

PROGRAMA NACIONAL OLIMPÍADAS DE QUÍMICA

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA

OBQ-2018 FASE VI

Caderno de Respostas

Problema 1

15% do total

1.1.	1.2.	1.3.	1.4.	1.5.	1.6.	1.7.	1.8.	1.9.	1.10.	1.11.	1.12.	1.13.	1.14.	Total
5	5	5	10	5	5	10	10	5	10	10	10	5	5	100

1.1. Escreva a reação química balanceada de formação do NaC_5H_5 a partir de ciclopentadieno e de sódio metálico fundido.



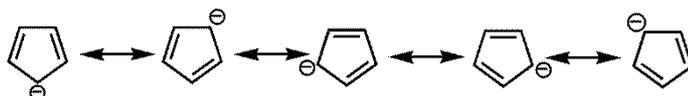
1.2. Indique o número de elétrons π presentes no ânion ciclopentadienila.

6 elétrons π

1.3. Baseando-se na regra de Hückel, **indique** se o ânion ciclopentadienila é aromático ou não.

$4n + 2 = 6 \therefore n = 1 \in \mathbb{N}^*$. Portanto C_5H_5^- é aromático.

1.4. Baseando-se na sua resposta ao item anterior, **desenhe** as estruturas de ressonância mais prováveis para o ânion ciclopentadienila.



1.5. Calcule o valor de cada coeficiente c_i na expressão da função de onda total da molécula de C_5H_5^- .

$$\psi_{\text{híbrido}} = \sum_{i=1}^5 c_i \varphi_i = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + c_3 \varphi_3 + c_4 \varphi_4 + c_5 \varphi_5 = c(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5)$$

$$\sum_{i=1}^5 c_i^2 = 1 \therefore 5c^2 = 1 \therefore c = \frac{1}{\sqrt{5}}$$

$$c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c = \frac{1}{\sqrt{5}}$$

1.6. Forneça a energia do sistema de elétrons π no ânion $C_5H_5^-$ em termos de t .

$$E_\pi = 6t$$

1.7. Escreva uma expressão para a energia E do híbrido em termos da energia E_i de cada estrutura contribuinte, dos coeficientes c_i , e dos termos H_{jk} .

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^5 c_i^2 E_i + \sum_{j=1}^5 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^5 c_j c_k H_{jk} \\ &= c_1^2 E_1 + c_2^2 E_2 + c_3^2 E_3 + c_4^2 E_4 + c_5^2 E_5 + 2c_1 c_2 H_{12} + 2c_1 c_3 H_{13} + 2c_1 c_4 H_{14} \\ &\quad + 2c_1 c_5 H_{15} + 2c_2 c_3 H_{23} + 2c_2 c_4 H_{24} + 2c_2 c_5 H_{25} + 2c_3 c_4 H_{34} + 2c_3 c_5 H_{35} \\ &\quad + 2c_4 c_5 H_{45} \qquad = 5(c^2 E_1) + 10(2ccH_{12}) \\ &= 5c^2 E_1 + 20c^2 H_{12} \qquad \qquad \qquad = 5c^2 (E_1 + 4H_{12}) \end{aligned}$$

1.8. Calcule ΔE para o ânion ciclopentadienila como uma função do parâmetro t apenas.

$$\Delta E = E(H_{jk} = t) - E(H_{jk} = 0) = 5c^2(E_1 + 4t) - 5c^2(E_1 + 4.0) = 20c^2 t = 20 \left(\frac{1}{\sqrt{5}} \right)^2 t = 4t$$

1.9. Escolha a sentença correta dentre aquelas mostradas abaixo:

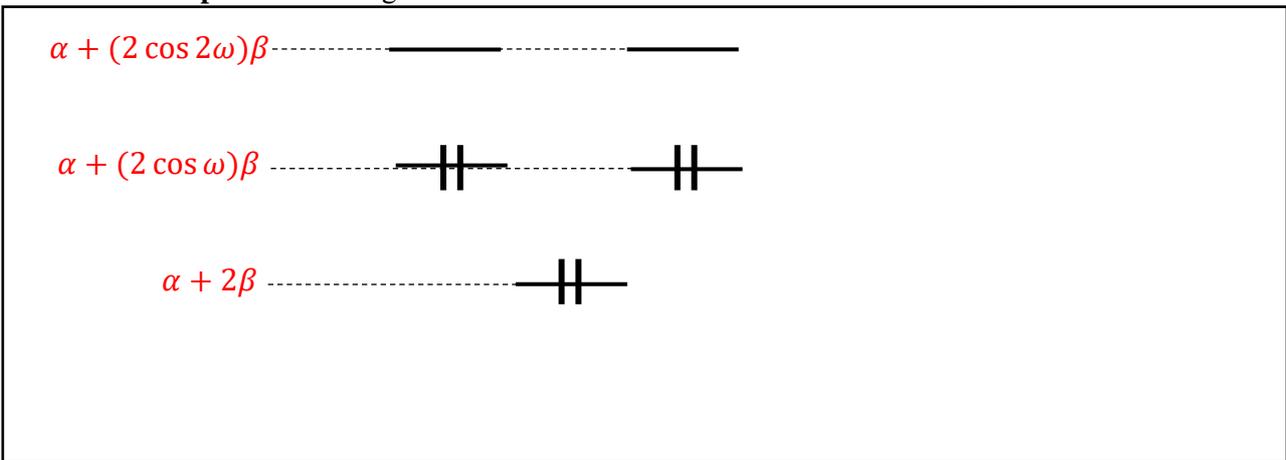
- Deslocalização eletrônica contribui para estabilizar o ânion ciclopentadienila.
- Deslocalização eletrônica contribui para desestabilizar o ânion ciclopentadienila.
- Deslocalização eletrônica não contribui para a energia do ânion ciclopentadienila.

1.10. Calcule a energia de cada orbital molecular para os elétrons π no ânion $C_5H_5^-$ em termos dos parâmetros α e β . Quando necessário, represente $\cos 72^\circ$ como $\cos \omega$.

