₂SO₄ 0,5 mol/dm³, e 0,800 cm³ de H₂SO₄ 0,5 mol/dm³. A esta mistura é adicionado 0,200 cm³ de Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ 0,0120 mol/dm³ em H₂SO₄ 0,5 mol/dm³, sendo a absorbância em 405 nm medida como uma função do tempo a 25,0 °C:



t , s	A_{405}
0	0,756
20	0,531
40	0,373
60	0,262
80	0,185
100	0,129

3.3.3. Calcule o teor de iodo, em ppm, desta amostra de sal.

Problema 4

8% do total

Aplicação de estudos cinéticos no tratamento da água

Resíduos industriais são uma das principais causas de poluição da água e estudos cinéticos estão sendo feitos em laboratório para o desenvolvimento de tratamento de efluentes. O 1,4-dioxano, mais comumente conhecido como dioxano ($C_4H_8O_2$), um solvente industrial e um subproduto, é um contaminante importante da água. Ele pode ser oxidado para uma forma não perigosa usando agentes oxidantes como o peroxodissulfato, o ozônio ou o peróxido de hidrogênio.

Os dados obtidos no estudo cinético da oxidação do dioxano com peroxodissulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) como oxidante e $AgNO_3$ como catalisador em $T = 303,15\text{ K}$ são fornecidos abaixo. A reação foi monitorada pela estimativa do peroxodissulfato que não reagiu. A concentração do $AgNO_3$ usado neste estudo foi de $1,00 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

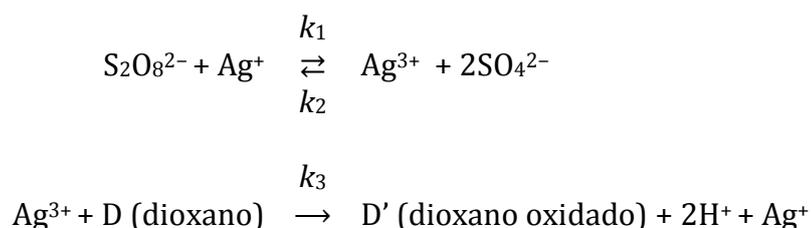
Experimento	Dioxano $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$K_2S_2O_8$ $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Velocidade inicial $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$
1	0,0100	2,50	$1,661 \cdot 10^{-2}$
2	0,0100	5,10	$3,380 \cdot 10^{-2}$
3	0,00500	13,8	$9,200 \cdot 10^{-2}$
4	0,0110	13,8	$9,201 \cdot 10^{-2}$

Em muitos países, o nível máximo aceito de dioxano na água potável é especificado como $0,35\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$.

Uma amostra de água contém uma concentração inicial de dioxano de $40,00\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$. Assuma que 1 mol de dioxano requer 1 mol de peroxodissulfato para a oxidação. A concentração do $AgNO_3$ usado neste estudo foi de $1,00 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

4.1.1. Calcule o tempo, em minutos, que o processo de oxidação deve continuar para se alcançar o nível aceito de dioxano a $303,15\text{ K}$, se a concentração inicial do $K_2S_2O_8$ é de $5,0 \cdot 10^{-6}\text{ mol dm}^{-3}$. Assuma que a lei de velocidade a partir dos dados acima é válida nestas condições.

Vários mecanismos foram propostos para a oxidação do dioxano com o peroxodissulfato. Misra e Ghosh (1963) propuseram o seguinte mecanismo:



4.1.2. Assumindo que $Ag(III)$ se encontra em estado estacionário, deduz a lei de velocidade para a oxidação do dioxano.

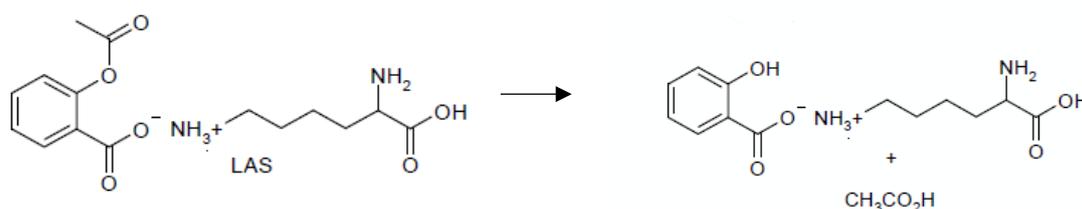
4.1.3. Qual(is) das seguintes afirmativas é(são) correta(s)?

- A) A lei de velocidade baseada no mecanismo dado em 4.1.2, em concentrações muito altas de dioxano, é consistente com os dados experimentais em 4.1.1.
 B) A lei de velocidade baseada no mecanismo dado em 4.1.2, em concentrações muito baixas de dioxano, é consistente com os dados experimentais em 4.1.1.
 C) As unidades da constante de velocidade observada são $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ em concentrações muito altas de dioxano.
 D) As unidades da constante de velocidade observada são $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ em concentrações muito baixas de dioxano.

Degradação de produtos farmacêuticos – uma abordagem cinética

Estudos cinéticos são importantes na decisão da validade do produto farmacêutico. Diversas reações químicas podem afetar a validade do produto farmacêutico e as velocidades destas reações dependem de condições como o pH, a temperatura e a umidade.

Acetilsalicilato de Lisina (LAS) é prescrito como analgésico e anti-inflamatório com o nome comercial de Aspegic. LAS forma o salicilato de lisina e o ácido acético ao sofrer hidrólise.



A hidrólise do LAS pode ser conduzida via três diferentes caminhos (a) catálise ácida, (b) reação não catalisada e (c) catálise básica.

Se $[\text{LAS}]$ significa a concentração de LAS no tempo “t”, a velocidade global da reação de hidrólise pode ser escrita como

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_H[\text{LAS}][\text{H}^+] + k_0[\text{LAS}] + k_{\text{OH}}[\text{LAS}][\text{OH}^-]$$

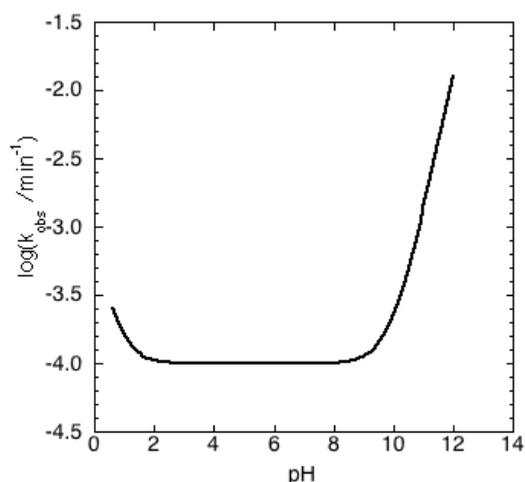
na qual k_H , k_0 e k_{OH} são as constantes de velocidade das reações de hidrólise catalisada por ácido, não catalisada e catalisada por base, respectivamente. A constante de velocidade observada é obtida a partir da expressão:

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{LAS}]$$

4.2.1. Escreva uma expressão para k_{obs} em função de k_H , k_0 , k_{OH} e $[\text{H}^+]$.

A hidrólise do LAS foi conduzida a 298,15 K em vários valores de pH (0,50 a 13,0). Uma concentração inicial muito baixa do LAS garante que o pH não varia durante o decorrer da reação.

