

PROGRAMA NACIONAL OLIMPIADAS DE QUÍMICA

OLIMPIADA BRASILEIRA DE QUÍMICA

OBQ – 2019 – FASE VI

Caderno de Problemas

Tabela Periódica com massas atômicas relativas

1 1 H 1.008	2																18 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 -

Instruções

- O caderno de problemas tem 25 páginas, e o caderno de respostas tem 35 páginas.
- As questões são idênticas nos textos do caderno de problemas e do de respostas.
- Certifique-se de inserir seu código em todas as folhas do caderno de respostas.
- Todos os resultados devem ser escritos nas caixas apropriadas no caderno de respostas. Caso o espaço não seja suficiente, utilize o verso das folhas do caderno de respostas.
- Escreva os cálculos relevantes nas caixas apropriadas quando necessário. Se você fornecer apenas o resultado final para questões complicadas, você não receberá pontos.
- Use o verso das folhas do caderno de problemas se você precisar de rascunhos.
- A pontuação discriminada na tabela em cada problema, no caderno de resposta, refere-se apenas ao peso relativo das questões (itens) do problema e não à pontuação absoluta de cada item. A pontuação de cada problema, para composição da nota final, é dada na forma de porcentagem referente à pontuação total.
- É permitido o uso de calculadora científica não programável.
- Esta prova tem duração de 5 horas.
- Você pode ficar com o caderno de problemas.

Constantes físicas, Unidades, Fórmulas e Equações

Constante universal dos gases.....	$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Pressão padrão.....	$p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pressão atmosférica.....	$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg (torr)}$
Pi.....	$\pi = 3,14$
Mudança de base em logaritmos.....	$\log x = \frac{1}{\ln 10} \ln x$
Zero na escala Celsius.....	$273,15 \text{ K}$
Angstrom.....	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 picômetro (pm).....	10^{-12} m
1 nanômetro (nm).....	10^{-9} m
Massa do elétron.....	$m_e = 9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Carga do elétron.....	$q_e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Avogadro.....	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann.....	$k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
Unidade de massa atômica.....	$1 \text{ uma} = 1,661 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Faraday.....	$F = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$
Elétron-volt.....	$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J} = 96.485 \text{ J mol}^{-1}$
Constante de Planck.....	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidade da luz.....	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante do produto iônico água a 25 °C.....	$K_w = 1,0 \times 10^{-14}$
Equação do gás ideal	$pV = nRT$
Equação de van der Waals para os gases reais.....	$p = \frac{nRT}{V-nb} - a \frac{n^2}{V^2}$
Primeira lei da termodinâmica.....	$\Delta U = q + w$
Potência de entrada para um dispositivo eletrônico.....	$P = UI$, onde U é a voltagem e I a corrente elétrica
1 cal.....	$4,184 \text{ J}$
Entalpia	$H = U + pV$
Energia de Gibbs.....	$G = H - TS$

Energia de Gibbs..... $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$

Energia de Gibbs..... $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nF E^\circ_{cel}$

Quociente da reação para uma reação $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Variação de entropia..... $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, onde q_{rev} é o calor para um processo reversível

..... $\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$ (para a expansão isotérmica de um gás ideal)

Equação de Nernst-Peterson.....

Energia do fóton..... $E = h c \lambda^{-1}$

Lei de Lambert-Beer..... $A = \log I_0/I = \epsilon l C$

Número de onda..... $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Massa reduzida, μ , para uma molécula AX..... $\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$

Leis integradas de velocidade:

Ordem zero $[A] = [A]_0 + kt$

Primeira ordem $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

Segunda ordem $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

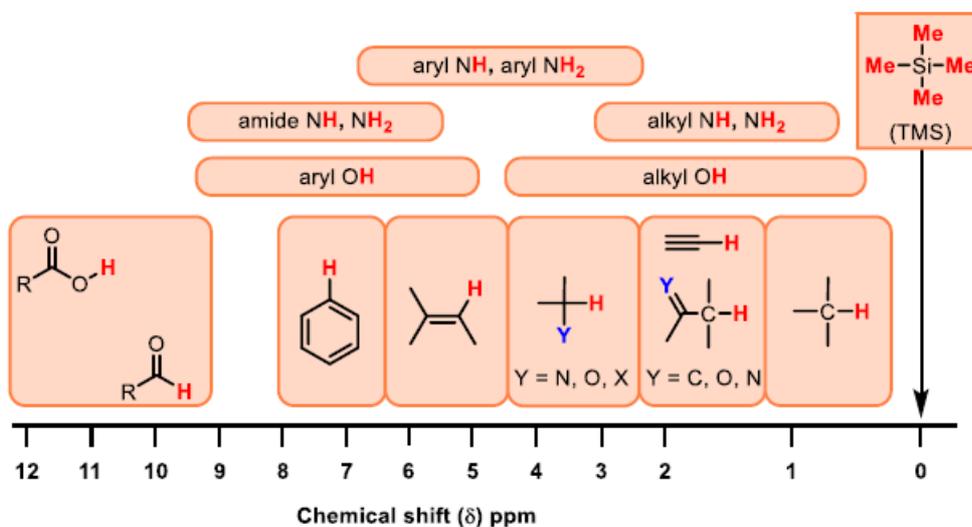
Equação de Arrhenius..... $k = A e^{-E_a/RT}$

Meia-vida para um processo de primeira ordem..... $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