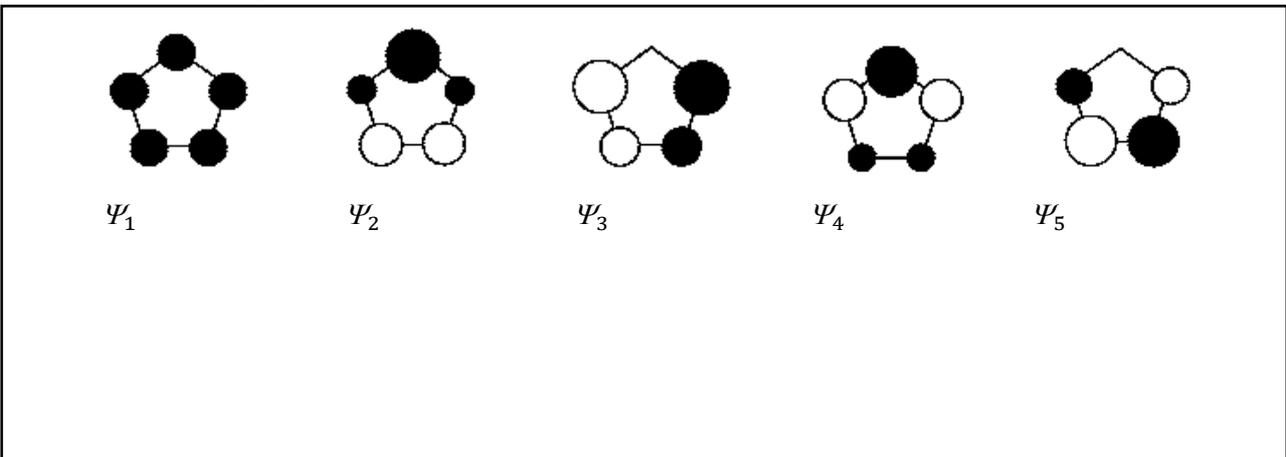
$$x_k = 2 \cos \frac{2k\pi}{n} ; k \in \mathbb{N} ; k \in [0, n-1]$$

k	x_k	E_k
1	$2 \cos \frac{2\pi}{5} = 2 \cos \omega > 0$	$\alpha + (2 \cos \omega)\beta$
2	$2 \cos \frac{4\pi}{5} = 2 \cos(2\omega) < 0$	$\alpha + (2 \cos 2\omega)\beta$
3	$2 \cos \frac{6\pi}{5} = 2 \cos(2\omega) < 0$	$\alpha + (2 \cos 2\omega)\beta$
4	$2 \cos \frac{8\pi}{5} = 2 \cos \omega > 0$	$\alpha + (2 \cos \omega)\beta$
5	$2 \cos \frac{10\pi}{5} = 2$	$\alpha + 2\beta$

1.11. Desenhe e preencha o diagrama de orbitais moleculares dos elétrons π no $C_5H_5^-$.



1.12. Desenhe um esquema de cada orbital.



1.13. Calcule a carga dos átomos de carbono em $C_5H_5^-$.

$$q_1 = 1 - \sum_{i=1}^{occ} n_i c_{i1}^2 = 1 - [2c_{11}^2 + 2c_{21}^2 + c_{31}^2] = 1 - \left[2 \left(\frac{1}{\sqrt{5}} \right)^2 + 2 \left(\sqrt{\frac{2}{5}} \right)^2 + 2(0)^2 \right]$$

$$= -0,2$$

Portanto, $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = q_5 = -0,2$

1.14. Calcule a ordem de ligação das ligações C–C consecutivas no anel do ânion $C_5H_5^-$. Quando necessário, represente $\cos 72^\circ$ como $\cos \omega$.

$$I_{12} = \sum_{i=1}^{occ} n_i c_{i1} c_{i2} = 2c_{11}c_{12} + 2c_{21}c_{22} + 2c_{31}c_{32}$$

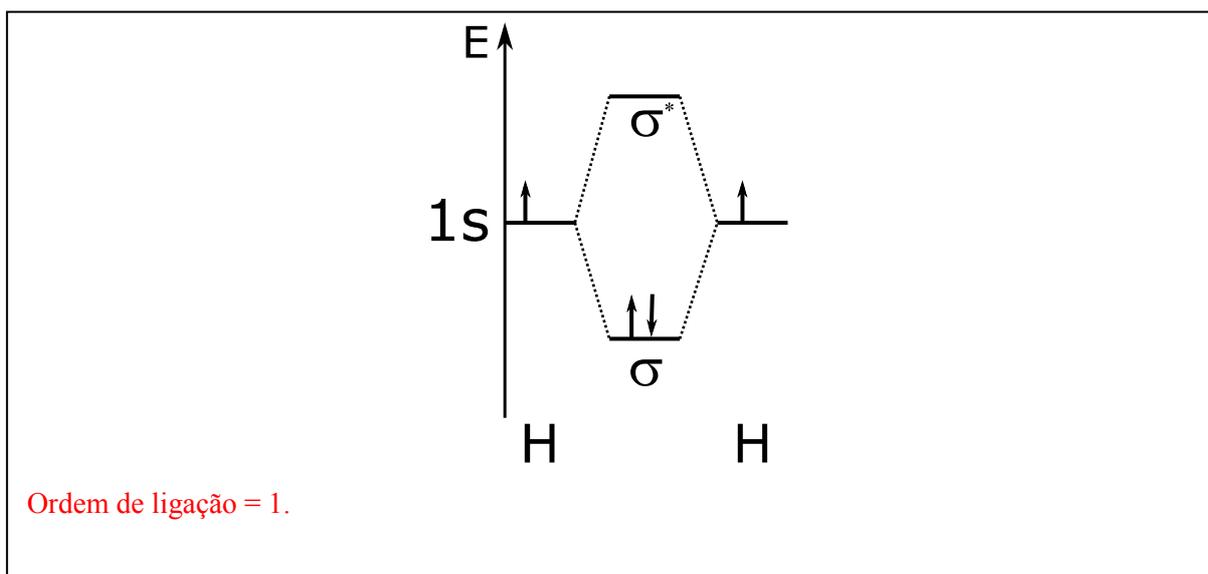
$$= 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{5}} \cdot \frac{1}{\sqrt{5}} + 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \sqrt{\frac{2}{5}} \cos \omega + 2 \cdot 0 \cdot \sqrt{\frac{2}{5}} \sin \omega = \frac{2}{5} + \frac{4}{5} \cos \omega$$

Problema 2

13% do total

2.1.	2.2.	2.3.	2.4.	2.5.	2.6.	2.7.	2.8.	2.9.	2.10.	Total
10	12	10	8	8	12	10	10	10	10	100

2.1. Desenhe o diagrama de energia de orbitais moleculares da molécula de H₂ indicando claramente os nomes dos orbitais envolvidos, faça o seu preenchimento e indique a ordem de ligação H–H.