O gráfico abaixo mostra a influência do pH na hidrólise do LAS



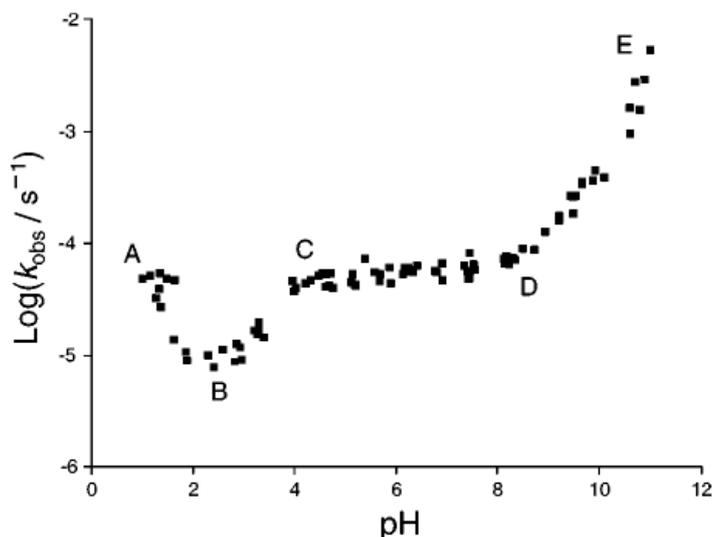
4.2.2. Qual(is) das seguintes afirmativas é(são) correta(s)?

- A) $k_{\text{obs}} \cong k_0$ em pH = 12
- B) $k_{\text{obs}} \cong k_0$ em pH = 5,0
- C) A velocidade da reação aumenta quando o pH é mudado de 0,50 para 1,0.
- D) A velocidade da reação aumenta quando o pH é mudado de 10 para 12.

4.2.3. Usando o gráfico acima e os dados fornecidos abaixo, calcule k_H , k_0 e k_{OH} . Não se esqueça de especificar as unidades.

pH	1,300	5,300	12,180
log ($k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$)	-3,886	-4,000	-1,726

Ácido acetilsalicílico, mais comumente conhecido como aspirina, é um medicamento comumente usado para reduzir a febre, a dor e a inflamação. Assim como o LAS, a hidrólise da aspirina pode também assumir diferentes caminhos dependendo do pH. O perfil de velocidade em função do pH da hidrólise a **333,15 K** é dado a seguir:



As seguintes equações representam reações possíveis para a hidrólise da aspirina. Dependendo do pH, uma ou mais destas reações irão predominar.

- I. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}^+$
- II. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- III. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$
- IV. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- V. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$
- VI. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^-$

4.3.1. Usando o diagrama de perfil de velocidade em função de pH e as reações dadas acima, indique qual(is) das seguintes afirmativas é(são) correta(s). (pKa da aspirina = 3,57 na temperatura $T = 333,15 \text{ K}$)

- a) na região C-D, a reação IV é predominante
- b) na região C-D, a reação V é predominante
- c) na região D-E, a reação VI é predominante
- d) na região A-B, a reação II é predominante

Um outro gráfico de k_{obs} versus pH para a hidrólise da aspirina foi conclusivo ao mostrar um mínimo em um pH específico. A **290,15 K** as seguintes constantes de velocidade para as reações I, II e III foram determinadas:

k_{H} (reação I)	k_0 (reação II)	k_{OH} (reação III)
$1,99 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$	$2,29 \cdot 10^{-4} \text{ dia}^{-1}$	$3,18 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$

O produto iônico da água a 290,15 K pode ser assumido como sendo $1,0 \cdot 10^{-14}$.

4.3.2. Assumindo que ocorrem apenas as reações I, II e III, calcule o valor do pH no mínimo de k_{obs} .

Problema 5

8% do total

Há 5500 anos, no Egito antigo, o povo aprendeu, pela primeira vez, como sintetizar um pigmento azul. Agora, conhecemos este pigmento como Azul do Egito. Cerca de 2000 anos depois, na China antiga, outro pigmento foi amplamente utilizado, que agora é conhecido como azul da China. Os dois pigmentos são semelhantes em estrutura, mas tem diferentes composições elementares.

O antigo método de preparação destes pigmentos pode ser facilmente reproduzido num laboratório moderno.

Ao considerar quantidades, assuma que os compostos são puros e produzidos quantitativamente.

Para fazer o **Azul do Egito**, deve-se aquecer 10,0 g do mineral **A** com 21,7 g de SiO_2 e 9,05 g do mineral **B** a 800-900 °C durante um tempo prolongado. 16,7 dm³ de uma mistura de dois produtos gasosos é liberada (o volume é medido a 850 °C e à pressão atmosférica, $1,013 \cdot 10^5$ Pa (1,013 bar)). Como resultado, 34,0 g do pigmento foram obtidos. Nenhum outro produto é formado. Após o resfriamento da mistura gasosa, um dos componentes da mistura condensa. A medida que o gás restante é resfriado até 0°C, o volume gasoso reduz-se para 3,04 dm³.

5.1.1. Encontre a massa da mistura gasosa formada pelo aquecimento de **A** com **B** e SiO_2 .

5.1.2. Determine a composição quantitativa da mistura gasosa.

Quando 10,0 g do mineral **A** é aquecido com 21,7 g de SiO_2 na ausência de **B**, formam-se 8,34 dm³ de produtos gasosos (medidos a 850 °C e $1,013 \cdot 10^5$ Pa = 1,013 bar). O mineral **A** contém apenas um metal.

5.1.3. Calcule a massa molar e determine a fórmula do mineral **B**. Dica: É um sólido iônico insolúvel em água, não contendo água de cristalização.

Para obter 42,8 g do **Azul da China**, deve-se utilizar 17,8 g do mineral **C**, em vez do mineral **B**, (mantendo-se as mesmas quantidades do mineral **A** e do SiO_2 usadas para formar o Azul do Egito), e executar a reação a temperaturas mais elevadas. Além do pigmento, os mesmos produtos gasosos, nas mesmas quantidades, são formados como na preparação do Azul do Egito.