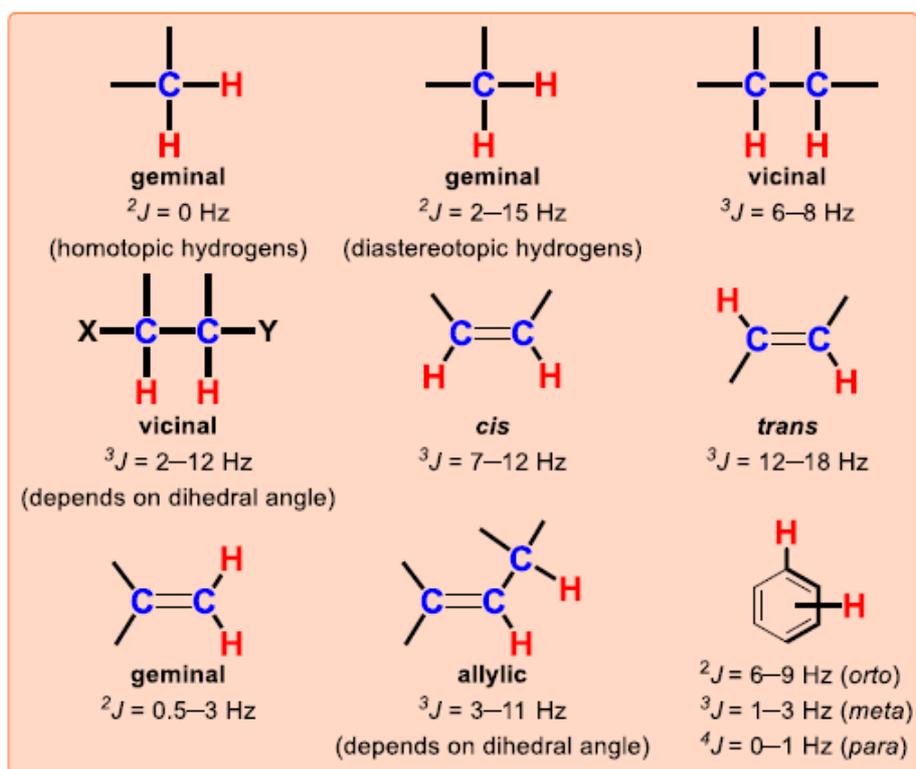
Equação para uma curva de calibração linear..... $y = mx + n$

Desvio padrão..... $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$

RMN ^1H



Constantes de acoplamento típicas H-H (em Hz)



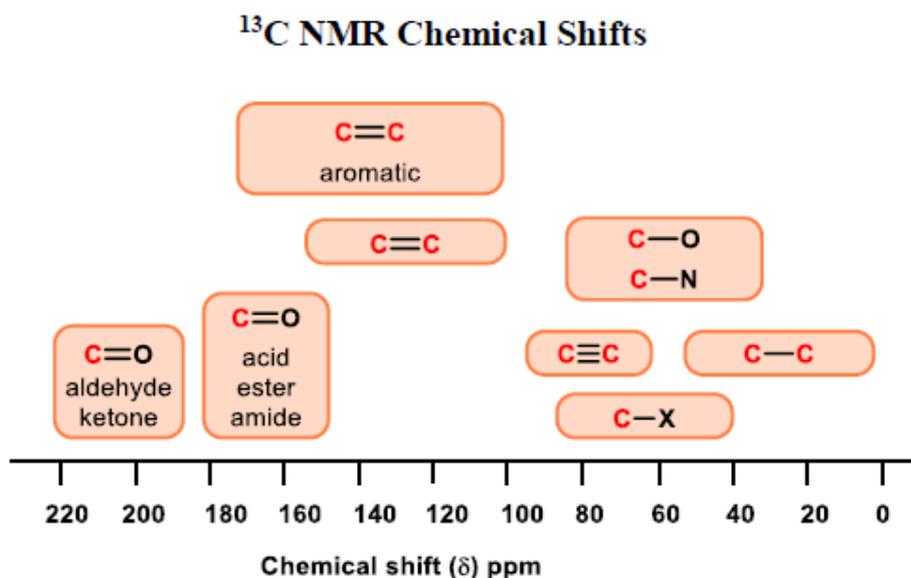
RMN ^{13}C 

Tabela de frequência de absorção no IV

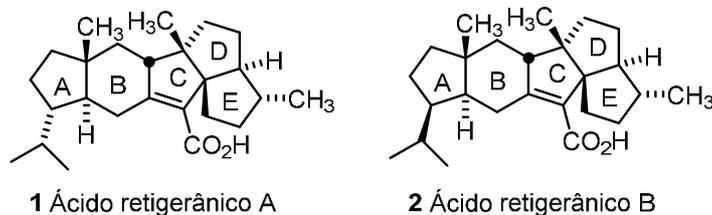
Functional Group	Type of Vibration	Absorption Frequency Region (cm^{-1})	Intensity
Alcohol			
O–H	(stretch, H–bonded)	3600–3200	strong, broad
	(stretch, free)	3700–3500	strong, sharp
C–O	(stretch)	1150–1050	strong
Alkane			
C–H	stretch	3000–2850	strong
	bending	1480–1350	variable
Alkene			
=C–H	stretch	3100–3010	medium
	bending	1000–675	strong
C=C	stretch	1680–1620	variable
Alkyl Halide			
C–F	stretch	1400–1000	strong
C–Cl	stretch	800–600	strong
C–Br	stretch	600–500	strong
C–I	stretch	500	strong
Alkyne			
C–H	stretch	3300	strong, sharp
C \equiv C	stretch	2260–2100	variable, not present in symmetrical alkynes
Amine			
N–H	stretch	3500–3300	medium (primary amines have two bands; secondary have one band, often very weak)
C–N	stretch	1360–1080	medium-weak