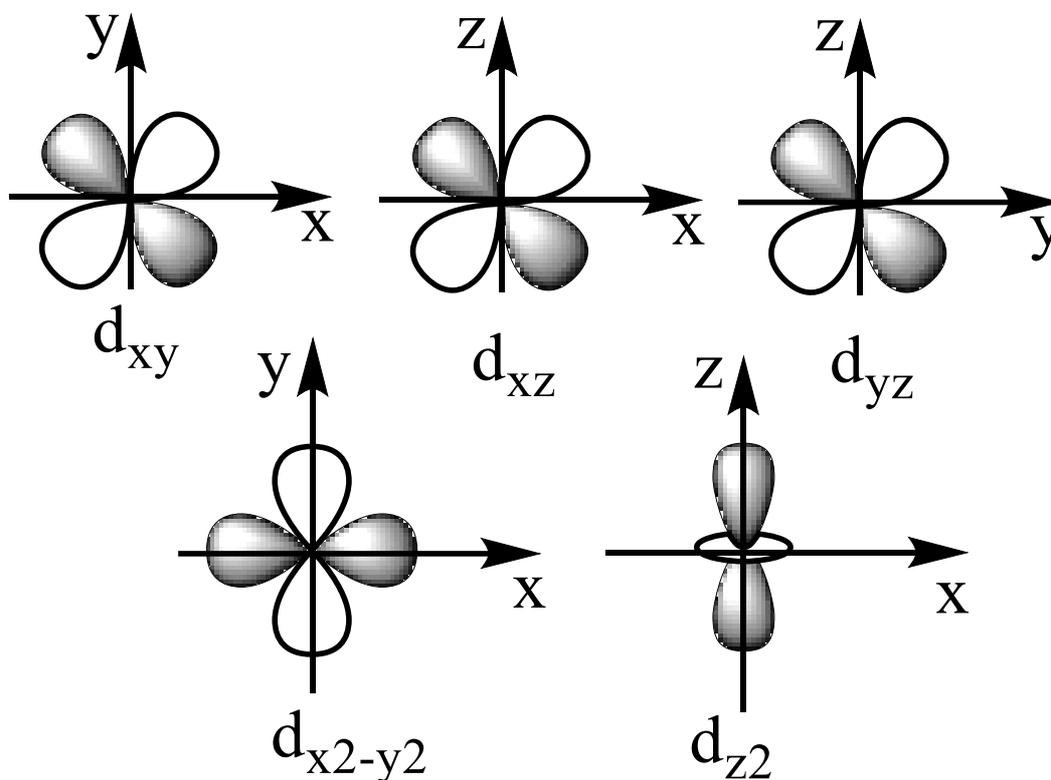


2.2. Escreva a configuração eletrônica da Platina e represente seus cinco orbitais *d*, rotulando-os apropriadamente.

Configuração eletrônica da platina: [Xe] 6s² 4f¹⁴ 5d⁸

Orbitais *d*:

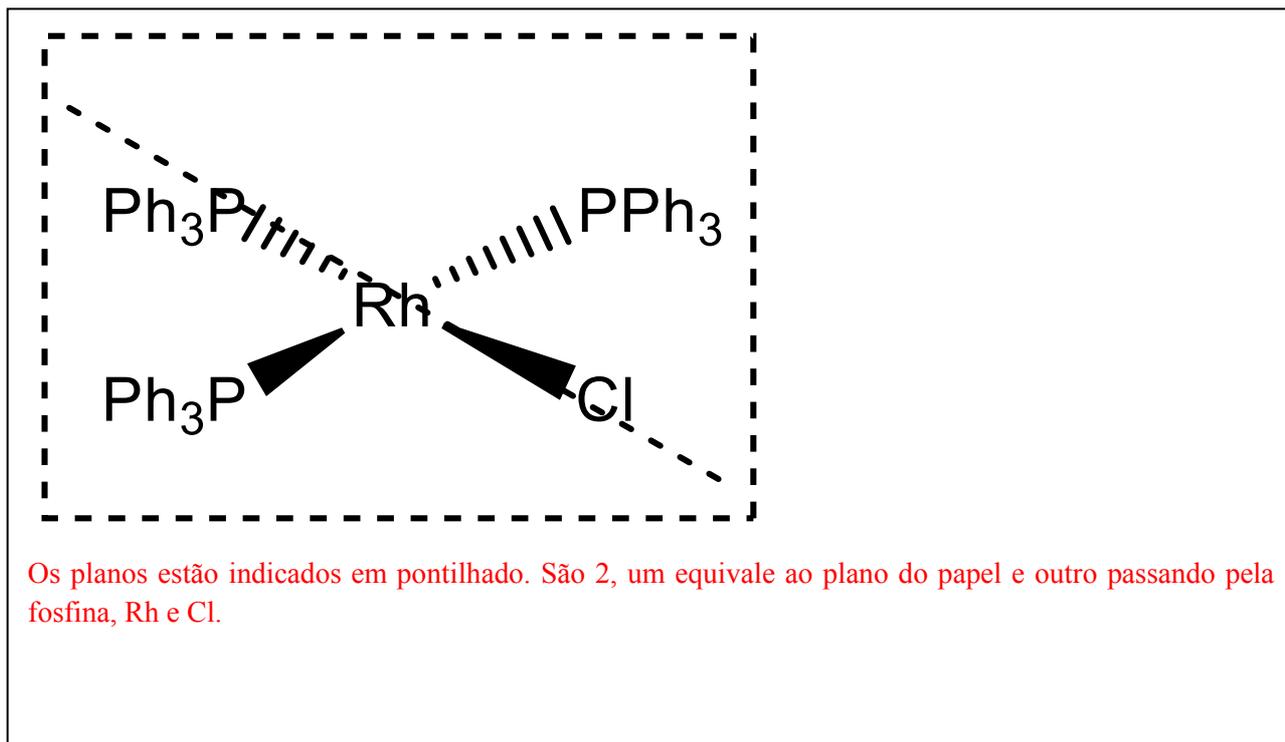
Orbitais d:



2.3. Explique como a ligação H–H é quebrada na molécula de H_2 quando ocorre a adsorção na superfície da platina.

Quando a molécula de H_2 adsorve na superfície da platina, o metal, rico em elétrons, transfere densidade eletrônica para o orbital σ^* do H_2 , o que causa o enfraquecimento da ligação H – H. Como a platina é capaz de transferir muita densidade eletrônica, haverá um momento em que a ordem da ligação H – H irá a zero e a mesma irá quebrar.