5.1.4. Determine a fórmula do mineral **C**.

5.1.5. Determine as fórmulas do Azul do Egito e do Azul da China.

5.1.6. Determine a fórmula do mineral **A**.

A análise elementar de algumas amostras do Azul da China mostrou traços de enxofre. Isto leva à conclusão de que as mesmas foram sintetizadas a partir de um outro mineral conhecido ao invés do mineral **C**.

5.2.1. Sugira a fórmula do mineral usado no lugar do mineral **C**.

5.2.2. É possível a temperatura de síntese do Azul da China ser diminuída, se este mineral for usado ao invés do mineral **C**?

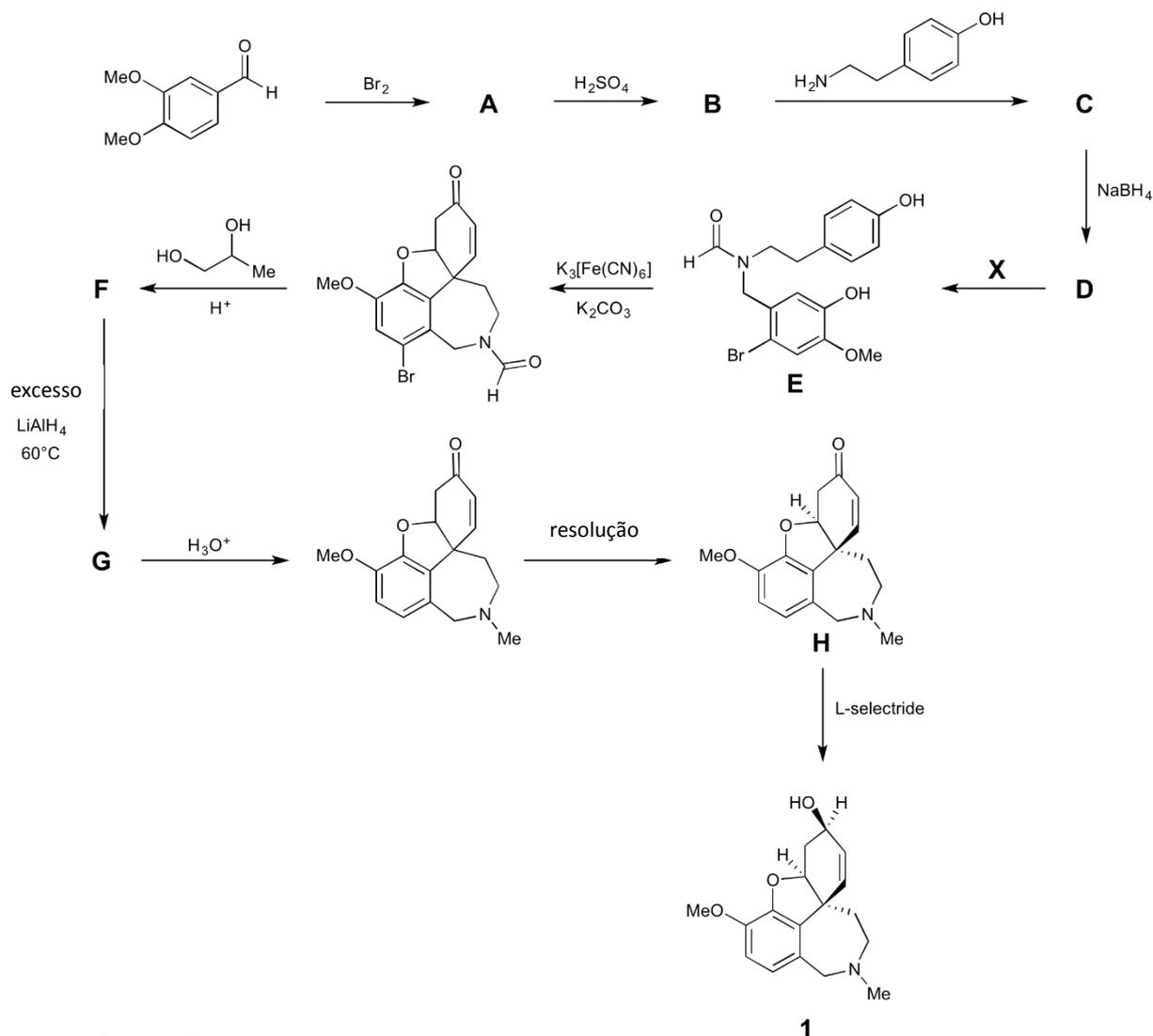
Se durante a síntese do Azul da China, tomamos uma quantidade de sílica menor que no processo acima, obteremos um pigmento púrpura: Violeta da China. Esse foi utilizado, em particular, para colorir os famosos soldados do Exército de Terracota.

5.3. Escreva a fórmula do composto binário que pode, nas condições requeridas para formar o Violeta da China, ser o responsável pela mudança de cor.

Problema 6

7% do total

Embora não exista atualmente a cura da doença de Alzheimer, existem medicações disponíveis para controlar essa doença neurodegenerativa. Entre elas estão os inibidores da acetilcolinesterase, dos quais, a galantamina **1** é um exemplo. Esta molécula pode ser isolada da *Caucasian snowdrop*, uma planta nativa da Geórgia; no entanto, a grande quantidade, necessária para a terapia, requer uma via sintética. Abaixo é mostrada a rota utilizada para preparar galantamina industrialmente.



Notas sobre a síntese:

- ^1H RMN de **A** indica a presença de 2 prótons aromáticos num arranjo *para*.
- **C** é lábil em condições aquosas. Dessa forma, ele não é isolado, e sim, convertido imediatamente, com NaBH_4 , em **D**.

6.1.1 Sugira estruturas para os compostos **A, B, C, D, F** e **G**. Nenhuma das reações, exceto a última, a transformação com L-selectride, é estereosseletiva. Assim, não é necessário indicar a estereoquímica em suas respostas.

6.1.2. Dê a fórmula para o possível reagente **X**, usado para converter **D** em **E**.

A rotação óptica do material obtido por resolução foi de $-400^{\circ} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que, a do composto enantiomericamente puro é $-415^{\circ} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$, quando medido sob as mesmas condições. Você pode considerar que a única impureza óptica é o outro enantiômero.

Uma maneira de descrever a pureza óptica é o excesso enantiomérico (*ee*), que é definido como a diferença nas percentagens dos enantiômeros em uma mistura. Por exemplo, em uma mistura de 70% *R* e 30% *S*, o *ee* é de 40%.

6.2.1. Qual é o excesso enantiomérico (*ee*) do composto resolvido, preparado pela rota industrial?

L-selectride é um reagente comercial que produz a reação final estereosseletivamente.