N-H	bending	1600	medium
Aromatic			
C-H	stretch	3100–3000	medium
C=C	stretch	1600–1400	medium-weak, multiple bands
Carbonyl			
C=O	stretch	1820–1670	strong
Acid			
C=O	stretch	1725–1700	strong
O-H	stretch	3300–2500	strong, very broad
C-O	stretch	1320–1210	strong
Aldehyde			
C=O	stretch	1740–1720	strong
C-H	stretch	2850–2820 & 2750–2720	medium, two peaks
Amide			
C=O	stretch	1690–1640	strong
N-H	stretch	3500–3100	unsubstituted have two bands
	bending	1640–1550	
Anhydride			
C=O	stretch	1830–1800 & 1775–1740	two bands
Ester			
C=O	stretch	1750–1735	strong
C-O	stretch	1300–1000	two bands or more
Ketone			
acyclic	stretch	1725–1705	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850	strong
	stretch	4-membered - 1780	strong
	stretch	5-membered - 1745	strong
	stretch	6-membered - 1715	strong
	stretch	7-membered - 1705	strong
α,β -unsaturated	stretch	1685–1665	strong
conjugation moves absorptions to lower wavenumbers			
aryl ketone	stretch	1700–1680	strong
Ether			
C-O	stretch	1300–1000 (1150–1070)	strong
Nitrile			
C \equiv N	Stretch	2260–2210	medium
Nitro			
N-O	stretch	1560–1515 & 1385–1345	strong, two bands