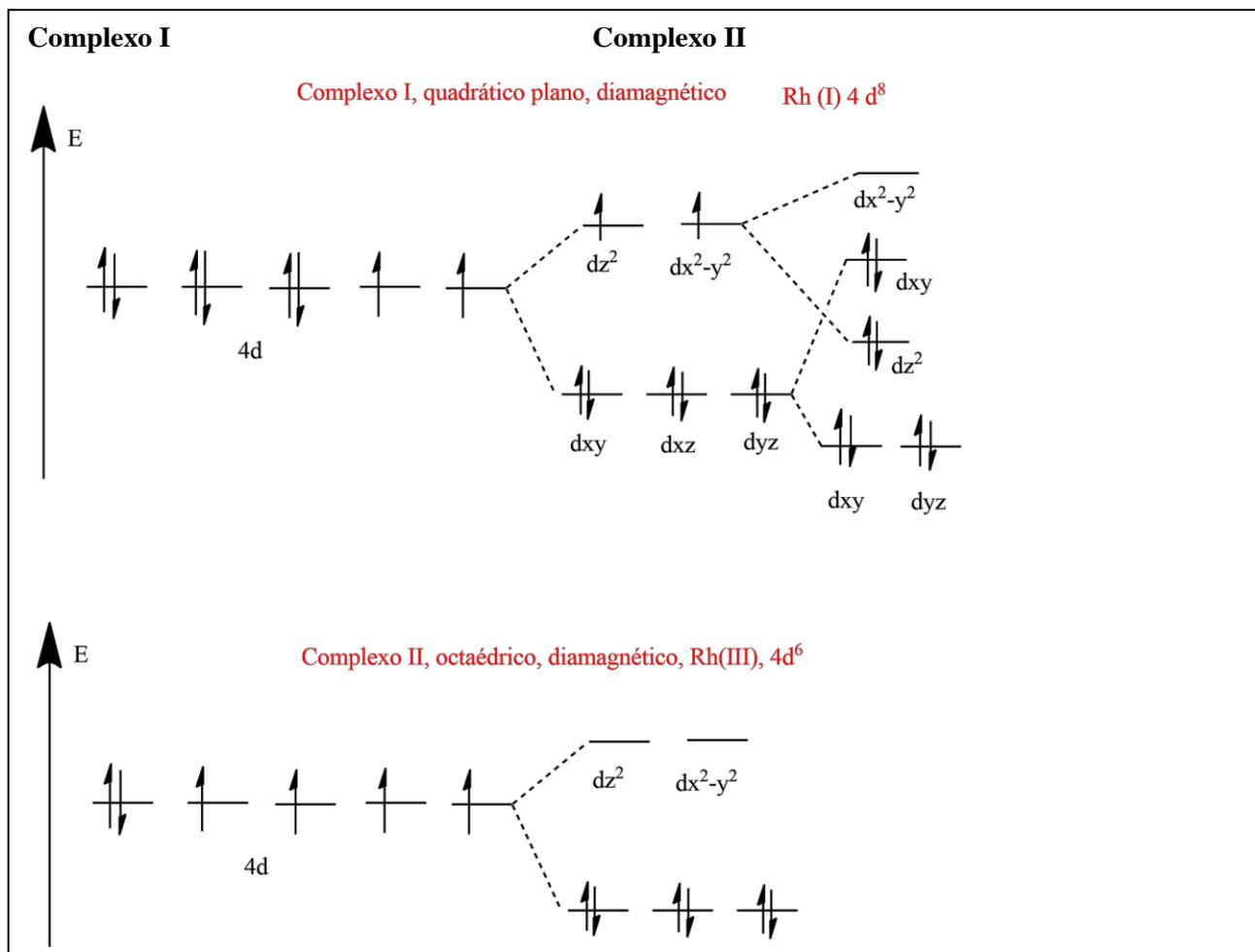
2.4. Desenhe o complexo I e represente todos os seus planos de simetria.



2.5. Calcule o número de oxidação dos átomos de Rh nos complexos I e IV.

Complexo I	Complexo IV
1+	3+

2.6. Represente o diagrama de desdobramento dos orbitais *d* do Rh nos complexos I e II e preveja o comportamento magnético desses complexos.



2.7. As fosfinas ligadas ao íon Rh possuem papel importante na estabilização dos intermediários formados na reação. Suponha que os três grupos PPh₃ em (I) sejam substituídos por PF₃. Ocorreria um aumento, diminuição ou não alteração da atividade catalítica? Justifique a sua resposta.

Substituindo-se PPh₃ por PF₃ ocorreria uma diminuição da densidade eletrônica no Rh, e conseqüentemente uma redução da atividade catalítica visto que em várias etapas o Rh se encontra com Nox 3+, o que não é estabilizado por ligantes retiradores de elétrons como o flúor.

2.8. Sobre o complexo I_b, o estiramento da molécula de CO irá aparecer no espectro em número de onda maior, menor ou igual ao do CO livre? Justifique sua resposta.

O estiramento da molécula de CO aparecerá em número de onda **menor**, visto que ocorrerá um enfraquecimento da ligação CO quando se forma a ligação M-C. Esta última é feita pelo compartilhamento dos elétrons do C com o metal. Como o metal apresenta orbitais ocupados de simetria π , eles irão fornecer elétrons para os orbitais do ligante de mesma simetria, porém estes orbitais são os antiligantes do grupo CO, enfraquecendo a ligação C \equiv O.



2.9. No complexo II_b, o estiramento da molécula de CO deve aparecer em maior, menor ou igual número de onda em relação ao grupo carbonila do complexo I_b? Justifique sua resposta.

O estiramento da molécula de CO deve aparecer em número de onda maior. Um estado de oxidação maior do Rh(III) no complexo II b em comparação com I b (Rh(I)) estabiliza mais a ligação sigma, o que reduz a retrodoação de densidade eletrônica através dos orbitais via ligação pi, o que enfraquece menos a ligação no CO no complexo II b, logo maior número de onda para o estiramento de CO.

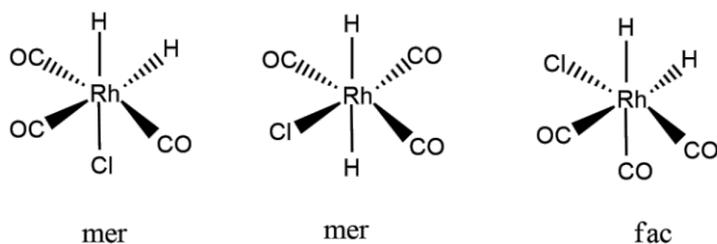
2.10. Qual é o nome da geometria do complexo I_b? Desenhe todos os isômeros do complexo II_b.

Nome da Geometria de I_b: **Quadrática plana**

Isômeros de II_b

Possui um total de 3 isômeros geométricos, dois mer e 1 fac

Complexo II_b, octaédrico do tipo MA₃B₂C



MA₃B₂C => 3 isômeros geométricos. Essentials of coordination Chemistry.pdf, pag 105

Problema 3

7% do total

3.1.	3.2.	3.3.	3.4.	Total
20	30	30	20	100

3.1. Qual efeito a remoção de dióxido de carbono das águas tem nas concentrações de carbonato, bicarbonato e hidróxido?

A remoção de dióxido de carbono levará à diminuição das concentrações de bicarbonato e carbonato, e ao aumento da concentração de hidróxido.