6.2.2. Identifique os estereocentros marcados (α, β, γ) em (-)-**1**, como *R* ou *S*.

6.2.3. Dê a fórmula para um reagente que produz a mesma reação que o L-selectride, convertendo **H** em **1**. Você não precisa se preocupar com a estereosseletividade.

Uma rota alternativa para a galantamina ocorre com o anel sete membros sendo o último a ser formado.

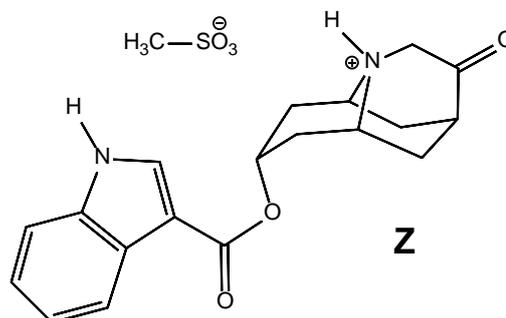
6.3.1. Dê a fórmula do composto **Y**, usado para realizar a primeira etapa dessa rota.

6.3.2. Sugira estruturas para os compostos **J** e **K**.

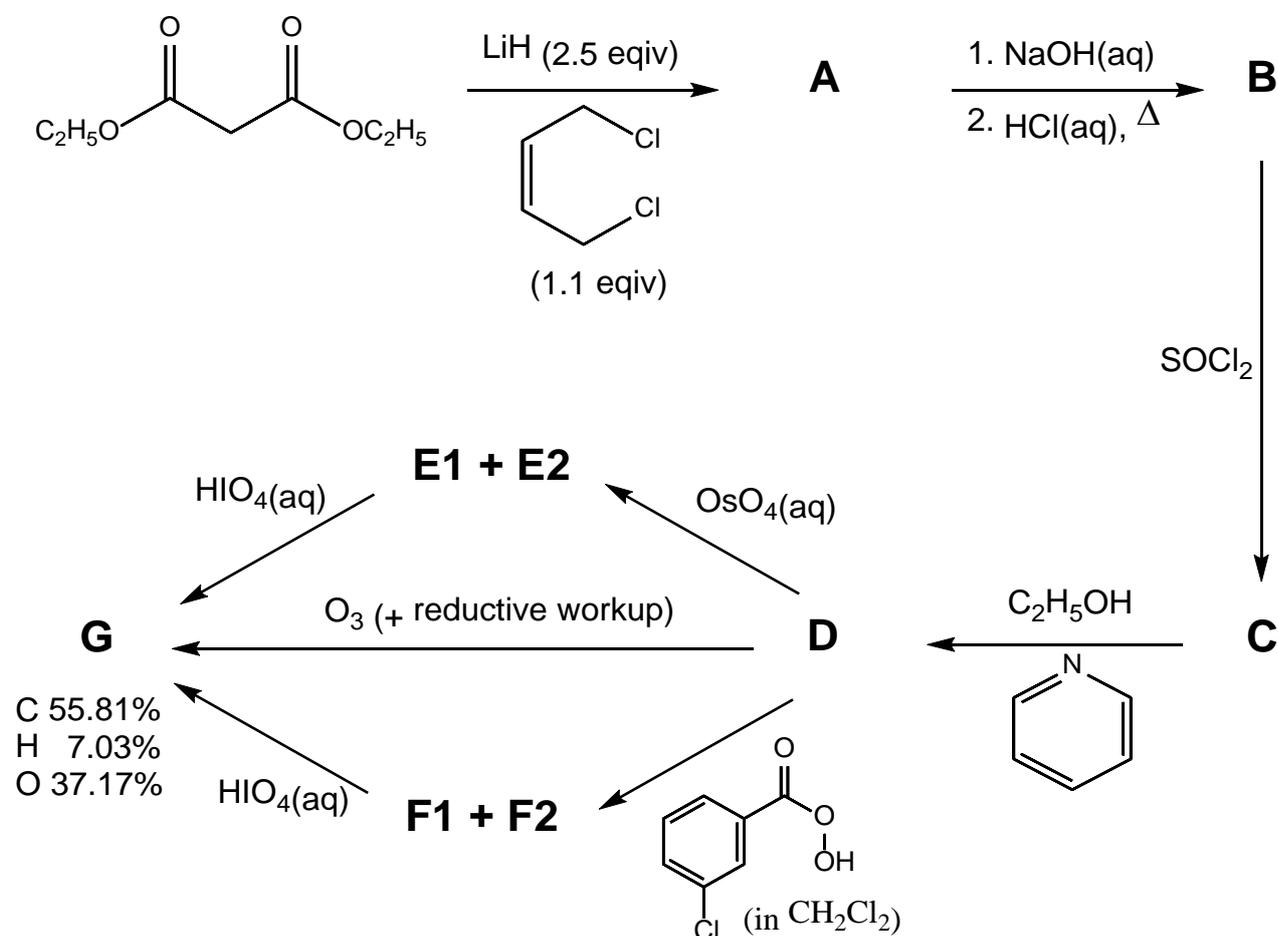
Problema 7

8% do total

Esta questão trata da síntese do *mesilato de dolasetron*, **Z** (mostrado à direita), um medicamento comercializado sob o nome comercial de *Anzemet* e usado para tratar a náusea pós-operatória e vômitos.



A síntese começa como mostrado abaixo.



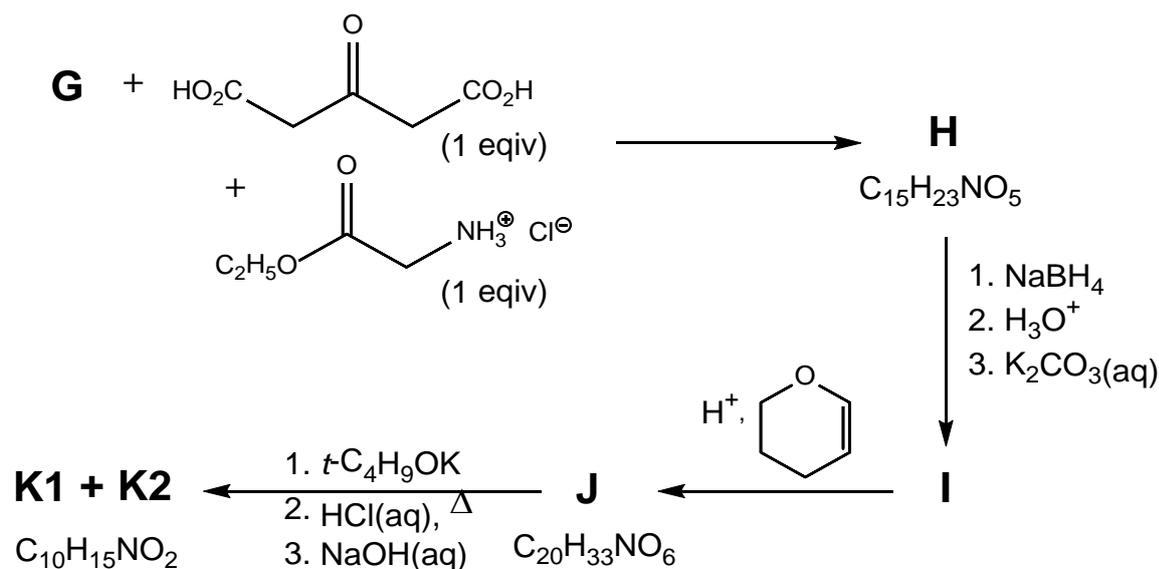
Primeiro é preparado o composto cíclico **A**, que contém somente C, H e O.