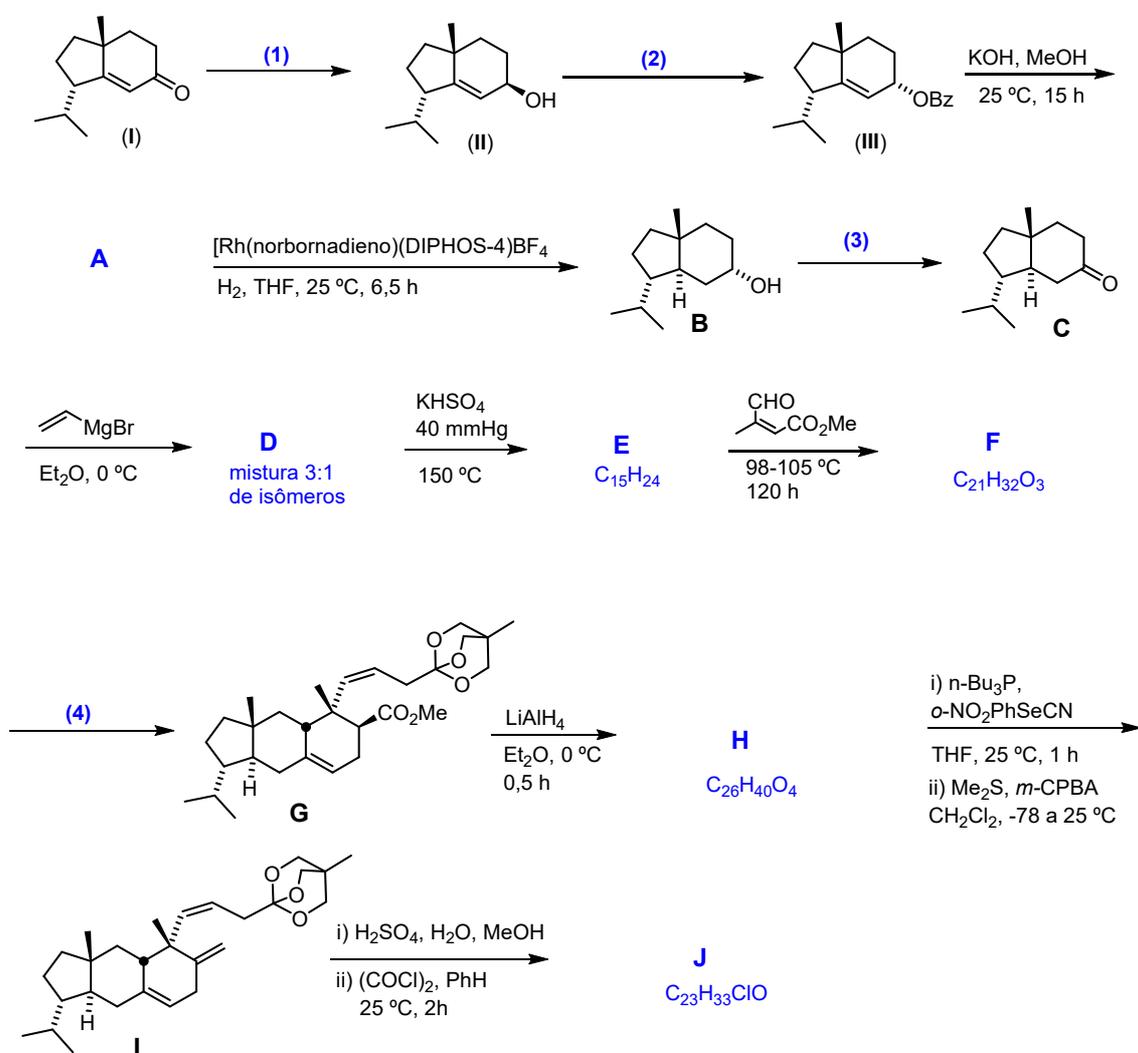
Problema 1

20% do total

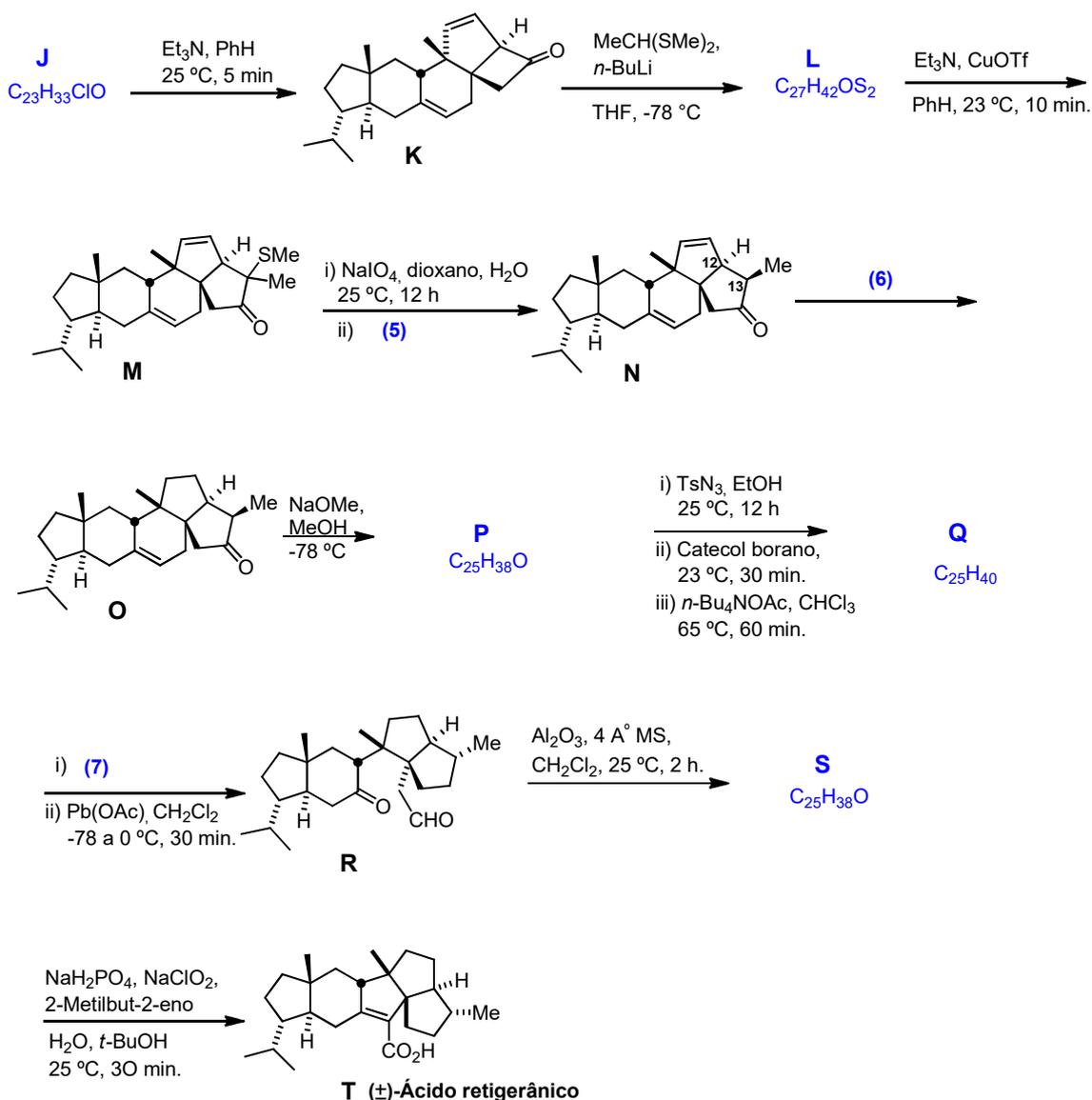
Os ácidos retigerânicos A (1) e B (2) são sesquiterpenos pentacíclicos com esqueleto triquinano, produzidos em grande quantidade (0,5 a 3% em massa) pelos líquens *Laboria retigera* e *L. subretigera*, encontrados no Himalaia em altitudes que chegam a 4.000 metros. O ácido (1) foi isolado em 1965 e sua estrutura elucidada em 1972. A primeira síntese racêmica de (1) foi realizada em 1985 pelo grupo de Elias J. Corey, tendo sido seguida por outras sínteses.



A síntese desenvolvida por Corey e colaboradores é apresentada nos esquemas 1 e 2. Como a síntese é racêmica, o material de partida (I) foi utilizado na forma racêmica.



Esquema 1



Esquema 2

1.1 Forneça os reagentes 1-4, bem como as fórmulas estruturais dos compostos **A**, **D**, **E**, **F**, **H** e **J**, necessários para completar o esquema 1.

Observação: Para o composto **D**, não é necessário apresentar a estereoquímica do novo centro quiral formado. O composto **F** é formado como uma mistura de isômeros, sendo o composto principal isolado por cromatografia líquida de alto desempenho. Para este composto, represente apenas a fórmula do estereoisômero formado em maior quantidade.

1.2 Forneça os reagentes **6** e **7**, bem como as fórmulas estruturais dos compostos **P**, **Q** e **S**, necessários para completar o esquema 2.

1.3 A redução do composto **A** resultou na formação de **B** como isômero majoritário. Represente a fórmula estrutural de um estereoisômero de **B** que poderia ter sido formado caso o catalisador à base de Rh não tivesse sido empregado.

1.4 A reação de **H** com $n\text{-Bu}_3P/o\text{-NO}_2\text{PhSeCN}$ resulta na formação de um composto intermediário que é posteriormente oxidado para resultar na formação do composto **I**. Esse método é conhecido como “Desidratação de Grieco”. Represente a fórmula estrutural desse composto intermediário.

1.5 A conversão de **I** em **J** envolve duas etapas, sendo a primeira uma reação de hidrólise. Represente a fórmula estrutural desse produto de hidrólise.

1.6 Represente a fórmula estrutural do intermediário formado durante a conversão de **J** em **K**.

1.7 Represente a fórmula estrutural do produto resultante da reação de **M** com NaIO_4 . A fórmula molecular desse composto é $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{S}$.

1.8 Para transformar **M** em **N**, quais dos seguintes reagentes podem ser usados na etapa (ii), ou seja, quais são as possibilidades para o reagente **5**?