3.2. Determine a forma de alcalinidade em cada amostra de acordo com a curva de titulação.

As formas de alcalinidade são:

Curva A, amostra 1: CO_3^{2-} , pois $\text{Veq } 2 = 2 \times \text{Veq } 1$

Curva B, amostra 2: HCO_3^- e CO_3^{2-} , pois $\text{Veq } 2 > 2 \times \text{Veq } 1$

Curva C, amostra 3: OH^- e CO_3^{2-} , pois $\text{Veq } 2 < 2 \times \text{Veq } 1$

3.3. Calcule as concentrações de OH^- , HCO_3^- e/ou CO_3^{2-} presentes em cada amostra.

Amostra 1:



$$C(\text{CO}_3^{2-}) \Rightarrow 0,1198 \times 17,0 = C(\text{CO}_3^{2-}) \times 25,00 \Rightarrow C(\text{CO}_3^{2-}) = 0,0815 \text{ mol L}^{-1}$$

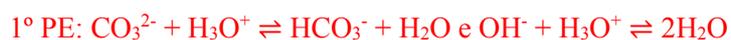
Amostra 2:



$$C(\text{CO}_3^{2-}) \Rightarrow 0,1198 \times 5,5 = C(\text{CO}_3^{2-}) \times 25,00 \Rightarrow C(\text{CO}_3^{2-}) = 0,0264 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C(\text{HCO}_3^-) \Rightarrow 0,1198 \times (21,0 - 2 \times 5,5) = C(\text{HCO}_3^-) \times 25,00 \Rightarrow C(\text{HCO}_3^-) = 0,0479 \text{ mol L}^{-1}$$

Amostra 3:



$$C(\text{CO}_3^{2-}) \Rightarrow 0,1198 \times (25,5 - 21,5) = C(\text{CO}_3^{2-}) \times 25,00 \Rightarrow C(\text{CO}_3^{2-}) = 0,0192 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C(\text{OH}^-) \Rightarrow 0,1198 \times [25,5 - (25,5 - 21,5)] = C(\text{OH}^-) \times 25,00 \Rightarrow C(\text{OH}^-) = 0,0839 \text{ mol L}^{-1}$$

3.4. Explique por que não é possível que uma amostra de água natural tenha simultaneamente hidróxido e bicarbonato como fonte de alcalinidade.

Porque o bicarbonato seria convertido a carbonato na presença de íons hidroxila.



Problema 4**12% do total**

4.1.	4.2.	4.3.	4.4.	4.5.	4.6.	4.7.	Total
10	20	30	5	10	5	20	100

4.1. Analise as afirmativas abaixo e marque a que estiver **correta**:

- A 40 K hidrogênio gasoso pode ser liquefeito por compressão isotérmica.
- A uma pressão de 50 mmHg não pode existir hidrogênio líquido.
- O fator de compressibilidade do gás hidrogênio a 0 °C e 1 bar é próximo de 1.

4.2. Calcule a temperatura abaixo da qual é possível armazenar hidrogênio líquido na pressão de 1 bar sabendo que $\Delta_{vap}H_m^\circ = 897,38 \text{ J mol}^{-1}$.

Quando se usa o ponto triplo como referência temos $T < 21,21 \text{ K}$

Quando se usa o ponto crítico como referência temos $T < 18,54 \text{ K}$

A diferença observada para os valores calculados deve ocorrer em virtude de a entalpia de vaporização não ser constante nos intervalos de temperatura considerados. Os dois valores de temperatura serão considerados como corretos.

4.3. Determine a pressão que esse cilindro pode suportar para armazenar o hidrogênio com a densidade mencionada.

$$\frac{p_c}{T_c} = \frac{\frac{a}{27b^2}}{\frac{8a}{27Rb}} = \frac{R}{8b}$$

$$b = 2,65 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$a = 2,47 \times 10^{-2} \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$$

A partir da densidade dada o volume molar é dado por

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{2 \times 1,008 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{36 \text{ kg m}^{-3}} = 5,56 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Fazendo $n = 1$ (1 mol) e substituindo na equação de van der Waals temos

$$p = \frac{8,3145 \times 298,15}{5,56 \times 10^{-5} - 2,65 \times 10^{-5}} - 2,47 \times 10^{-2} \frac{1}{(5,56 \times 10^{-5})^2}$$

$p = 85,2$ MPa à temperatura ambiente, que é a temperatura que deve ser operado o cilindro.

O cálculo dos valores das constantes a e b valerá 10 pontos. O cálculo da pressão utilizando outra temperatura que não a ambiente terá o valor total considerado, desde que o cálculo esteja correto.

4.4. Determine a porcentagem máxima de hidrogênio que pode ser adsorvido (m_{ads}) em uma folha de grafeno.

$$m_{ads} = \frac{M_{ads} S_{esp}}{S_{ml}} = \frac{2 \times 1315}{85917} = 0,0306$$

$$m_{ads} = 0,0306 = 3,06 \% \text{ em massa}$$

4.5. Determine a variação de entalpia do processo de absorção de 1 mol de H₂ em uma quantidade suficiente de hidreto a 300 K e pressão de 1 bar.

$$\ln\left(\frac{1}{1}\right) = \frac{\Delta H}{8,3145} \frac{1}{300} - \frac{(-130)}{8,3145}$$

$$\Delta H = -39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.6. Determine a densidade gravimétrica de hidrogênio no LiBH₄.

$$\rho_g = \frac{4 \times 1,008}{6,94 + 10,81 + 4 \times 1,008} = 0,185$$

4.7. Determine a energia que deve ser absorvida para que 1 kg de gás hidrogênio sofra dessorção a partir de NaAlH₄.

$$9333 \text{ kJ}$$

Problema 5

15% do total

5.1.	5.2.	5.3.	5.4.	5.5.	5.6.	Total
10	20	20	20	10	20	100

5.1. Na ausência de catálise ou de qualquer outro agente externo, a dissociação de 5% do iniciador persulfato de amônio leva 680 min em água a 50 °C. **Calcule** a constante de velocidade (k_d) sob as mesmas condições e a energia de ativação (E_a^d). Considere um fator pré-exponencial para o estágio de dissociação (A_d) de $4,4 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$.

A constante de velocidade pode ser calculada considerando a expressão abaixo:

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Como ainda resta 95% de iniciador após 680 min, temos que:

$$\ln \frac{95}{100} = -k_d \text{ 680 min}$$

$$k_d = 7,5 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1} \quad \text{ou} \quad k_d = 1,25 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

A energia de ativação desse processo é calculada considerando a expressão abaixo:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Como $A_d = 4,4 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, temos que:

$$1,25 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} = 4,4 \times 10^{16} \text{ s}^{-1} \exp[-E_a^d / (8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ 323 K})]$$

$$E_a^d = 139 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Atribuição:

Total: 10 pts – A1 ou A2 (para cada cálculo).