O composto **G** é aquiral e pode ser preparado diretamente a partir de **D**, utilizando ozônio sob condições redutoras, ou via os estereoisômeros **E1** e **E2** usando OsO_4 , ou via os estereoisômeros **F1** e **F2**, utilizando os perácidos mostrados.

7.1. Determine a fórmula empírica de **G**, a partir das porcentagens em massa dadas.

7.2. Dê as estruturas de **A**, **B**, **C**, **D**, **E1**, **E2**, **F1**, **F2** e **G**.

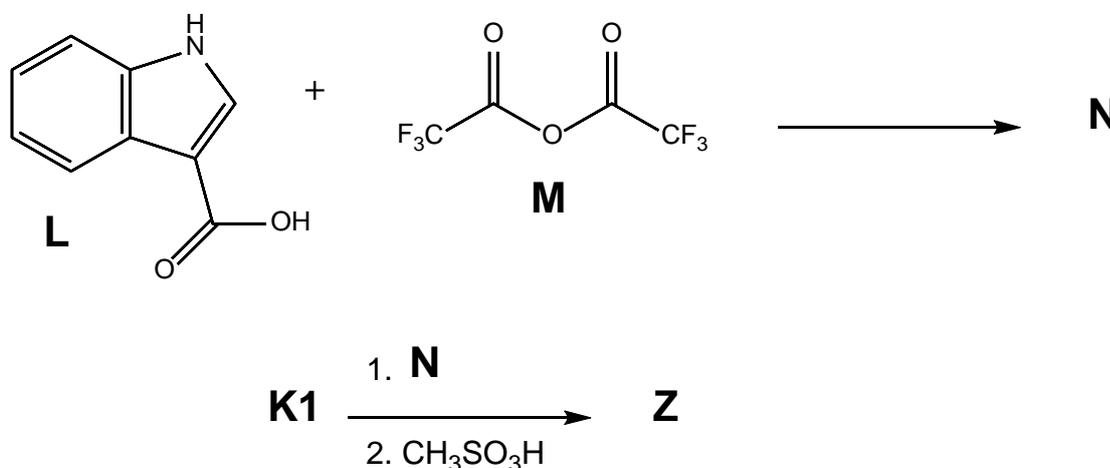
O composto **G** é usado na fase seguinte da síntese, sob condições tampão, para a formar **H** (como uma mistura de dois diastereoisômeros aquirais). A redução de **H** com NaBH_4 produz o álcool **I** (como uma mistura de quatro diastereoisômeros aquirais). **I** reage com di-hidropirano, em meio ácido, para formar **J** (como uma mistura com ainda mais diastereoisômeros). **J** é então tratado primeiro com a base *t*-butóxido, e em seguida, submetido a refluxo com ácido, antes de finalmente ser extraído, sob condições levemente básicas, para formar **K** como uma mistura de dois diastereoisômeros, **K1** (produto principal) e **K2** (produto minoritário). Estes diastereoisômeros podem ser separados, e **K1** foi utilizado na fase final da síntese.



7.3.1. Forneça as estruturas dos compostos **H**, **I** e **J**. Não é necessário mostrar os diferentes diastereoisômeros formados.

7.3.2. Forneça as estruturas dos diastereoisômeros **K1** e **K2**.

Na fase final da síntese, **L** e **M** reagem para formar o intermediário **N**. Em seguida, **N** reage com **K1** para formar, após a extração, a amina neutra que, sob potonação com $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, produz o composto **Z**.

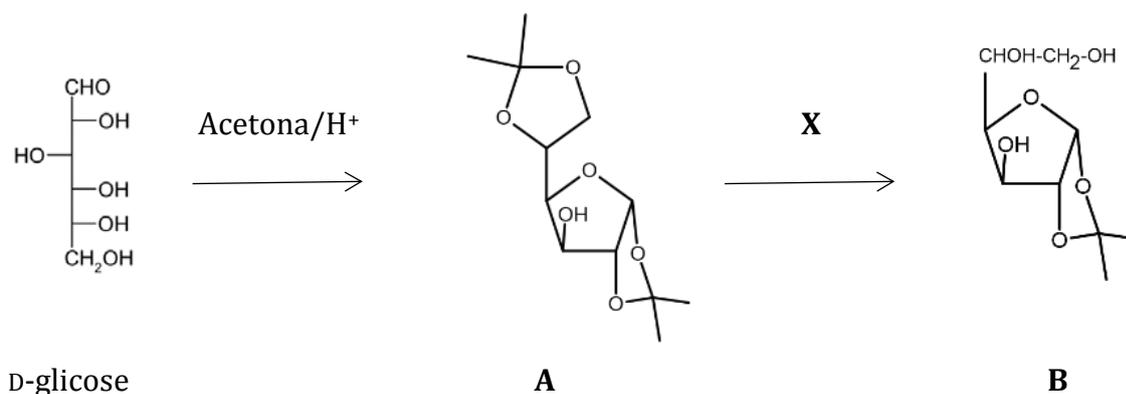


7.4. Forneça a estrutura de **N**.

Problema 8

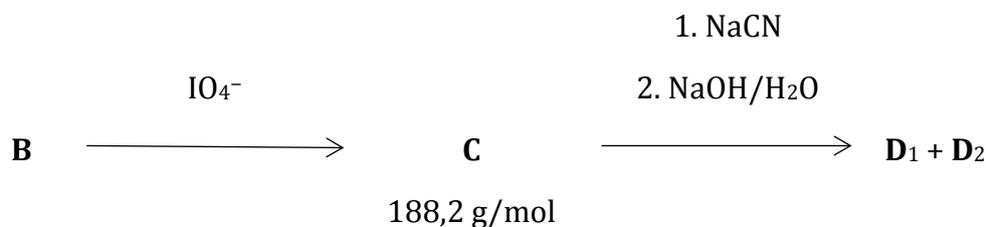
7% do total

Um exótico, porém biologicamente importante análogo de carboidrato pode ser preparado a partir da D-glicose da seguinte maneira: aquecendo uma mistura de D-glicose e acetona com umas poucas gotas de ácido concentrado resultará na formação de um diacetoneídeo **A**. Na sequência, **A** pode ser hidrolisado seletivamente para formar **B**.