- ii) $\text{Al}(\text{Hg})$, THF, H_2O
- ii) SmI_2 , HMPA
- ii) LiAlH_4 ; ii) H_3O^+
- ii) Bu_3SnH , AIBN
- ii) H_2SO_4 conc.
- ii) NaBH_4 , MeOH; AgI

1.9 Considerando que o ângulo diedro entre os átomos de hidrogênio ligados nos carbonos 12 e 13 no composto **N** é aproximadamente 0° , o valor da constante de acoplamento vicinal (3J) entre esses átomos deve ser aproximadamente:

<input type="checkbox"/>	8,5 Hz
<input type="checkbox"/>	0 Hz
<input type="checkbox"/>	2 Hz
<input type="checkbox"/>	12 Hz
<input type="checkbox"/>	4 Hz
<input type="checkbox"/>	18 Hz

Códigos e fórmulas:

DEAD - Azodicarboxilato de dietila

BzOH – Ácido benzóico

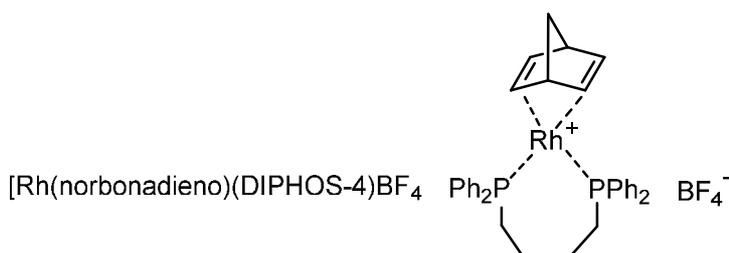
Bz – Grupo benzoil(a)

TMS_2NK - *Bis*(trimetilsilil)amida de potássio

Ts – Grupo tosil(a)

Ac – Grupo acetil(a)

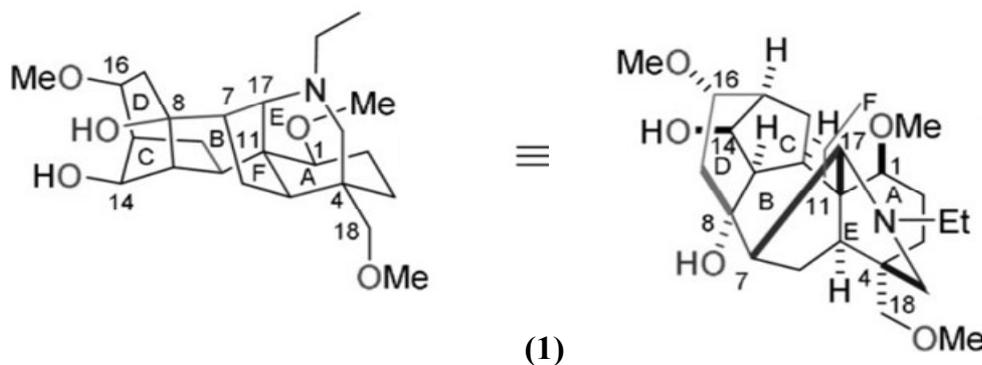
OTf – Grupo trifila



Problema 2

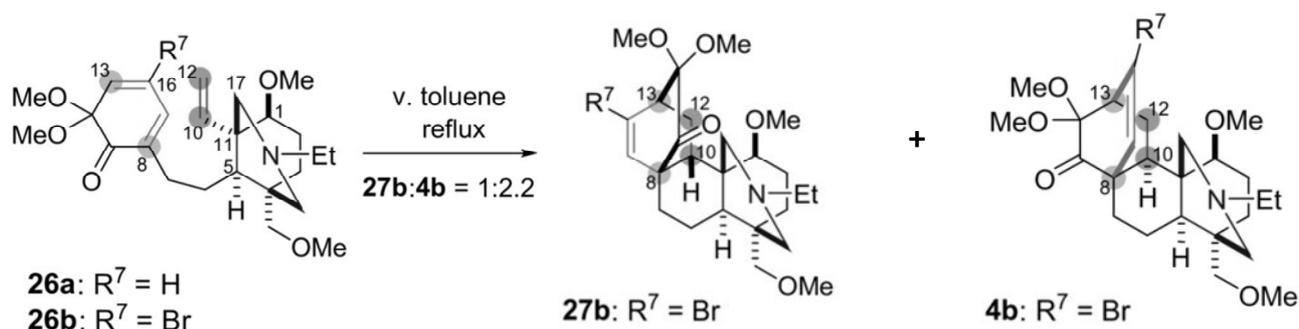
12% do total

Kamakura e colaboradores (2020), realizaram a síntese total de um alcaloideterpenoico com 12 estereocentros, a Talatisamina(1), que apresenta entre outras atividades biológicas propriedades antiarrítmicas, atuando como inibidor dos canais de potássio. O processo de síntese abordado requer 33 etapas e utiliza como material de partida a 2-ciclohexenona.



Sobre a síntese da Talatisamina responda os itens a seguir:

2.1 Em uma das etapas da síntese, o intermediário **26b** é convertido ao intermediário **4b**, como o esquematizado a seguir. Sobre essa transformação responda:



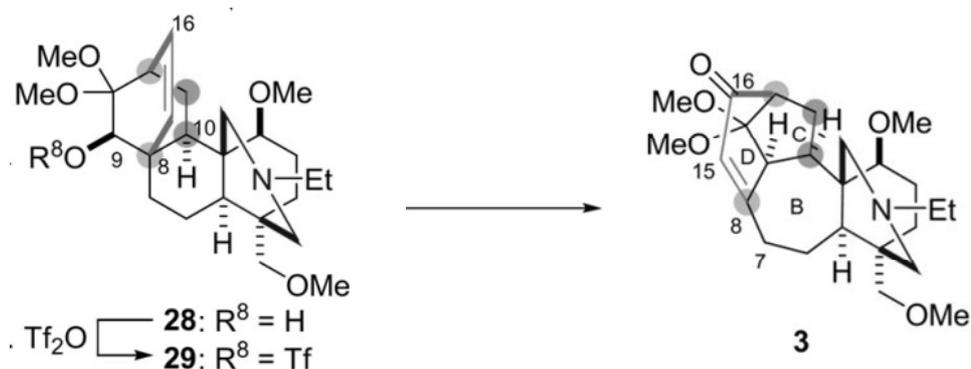
2.1.1 Qual o tipo de reação envolvida?