A1 - 5 pts: para cada um dos cálculos corretos de k_d e E_a^d ;

A2 - 2.5 pts: para cada um dos cálculos parcialmente corretos de k_d e E_a^d , ocorrendo somente erros em unidade ou definição de valores;

5.2. Mostre que a expressão de velocidade de polimerização (v_p) pode ser escrita da seguinte forma em relação à velocidade de iniciação (v_i), k_p , k_t e $[M]$:

$$v_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} v_i^{1/2} [M]$$

A velocidade de polimerização é dada por:

$$v_p = k_p [R] [M] \quad (2.1)$$

Devemos considerar o princípio do estado estacionário para obter a expressão de velocidade de polimerização (v_p) em relação à velocidade de iniciação (v_i), k_p , k_t e $[M]$:

$$-\frac{d[R]}{dt} = 2v_t - 2v_i = 0 \quad (2.2)$$

$$[R] = \sqrt{\frac{v_i}{k_t}} \quad (2.3)$$

Observe que a etapa de polimerização não foi considerada na aplicação do princípio do estado estacionário, visto que ela não afeta a quantidade de radical em função do tempo.

Após substituir a Eq. 2.3 na Eq. 2.1, temos:

$$v_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} v_i^{1/2} [M] \quad (2.4)$$

Atribuição:

Total: 20 pts – A1 ou A2 ou A3.

A1 - 20 pts: desenvolvimento correto;

A2 - 10 pts: desenvolvimento parcialmente correto. Definição errônea de coeficientes estequiométricos;

A3 - 5 pts: desenvolvimento parcialmente correto, mas incompleto.

5.3. Uma forma conveniente de acompanhar o desaparecimento do monômero (M) em função do tempo é seguir a reação em condições adiabáticas.

Apresente uma expressão para a velocidade de desaparecimento do monômero (M) como uma função da concentração de iniciador, de [In], da temperatura (T), dos fatores pré-exponenciais (A) de cada etapa e da E_a^{global} , dada por:

$$E_a^{global} = E_a^p - \frac{E_a^t}{2} + \frac{E_a^d}{2}$$

A velocidade de iniciação é dada por:

$$v_i = 2k_d[In] \quad (3.1)$$

Após substituir a Eq. 3.1 na Eq. 2.4, temos:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{2k_d}{k_t} \right)^{1/2} [In]^{1/2} [M] \quad (3.2)$$

O resultado da substituição da expressão de Arrhenius na Eq. 3.2 é:

$$-\frac{d[M]}{dt} = A_p \left(\frac{2A_d}{A_t} \right)^{1/2} [In]^{1/2} [M] \exp(-E_a^{global}/RT) \quad (3.3)$$

Atribuição:

Total: 20 pts – A1 ou A2 ou A3 ou A4.

A1 - 20 pts: desenvolvimento correto;

A2 - 15 pts: desenvolvimento parcialmente correto. Definição errônea de coeficientes estequiométricos;

A3 - 10 pts: desenvolvimento parcialmente correto. Definição errônea de coeficientes estequiométricos e ordem reacional;

A4 - 5 pts: desenvolvimento incompleto, mas correto.

5.4. O progresso da reação em condições adiabáticas pode ser facilmente seguido pela medição da variação da temperatura (T) em função do tempo (t), (dT/dt), que é uma função linear do produto de γ e da velocidade de desaparecimento do monômero (M). O valor de γ é uma função do sistema igual a $8,9 \text{ dm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

Apresente uma relação para dT/dt como uma função da concentração de iniciador, de [M], da temperatura (T), dos fatores pré-exponenciais (A) de cada etapa e da E_a^{global} .

De acordo com o enunciado da questão:

$$\frac{dT}{dt} = -\gamma \frac{d[M]}{dt} \quad (4.1)$$

Substituindo a Eq. 3.3 na Eq. 4.1, temos:

$$\frac{dT}{dt} = \gamma A_p \left(\frac{2A_d}{A_t} \right)^{1/2} [\text{In}]^{1/2} [M] \exp(-E_a^{global}/RT) \quad (4.2)$$

Atribuição:

Total: 20 pts – A1 ou A2 ou A3 ou A4.

A1 - 20 pts: desenvolvimento correto;

A2 - 15 pts: desenvolvimento parcialmente correto. Definição errônea de coeficientes estequiométricos;

A3 - 10 pts: desenvolvimento parcialmente correto. Definição errônea de coeficientes estequiométricos e ordem reacional;

A4 - 5 pts: interpretação correta da relação entre dT/dt e -d[M]/dt.

5.5. De quanto será a variação de temperatura quando a concentração inicial de monômero cair pela metade?

Rearranjando a Eq. 4.1, temos:

$$dT = -\gamma d[M] \quad (5.1)$$

$$dT = -\gamma ([M] - [M]_o) \quad (5.2)$$

Considerando os parâmetros experimentais fornecidos no enunciado na Eq. 5.2, temos que:

$$dT = -8,9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ K} \left(\frac{2,5}{2} - 2,5 \right) \text{ mol dm}^{-3}$$

$$dT = 11,1 \text{ K}$$

Atribuição:

Total: 10 pts – A1 ou A2.

A1 - 10 pts: cálculo correto;

A2 - 5 pts: cálculo parcialmente correto, ocorrendo somente erros em unidade ou definição de valores.

5.6. Quanto tempo será necessário para que o aumento de temperatura requerido na questão anterior seja atingido em um experimento com temperatura inicial (T_0) de 50 °C?

A Eq. 4.2 e os parâmetros experimentais fornecidos no enunciado foram aplicados para determinar dT/dt quando a temperatura inicial (T_0) é igual a 50 °C :

$$\frac{dT}{dt} = \gamma A_p \left(\frac{2A_d}{A_t} \right)^{1/2} [\text{In}]^{1/2} [\text{M}] \exp(-E_a^{\text{global}}/RT) \quad (4.2)$$

A E_a^{global} foi calculada da expressão apresentada no enunciado da questão e aplicou os parâmetros experimentais correspondentes e a E_a^d calculada na parte 1. O valor calculado foi igual a -76 kJ mol^{-1} . Observa-se na parte 1 que k_d é muito pequeno para afetar substancialmente a concentração do iniciador durante o experimento. Assim, utilizando a $[\text{In}]_0$ e os demais parâmetros experimentais quando $T = T_0 + dT$, temos que:

$$\frac{dT}{dt} = 0,022 \text{ K s}^{-1}$$

Visto que a variação de temperatura é de 11,1 K quando a concentração inicial de monômero cai a sua metade, temos:

$$\frac{11,1 \text{ K}}{t - 0} = 0,022 \text{ K s}^{-1}$$

$$t = 498 \text{ s}$$

Atribuição:

Total: 20 pts – A1 ou A2 ou A3.

A1 - 20 pts: cálculo correto;

A2 - 10 pts: cálculo parcialmente correto, ocorrendo somente erros em unidade ou definição de valores;

A3 - 5 pts: desenvolvimento coerente, mas que não produz o resultado correto.