8.1. Marque a alternativa que julgar correta para as questões presentes na folha de respostas.

B reage com metaperiodato de sódio produzindo **C**. Em seguida, **C** é tratado com uma solução aquosa de NaCN e, na sequência, aquecido com uma solução de NaOH a 10% para gerar uma mistura de dois compostos diastereoisoméricos, **D₁** e **D₂**. Estes compostos podem ser separados através de uma coluna cromatográfica.



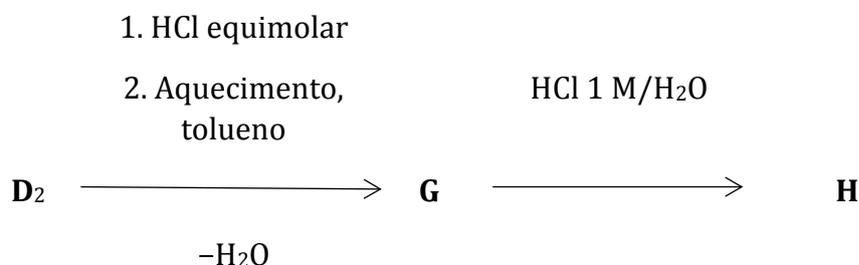
A reação de **D₁** com LiAlH₄ seguida de aquecimento com uma solução de HCl 1 M fornece o carboidrato **F**, que é o produto da hidrólise do polissacarídeo natural mais abundante.



8.2.1. Desenhe as estruturas de **C**, **D₁**, **D₂**, **E** e **F**, incluindo informações estereoquímicas. Desenhe F como o anel de 6 membros mais estável, utilizando a projeção de Haworth. Indique com uma linha ondulada se a estereoquímica absoluta em torno de um carbono não for conhecida.

8.2.2. Marque a alternativa que julgar correta para a questão presente na folha de respostas.

A neutralização de **D**₂ com HCl, seguida de aquecimento em tolueno, resulta na desidratação e formação de **G**, que apresenta uma estrutura tricíclica em solventes livres de água. O aquecimento até a ebulição de **G**, em uma solução de HCl 1 M, produz **H** (C₆H₁₀O₇), que é um derivado de um carboidrato natural contendo um anel de 6 membros. **H** é um *building block* da heparina, um polissacarídeo anticoagulante produzido em nosso corpo.



- 8.3.1.** Desenhe a estrutura de **G**, incluindo sua estereoquímica. Desenhe **H** como o anel de 6 membros mais estável, utilizando a projeção de Haworth. Indique com uma linha ondulada se a configuração (estereoquímica absoluta) em torno de um carbono não for conhecida.
- 8.3.2.** Marque a alternativa que julgar correta para a questão presente na folha de respostas.
- 8.3.3.** Marque a(s) alternativa(s) que julgar correta(s) para a questão presente na folha de respostas.



48^a Olimpíada
Internacional de
Química

Problemas Teóricos

Folha de respostas

28 de julho de 2016

Tbilisi, Geórgia

Problema 1**5% do total**

1.1.	1.2.	1.3.	1.4.	1.5.	1.6.	1.7.	Soma
3	1	2	2	2	4	3	17

1.1. Em qual eletrodo o trifluoreto de nitrogênio se forma?

Cátodo Ânodo

Escreva a semirreação balanceada para a formação do NF_3 .

1.2. Qual dos compostos NF_3 , NHF_2 ou NH_2F é esperado condensar a uma temperatura mais baixa?

NF_3 NHF_2 NH_2F

1.3. Atribua os comprimentos de ligação N-F (136, 140, 142 pm) às moléculas.

Molécula	NH_2F	NHF_2	NF_3
Comprimento da ligação N-F, em ppm			

1.4. Escreva a equação química balanceada para a formação do composto binário nitrogênio-flúor.

1.5. Proponha um reagente adequado para a formação do NF_4^+ e escreva a equação química balanceada para a reação.

1.6. Escreva a equação química balanceada para a hidrólise do NF_4^+ .

Escreva uma equação química balanceada para uma possível reação paralela que possa diminuir a razão molar $\text{O}_2:\text{NF}_3$ teoricamente esperada.

1.7. Determine a fórmula do sal em questão.

Cálculos:

Fórmula:

Problema 2**8% do total**

2.1.1	2.1.2	2.1.3	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6.1	2.6.2	2.6.3	Soma
5	3	2	2	3	6	2	1	3	6	33

2.1.1. Qual dos átomos (A ou B) é o cobre?

Cu:

Assinale qual estrutura base (cúbica simples, cúbica de face centrada (fcc), cúbica de corpo centrado (bcc), diamante) é formada pelos átomos A e qual estrutura é formada pelos átomos B.

	Cúbica simples	fcc	bcc	diamante
A				
B				

Qual o número de coordenação de cada átomo?

A:

B:

2.1.2. Calcule as menores distâncias para O-O, Cu-O e Cu-Cu nessa estrutura.

Cálculos:

O-O:

Cu-O:

Cu-Cu:

2.1.3. Qual é a densidade do óxido de cobre(I) puro?

Cálculos:

Densidade:

2.2. Qual a porcentagem de sítios de cobre que está vazia na amostra de cristal?

Cálculos:

Porcentagem:

Qual é o valor de x na fórmula empírica Cu_{2-x}O do cristal?

Cálculos:

x :

2.3. Escreva as equações químicas balanceadas para as reações (1-3).

Reação 1:

Reação 2:

Reação 3:

2.4. Determine as faixas de temperatura, caso existam, de estabilidade termodinâmica do cobre e dos seus óxidos entre 500 K e 1500 K em uma atmosfera de oxigênio a 10^5 Pa.

Cálculos:

--

Faixa de temperatura (entre 500-1500 K)	Forma mais estável (Cu, Cu ₂ O ou CuO)

- 2.5. Escreva as semirreações para os processos nos eletrodos durante a produção anódica de Cu₂O, em solução de NaOH, com um cátodo de platina e um ânodo de cobre.

Cátodo:

Ânodo:

- 2.6.1. Escreva a semirreação do processo catódico produzindo Cu₂O em meio ácido.