2.1.2 Quantos elétrons π estão envolvidos?

2.1.3 Esquematize o mecanismo da reação. Além da formação de **4b**, também é observada a formação de um subproduto, **27b**. Mostre o que acontece.

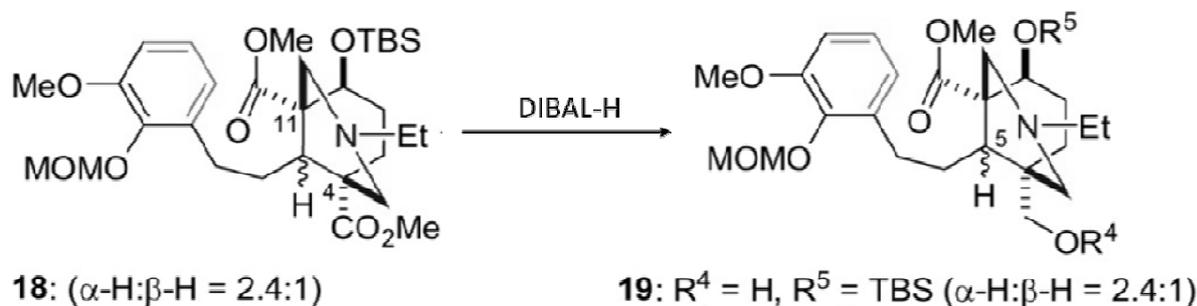
2.2 Por tratamento do triflato intermediário **29** com DBU(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) em DMSO(dimetilsulfóxido) à 120 °C, obtém-se o intermediário **3** com 83% de rendimento, via rearranjo de Wagner-Meerwein. Proponha um mecanismo para a reação.

Observação: Note que o alinhamento antiperiplanar das ligações entre C8-C10 e C9-O, permite que ocorra uma migração 1,2, estereoespecífica a partir da perda do grupo triflato.



Tf= trifluorometanosulfonila

2.3 A etapa da síntese da Talatisamina, que converte 18 em 19 consiste no tratamento do intermediário 18 com DIBAL-H (hidreto de di-isobutilalúminio). No composto 18, há dois grupos metoxicarbonilas, em C4 e C11 respectivamente e somente o grupo em C4 reagi.

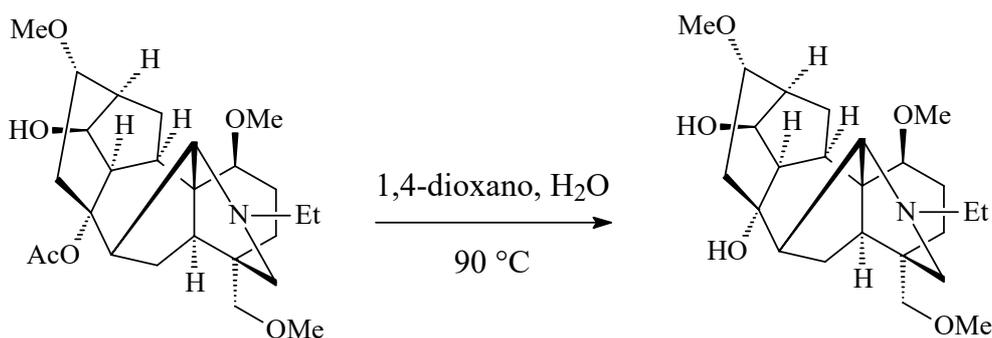


TBS = *t*-butildimetilsilil

2.3.1 Que tipo de reação ocorreu?

2.3.2 Por que houve esta seletividade?

2.3.3 Que reação é esta (abaixo) para a obtenção da Talatisamina(1) a partir de 38?



2.3.3.1 Esta reação ocorreu em meio neutro, em reações desse tipo poderiam ser utilizados outros meios? Quais?

Problema 3**11% do total**

O inositol (**ciclo-hexano-1,2,3,4,5,6-hexol**) existe como um conjunto de estereoisômeros; no entanto, o nome inositol é comumente usado para descrever apenas o tipo mais comum, também denominado mio-inositol. O mio-inositol é o **cis-1,2,3,5-trans-4,6-ciclo-hexano-hexol** (**estrutura 1**), que é preparado a partir de um extrato aquoso de grãos de milho.

3.1 A molécula do **mio-inositol** é quiral ou aquiral? ASSINALE com um “x” a resposta correta

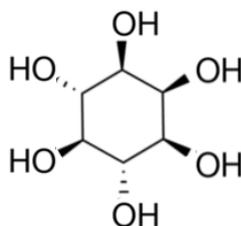
	Quiral		Aquiral
--	--------	--	---------

3.2 Quantos sinais devem conter os espectros de RMN ^1H (somente de hidrogênios ligados a carbono) e ^{13}C do mio-inositol?

Escreva as respostas nos respectivos quadrados.

Nº. de sinais no espectro de RMN ^1H		Nº. de sinais no espectro de RMN ^{13}C	
-----------------------------------------------	--	--------------------------------------------------	--

3.3 Numere os carbonos na estrutura do mio-inositol (figura 1, abaixo), e liste, no quadro após a figura, os carbonos e hidrogênios que dão origem a cada sinal, nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C .



(1) Mio-inositol

Sinais no espectro de RMN ^1H	Hidrogênios que dão origem a cada sinal	Sinais no espectro de RMN ^{13}C	Carbonos que dão origem ao sinal
Sinal a Sinal b		Sinal a Sinal b	

3.4 Desenhe, dentro da caixa abaixo, as estruturas de todos os demais estereoisômeros do ciclo-hexano-1,2,3,4,5,6-hexol e indique, abaixo de cada estrutura, se a molécula é quiral ou aquiral.