Problema 6

10% do total

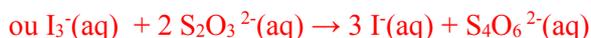
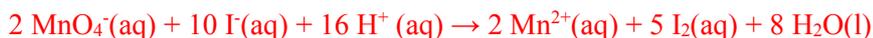
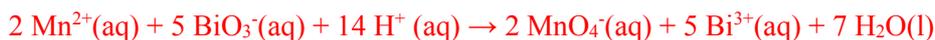
6.1	6.2.	6.3.	6.4.	6.5.	Total
7	20	40	8	25	100

6.1. Qual elemento foi identificado usando esse procedimento? Escreva a equação balanceada para a reação correspondente à mudança de cor observada.

Manganês



6.2. Escreva as equações das reações envolvidas na preparação e titulação da alíquota.



6.3. Considerando o volume da célula unitária monoclinica $V = a b c \sin \beta$, e o resultado da análise quantitativa, **calcule a fórmula química da hollandita.**

$$M = 832,82 \text{ g mol}^{-1}$$

Não é possível calcular corretamente a estequiometria do composto, pois a concentração da solução padrão de tiosulfato de sódio deveria ser de $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$. No entanto pode-se calcular sua massa molar. Valor total de 40 pts apenas apresentando o cálculo da massa molar.

6.4. Represente a fórmula da hollandita indicando os índices estequiométricos para os diferentes estados de oxidação de **B**, $A_x(B_z^{4+}B_w^{3+})O_{16}$.

Não pode ser resolvida sem a estequiometria do composto. Anulada. Todos ganham 8 pts.

6.5. Identifique o elemento E , indicando o produto amarelo formado. Use essa informação para calcular a fórmula química da hollandita modificada ($A_{x-z}E_zB_yO_{16}$).

O elemento E é o Pb e o produto amarelo é o PbI_2 .

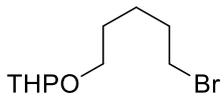
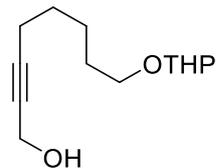
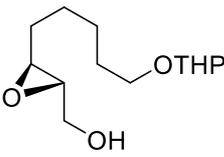
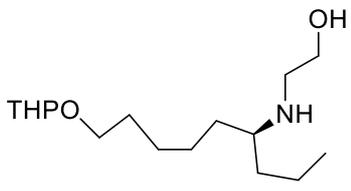
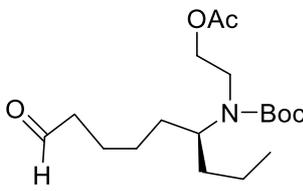
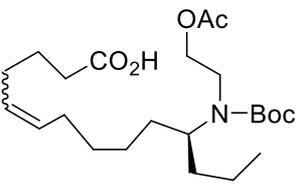
Não é possível calcular a estequiometria do composto. Valor total de 25 pts apenas indicando o elemento E e o composto formado.

Problema 7

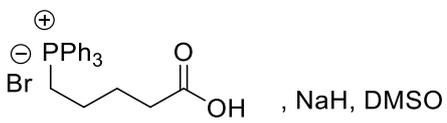
15% do total

7.1.	7.2.	7.3.	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	Total
24	24	12	6	10	4	10	10	100

7.1. **Forneça** as fórmulas estruturais dos compostos **A-F**.

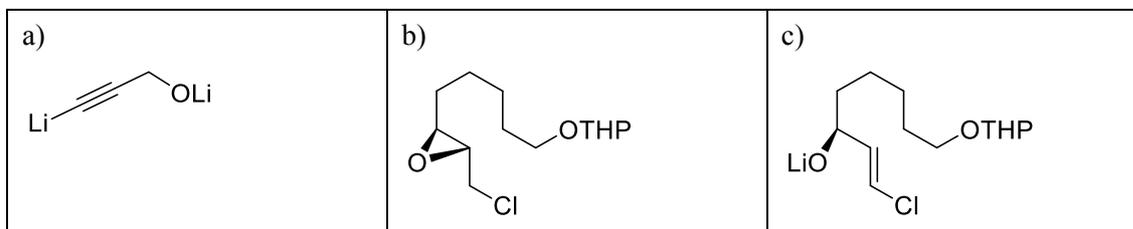
<p>A</p> 	<p>B</p> 	<p>C</p> 
<p>D</p> 	<p>E</p> 	<p>F</p> 

7.2. **Escreva** as fórmulas dos reagentes **(i)**, **(iv)**-**(viii)**.

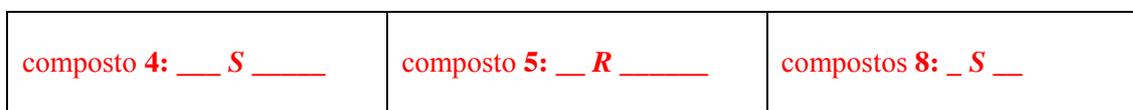
<p>(i) LiAlH_4 em THF</p>	<p>(vi)</p>  <p>, NaH, DMSO</p>
<p>(ii) PPh_3, CCl_4</p> <p>(iii) LiNH_2, MeI</p>	<p>(vii) a) 2,4,6-$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{COCl}$, Et_3N, THF, 25 °C; b)</p> <p>DMAP, tolueno, 80 °C</p>
<p>(iv) Boc_2O, Et_3N, CH_2Cl_2</p> <p>(v) Ac_2O, piridina, DMAP</p>	<p>(viii) Ácido trifluoroacético</p>

7.3.

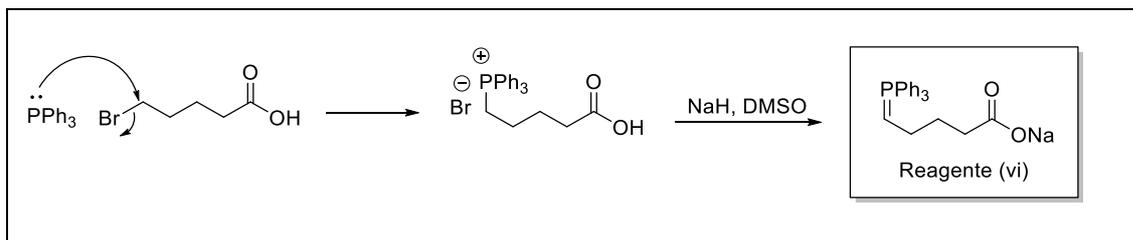
- i. **Represente** a fórmula estrutural do reagente gerado pela mistura do álcool propargílico com amideto de lítio, empregado na conversão de **A** para **B**.
- ii. **Represente** a fórmula estrutural do produto obtido pela reação do álcool **C** com o reagente (ii).
- iii. **Represente** a fórmula estrutural do intermediário formado pela reação do produto da questão acima (3b) com um equivalente de LiNH_2 .