--

- 2.6.2. Qual é o pH máximo no qual a concentração de cobre(II) pode ser mantida a 0,100 mol.dm⁻³?

Cálculos:

pH máximo:

2.6.3. Qual é o pH mínimo no qual a produção catódica de Cu_2O em uma solução de Cu^{2+} $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ é ainda possível?

Cálculos:

pH mínimo:

Problema 3**9% do total**

3.1.1.	3.1.2.	3.1.3.	3.2.1.	3.2.2.	3.2.3.	3.3.1.	3.3.2.	3.3.3.	Soma
2	2	6	5	4	7	6	11	5	48

3.1.1. Escreva a equação iônica líquida balanceada para a reação quando o iodato reage com o excesso de iodeto em solução ácida.

3.1.2. Escreva a equação iônica líquida balanceada para a reação que ocorre durante a titulação com o tiosulfato.

3.1.3. Calcule o teor de iodo, em ppm, desta amostra de sal.

Cálculos:

Teor de iodo em ppm =

3.2.1. Selecione um ponto apropriado a partir dos experimentos e o use para calcular o produto de solubilidade do AgI (K_{psI}).

Cálculos:

K_{psI} :

3.2.2. Selecione um ponto apropriado a partir dos experimentos e o use para calcular o produto de solubilidade do AgCl (K_{psCl}).

Cálculos:

K_{psCl} :

3.2.3. Selecione um ponto apropriado a partir dos experimentos e o use para calcular K_f . Você pode precisar usar os valores de K_{psI} e K_{psCl} para realizar este cálculo. Se você não conseguiu realizar os cálculos em **3.2.1 e 3.2.2**, você pode usar os valores arbitrários de $K_{psI} = 1,00 \times 10^{-15}$ e $K_{psCl} = 1,00 \times 10^{-9}$ sem penalidade.

Cálculos:

K_f :

- 3.3.1.** Escreva as equações iônicas líquidas balanceadas para a reação do cério(IV) com H_3AsO_3 em solução ácida, bem como as reações do cério(IV) com uma espécie contendo o elemento iodo e do H_3AsO_3 com uma espécie contendo o elemento iodo, que explicariam razoavelmente a catálise da primeira reação pelo iodeto.

Equação líquida do cério(IV) com H_3AsO_3 em solução ácida:

Equação líquida do cério(IV) com uma espécie contendo iodo:

Equação líquida do H_3AsO_3 com uma espécie contendo iodo:

- 3.3.2.** Determine os valores de m , n , e p e calcule o valor de k (não se esqueça de especificar suas unidades).

Cálculos:

$m =$ $n =$ $p =$ $k =$

3.3.3. Calcule o teor de iodo, em ppm, desta amostra de sal.

Cálculos:

Teor de iodo em ppm =

Problema 4

8% do total

4.1.1	4.1.2	4.1.3	4.2.1	4.2.2	4.2.3	4.3.1	4.3.2	Soma
5	3	2	1	2	6	2	4	25

- 4.1.1. Calcule o tempo, em minutos, que o processo de oxidação deve continuar para se alcançar o nível aceito de dioxano a 303,15 K, se a concentração inicial do $K_2S_2O_8$ é de $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Assuma que a lei de velocidade a partir dos dados acima é válida nestas condições.

Cálculos:

Tempo da oxidação em minutos:

- 4.1.2. Assumindo que $Ag(III)$ se encontra em estado estacionário, deduza a lei de velocidade para a oxidação do dioxano.

Dedução:

4.1.3. 4.2.1. Escreva uma expressão para k_{obs} em função de k_{H} , k_0 , k_{OH} e $[\text{H}^+]$.

Expressão:

4.2.2. 4.2.3. Usando o gráfico e os dados fornecidos, calcule k_{H} , k_0 e k_{OH} . Não se esqueça de especificar as unidades.

Cálculos:

k_0 : k_{OH} : k_H :

4.3.1.

4.3.2. Assumindo que ocorrem apenas as reações I, II e III, calcule o valor do pH no mínimo de k_{obs} .

Cálculos:

pH no ponto mínimo:

Problema 5

8% do total

5.1.1.	5.1.2.	5.1.3.	5.1.4.	5.1.5.	5.1.6.	5.2.1.	5.2.2.	5.3.	Soma
1	3	2	2	5	2	1	1	2	19

5.1.1. Encontre a massa da mistura gasosa formada pelo aquecimento de **A** com **B** e SiO_2 .

Cálculos:

5.1.2. Determine a composição quantitativa da mistura gasosa.

Cálculos:

A mistura gasosa formada a 850 °C contém mol de e mol de

5.1.3. Calcule a massa molar e determine a fórmula do mineral **B**. Dica: É um sólido iônico insolúvel em água, não contendo água de cristalização.

Cálculos:

B é:

5.1.4. Determine a fórmula do mineral **C**.

Cálculos:

C é:

5.1.5. Determine as fórmulas do Azul do Egito e do Azul da China.

Cálculos:

Azul do Egito é:

Azul da China é:

5.1.6. Determine a fórmula do mineral **A.**

Cálculos:

A é:

5.2.1. Sugira a fórmula do mineral usado no lugar do mineral **C**.

5.2.2. É possível a temperatura de síntese do Azul da China ser diminuída, se este mineral for usado ao invés do mineral **C**?

Sim Não

5.3. Escreva a fórmula do composto binário que pode, nas condições requeridas para formar o Violeta da China, ser o responsável pela mudança de cor.

Problema 6**7% do total**

6.1.1.	6.1.2	6.2.1.	6.2.2.	6.2.3.	6.3.1	6.3.2.	Soma
24	4	3	6	2	2	8	49

6.1.1. Sugira estruturas para os compostos **A, B, C, D, F e G**. Nenhuma das reações, exceto a última, a transformação com L-selectride, é estereosseletiva. Assim, não é necessário indicar a estereoquímica em suas respostas.

A	B
C	D
F	G

6.1.2. Dê a fórmula para o possível reagente **X**, usado para converter **D** em **E**.

X

6.2.1. Qual é o excesso enantiomérico (*ee*) do composto resolvido, preparado pela rota industrial?

Cálculos:

ee:

6.2.2. Identifique os estereocentros marcados (α , β , γ) em (-)-**1**, como *R* ou *S*.

α	β	γ
----------	---------	----------

6.2.3. Dê a fórmula para um reagente que produz a mesma reação que o L-selectride, convertendo **H** em **1**. Você não precisa se preocupar com a estereosseletividade.