3.5 Desenhe, novamente, a estrutura de um dos estereoisômeros identificados como molécula quiral, no item anterior (item 3.4) e numere, corretamente, todos carbonos.

3.6 Diga quantos sinais devem conter os espectros de RMN ^1H (somente de hidrôgenios ligados a carbono) e ^{13}C , do composto desenhado no item anterior (item 3.5).

Escreva as respostas nos respectivos quadrados.

Nº. de sinais no espectro de RMN ^1H	
-----------------------------------------------	--

Nº. de sinais no espectro de RMN ^{13}C	
--------------------------------------------------	--

3.7 Liste, no quadro abaixo, os carbonos e hidrôgenios que dão origem a cada sinal, nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C , desse composto.

Sinais no espectro de RMN ^1H	Hidrôgenios que dão origem a cada sinal
Sinal a Sinal b	

Sinais no espectro de RMN ^{13}C	Carbonos que dão origem a cada sinal
Sinal a Sinal b	

Problema 4

13% do total

Um composto muito importante em estudos de magnetismo é a magnetita Fe_3O_4 , que é um espinélio do tipo AB_2O_4 , onde A e B são os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Em altas pressões o espinélio torna-se invertido, e a reação é reversível com o aumento da temperatura.

4.1 Desenhe o diagrama dos orbitais d para os dois íons nos dois casos. Considere que $\Delta_o = 9400 \text{ cm}^{-1}$ (Fe^{2+}) e 14000 cm^{-1} (Fe^{3+}) e que a energia de emparelhamento $P = 17600 \text{ cm}^{-1}$ (Fe^{2+}) e 30000 cm^{-1} (Fe^{3+}).

4.2 Qual espinélio é o mais estável? Justifique com a energia de estabilização de campo ligante.

4.3 A magnetita possui uma estrutura cúbica de face centrada com 8 unidades Fe_3O_4 por célula unitária. Sua densidade medida experimentalmente é $5,17 \text{ g/cm}^3$. Estime o parâmetro “a” da célula unitária.

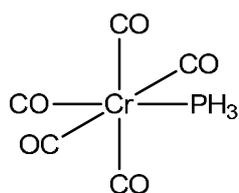
4.4 Com base nos valores de desdobramento Δ_o (para compostos octaédricos) e energias de emparelhamento P (fornecidos em alguns casos) ou usando apenas a configuração eletrônica indique se os complexos a seguir são paramagnéticos ou diamagnéticos. Esboce para cada um deles o diagrama dos orbitais d.

- $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ($\Delta_o = 13000 \text{ cm}^{-1}$, $P = 21000 \text{ cm}^{-1}$)
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($\Delta_o = 23000 \text{ cm}^{-1}$, $P = 21000 \text{ cm}^{-1}$)
- $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (tetraédrico)
- $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (quadrado planar)

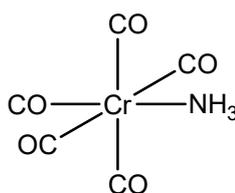
4.5 Existem 3 possíveis isômeros quadrado-planares com fórmula a $\text{Pt}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{ClBr}$. Dada a seguinte ordem para o efeito trans desses ligantes: $\text{CO} > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$ e tendo em vista a ordem dos grupos de partida: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NH}_3 > \text{CO}$ sugira a síntese dos três possíveis isômeros a partir de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

4.6 O composto PCl_5 , quando no estado sólido, possui a fórmula $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$. Desenhe a estrutura de Lewis do PCl_5 e dos íons presentes no estado sólido.

Foram realizados cálculos sobre as mudanças que ocorrem quando os compostos a seguir são oxidados, com o metal perdendo um elétron.



Composto 1



Composto 2

4.7 Qual o efeito da oxidação nas distâncias de ligação Cr-C e C-O?

4.8 O efeito da oxidação sobre as distâncias Cr-P (Composto 1) e Cr-N (Composto 2) é o mesmo? Explique

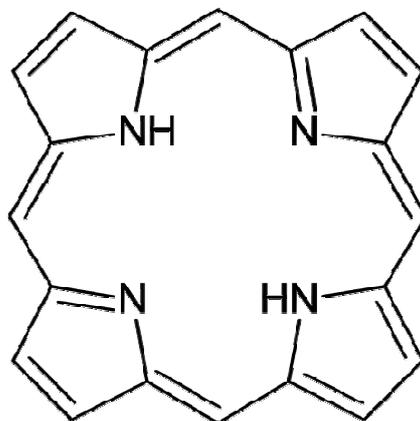
4.9 Ao se trocar dois ligantes CO da estrutura do composto 1 por um $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ e um NH_3 podem ser formados dois isômeros de posição. Desenhe a estrutura dos dois isômeros e indique se algum desses isômeros possui isomeria óptica.

4.10 Quantos picos relativos ao CO aparecerão do espectro de infravermelho para cada isômero do item anterior?

Problema 5

13% do total

As porfirinas são polienos cíclicos e conjugados, pertencentes à classe dos macrociclos tetrapirrólicos. Estão presentes em várias proteínas, desempenhando importantes papéis em atividades biológicas, tais como: transporte e armazenamento de oxigênio (hemoglobina e mioglobina) e oxidação catalítica (monooxigenase dependente do citocromo P-450). A estrutura geral da molécula de uma porfirina é apresentada a seguir.



Essa molécula é plana, e assim podemos considerar, de maneira aproximada, que os elétrons π estejam confinados em um quadrado de lado a . Com base nessas informações:

5.1 Determine a expressão para os níveis de energia e a degenerescência dos oito (8) primeiros níveis de energia diferentes para essa molécula em função da constante de Planck (h), da massa do elétron (m_e) e de a .