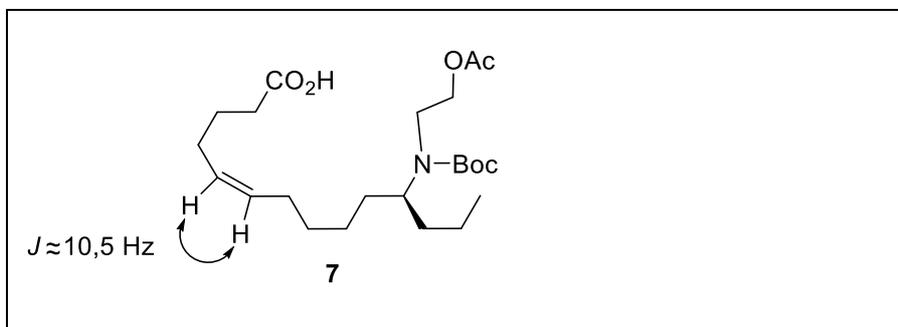
7.4. **Indique** as configurações absolutas (*R* ou *S*) para os centros assimétricos dos compostos **4**, **5** e **8**.



7.5. **Mostre** como o reagente (**vi**), utilizado na transformação de **F** em **7**, é formado a partir do ácido 5-bromopentanóico.



7.6. Para o composto **7** a estereoquímica da ligação dupla não foi indicada. Sabendo que a constante de acoplamento entre os átomos de hidrogênio da ligação dupla é $J \approx 10,5$ Hz, **represente a fórmula** deste composto com a estereoquímica correta.



7.7. Indique outro reagente que poderia ter sido utilizado no lugar de PCC na conversão de **6** em **F**.

Poderia ser empregado reagente de Swern, DesMartin.

7.8. Observe que o composto **8** tem o fragmento $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$. O espectro de RMN de H desse composto, dentre outros, apresenta os seguintes sinais: $\delta = 4,33$ (1H), $3,98$ (1H), $3,00$ (1H), $2,79$ (1H).

- Correlacione os sinais acima com os átomos de hidrogênio do fragmento mostrado.
- Explique por que cada átomo de hidrogênio dos grupos CH_2 apresenta um sinal distinto.

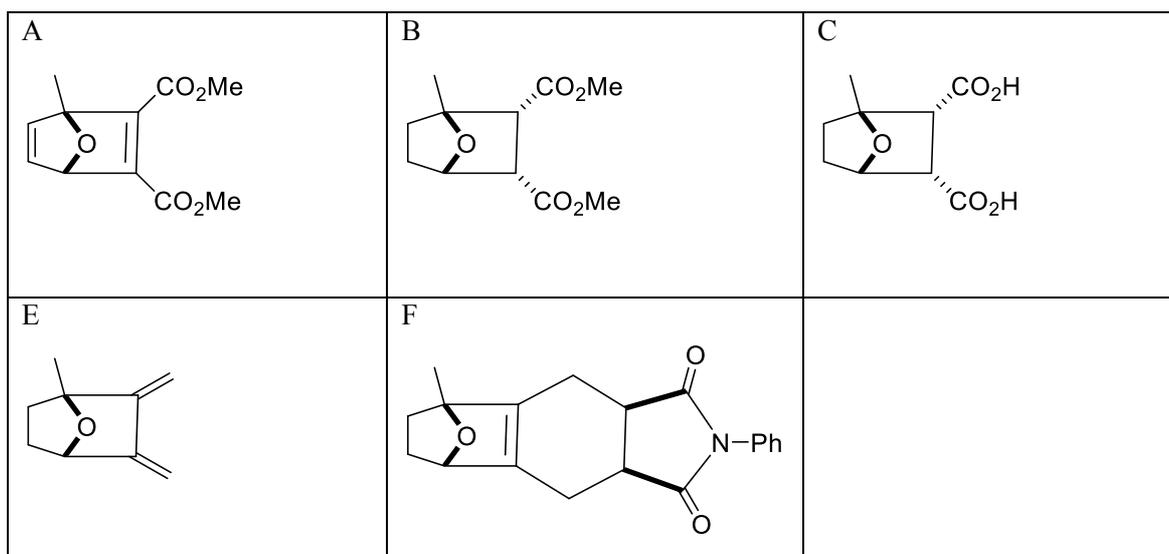
i. Os sinais em $\delta = 4,33$ (1H), $3,98$ (1H) correspondem aos átomos de hidrogênios do carbono ligado ao oxigênio, enquanto os sinais em $\delta = 3,00$ (1H), $2,79$ (1H) são devidos ao grupo CH_2 ligado ao nitrogênio, que estão menos desblindados que o outro em função de o átomo de nitrogênio ser menos eletronegativo que o oxigênio.

ii. A cada átomo de H corresponde um sinal, pois eles não são quimicamente equivalentes em função de o composto apresentar um centro de quiralidade.

Problema 8**13% do total**

8.1.	8.2.	8.3.	8.4.	8.5.	8.6.	Total
30	10	0	10	20	20	90

8.1. Represente as fórmulas estruturais dos compostos A-C e E-F.



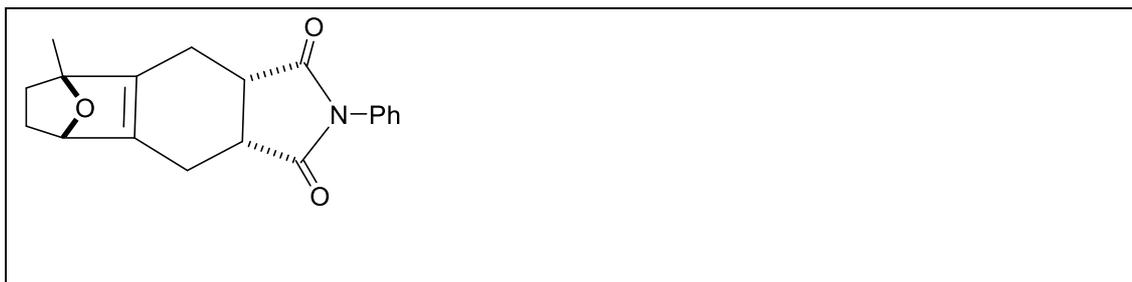
8.2. Escreva as fórmulas dos reagentes D.

MsCl e uma base: piridina, trietilamina etc.

8.3. Calcule o rendimento global da rota de síntese para a obtenção da substância 1.

Anulada

8.4. A reação de conversão de **E** em **F** pode conduzir a dois produtos diastereoisoméricos, sendo **F** o produto majoritário. Represente a fórmula estrutural do produto minoritário.



8.5. No espectro na região do Infravermelho da substância **C** não foi observada a banda de estiramento entre 1720 a 1750 cm^{-1} , presente no espectro da substância **B**. Justifique.

Não foi observada a banda de estiramento entre 1720 a 1750 cm^{-1} , pois as carbonilas dos ésteres foram reduzidas.

8.6. Escreva no círculo abaixo a configuração absoluta (*R* ou *S*) para o centro assimétrico, indicado pela seta, do composto representado a seguir.