6.3.1. Dê a fórmula do composto **Y**, usado para realizar a primeira etapa dessa rota.

Y

6.3.2. Sugira estruturas para os compostos **J** e **K**.

J	K
----------	----------

Problema 7

8% do total

7.1.	7.2.	7.3.1.	7.3.2.	7.4.	Soma
2	36	16	8	4	66

7.1. Determine a fórmula empírica de **G**, a partir das porcentagens em massa dadas.

Cálculos:

7.2. Dê as estruturas de **A**, **B**, **C**, **D**, **E1**, **E2**, **F1**, **F2** e **G**.

A	B
C	D
E1 e E2	

F1 e F2**G**

7.3.1. Forneça as estruturas dos compostos de **H, I e J**. Não é necessário mostrar os diferentes diastereoisômeros formados.

H**I**

J

7.3.2 Forneça as estruturas dos diastereoisômeros **K1** e **K2**.

K1

K2

7.4. Forneça a estrutura de **N**.

N

Problema 8

7% do total

8.1.	8.2.1.	8.2.2.	8.3.1.	8.3.2.	8.3.3.	Soma
4	10	1	4	1	2	22

8.1.1. Qual das afirmações abaixo é verdadeira?

- A é um isômero α .
 A não é nem α e nem β .
 A é um isômero β .
 A é uma mistura dos isômeros α e β .

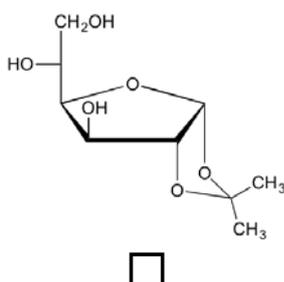
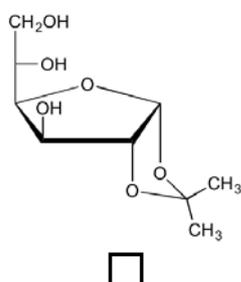
8.1.2. Qual das afirmações abaixo é verdadeira?

- Pode-se obter **A** somente se for usado α -D-glicose como material de partida.
 Pode-se obter **A** somente se for usado β -D-glicose como material de partida.
 Pode-se obter **A** com ambas as formas, α - ou β -D-glicose, como material de partida.

8.1.3. Qual desses reagentes pode ser utilizado como **X** para a hidrólise seletiva de **A**?

- Ácido acético a 50%
 H₂SO₄ concentrado
 HCl 6 M em água
 NaOH 1 M em água
 HCl 6 M em ácido acético

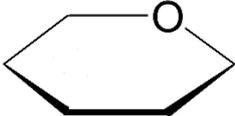
8.1.4. Qual é a estrutura estereoquimicamente correta para o composto **B**?



Nenhuma dessas



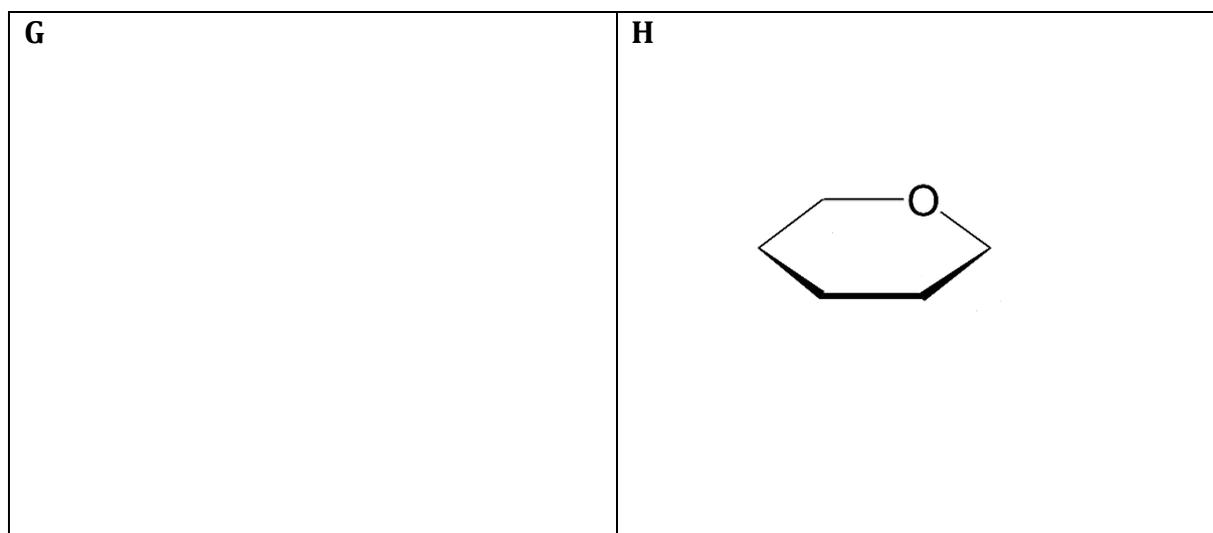
8.2.1. Desenhe as estruturas de **C**, **D₁**, **D₂**, **E** e **F**, incluindo informações estereoquímicas. Desenhe **F** como o anel de 6 membros mais estável, utilizando a projeção de Haworth. Indique com uma linha ondulada se a configuração (estereoquímica absoluta) em torno de um carbono não for conhecida.

C	D₁
D₂	E
F 	

8.2.2. A sequência de reações partindo da glicose para produzir **F** não parece ser útil. Em alguns casos, porém, esta é a maneira mais econômica para se produzir **F**. Que situação seria esta?

- Para a produção de **F** com carbono 6 marcado com ^{13}C
- Para a produção de **F** com carbono 5 marcado com ^{13}C
- Para a produção de **F** com carbono 1 marcado com ^{13}C
- Para a produção de **F** com hidroxila glicosídica marcada com ^{15}O
- Para a síntese de um isômero incomum de **F**

- 8.3.1.** Desenhe a estrutura de **G**, incluindo sua estereoquímica.
Desenhe **H** como o anel de 6 membros mais estável, utilizando a projeção de Haworth. Indique com uma linha ondulada se a configuração (estereoquímica absoluta) em torno de um carbono não for conhecida.



- 8.3.2.** Como os anéis de **G** estão fundidos?
- Ambos através de junção *cis*
 - Um com junção *cis* e o outro com junção *trans*
 - Ambos através de junção *trans*
- 8.3.3.** Qual das seguintes alternativas está correta para o composto **H**? (Você pode escolher mais de uma alternativa.)
- H** é um açúcar redutor (reage com o reagente de Fehling)
 - H** é um ácido aldárico (derivado dicarboxílico de uma aldose)
 - H** é um ácido aldônico (derivado α -carboxílico de uma aldose)
 - H** é um ácido urônico (derivado ω -carboxílico de uma aldose)
 - H** é uma cetose
 - H** é uma lactona
 - H** é um açúcar D
 - H** é aquiral
 - H** é um composto meso