Sabendo que essa molécula tem 18 elétrons π em conjugação direta e que o lado do quadrado tem comprimento aproximadamente igual a 1000 pm:

5.2 Desenhe o diagrama de energia e o **preencha** para os elétrons π .

5.3 Calcule o valor da energia do orbital ocupado de maior energia (HOMO).

5.4 Calcule o valor da energia do orbital desocupado de menor energia (LUMO).

5.5 Calcule o comprimento de onda (λ), em nm, da radiação que a molécula deve absorver para que ocorra a transição eletrônica entre esses 2 orbitais (HOMO para LUMO).

A mecânica molecular é uma área da ciência que usa as leis da física clássica para prever propriedades estruturais e moleculares. O conjunto de equações empíricas e parâmetros usados em cada esquema de mecânica molecular é chamado de **campo de força**. Em um campo de força são tabelados, por exemplo, os valores médios das constantes de força dos comprimentos e ângulos de diversos tipos de ligações químicas, calculados para diferentes moléculas utilizando cálculos mais precisos de mecânica quântica e dados experimentais de espectroscopia no infravermelho e micro-ondas. Sabe-se que os cálculos de mecânica molecular são apenas aproximações, pois as propriedades das moléculas são regidas pelas leis da mecânica quântica. No entanto, existem métodos sofisticados de mecânica molecular que representam aproximações razoáveis e são extremamente importantes em estudos de modelagem molecular, especialmente nas simulações de dinâmica molecular, usadas para avaliar a estabilidade de um ligante em um sítio ativo de uma proteína. Cálculos semelhantes são computacionalmente inviáveis usando métodos de mecânica quântica, pois envolvem sistemas contendo milhares de átomos. A Tabela a seguir mostra alguns dados do campo de força GAFF (*General Amber Force Field*) para algumas ligações simples (Wang, J., Wolf, R. M., Caldwell, J. W., Kollman, P. A., & Case, D. A. (2004). Development and testing of a general amber force field. *Journal of Computational Chemistry*, 25(9), 1157–1174. <https://doi.org/10.1002/jcc.20035>).

Átomo i	Átomo j	$R_{ij}/\text{Å}$	$\ln K_{ij}/(\text{N m}^{-1})$
H	C	1,090	6,217
H	N	1,010	6,057
C	N	1,470	7,504
C	O	1,440	7,347

em que R_{ij} é o comprimento da ligação entre os átomos i e j e K_{ij} é a constante de força da ligação entre esses mesmos átomos. Com base nos dados da tabela:

5.6 Calcule a frequência de estiramento da ligação C–H em cm^{-1} .

5.7 Calcule a energia no ponto zero para o estiramento da ligação N–H em cm^{-1} .

5.8 Na molécula da porfirina o comprimento da ligação entre C e N deve ser:

- maior que 1,470 Å.
- igual a 1,470 Å.
- menor que 1,470 Å.

5.9 Na molécula de CO a constante de força da ligação deve ser:

- maior que 1551 N m^{-1} .
- igual a 1551 N m^{-1} .
- menor que 1551 N m^{-1} .

5.10 O comprimento da ligação entre C e oxigênio na molécula de CO é igual a 112 pm. **Determine** a diferença de energia entre as linhas do espectro rotacional do CO em cm^{-1} .

OBS: Nos cálculos das massas reduzidas necessárias utilize os números de massa dos isótopos mais abundantes dos elementos (^1H , ^{12}C , ^{14}N e ^{16}O).

Equações Problema 5

12/06/2020

Energia da partícula na caixa unidimensional

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

Energia da partícula na caixa bidimensional

$$E_{n_1, n_2} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right)$$

Relação entre variação de energia em uma transição e frequência

$$\Delta E = h\nu$$

Relação entre frequência e comprimento de onda

$$\lambda\nu = c$$

Energia dos níveis de energia vibracionais em um oscilador harmônico

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Relação entre a frequência vibracional e a constante de força

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Massa reduzida

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

Energia dos níveis rotacionais em um rotor rígido

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Momento de inércia

$$I = \mu R^2$$

Problema 6

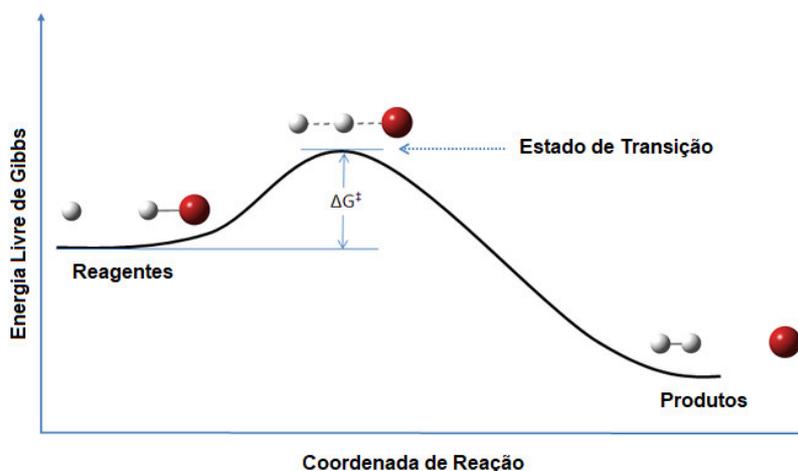
10% do total

A Teoria do Estado de Transição (TET) descreve um hipotético estado de transição que ocorre no espaço entre reagentes e produtos em uma reação química. Este é um modelo muito útil para explicar as velocidades de reações químicas elementares. Se a constante de velocidade (k) para uma reação é conhecida, a TET pode ser usada com sucesso para calcular a entalpia de ativação, a entropia de ativação e a energia livre de Gibbs de ativação.

Para a seguinte reação elementar



representada no diagrama abaixo,



a constante de velocidade pode ser calculada empregando a seguinte expressão:

$$k = \frac{K_B T}{h} e^{\left(\frac{-\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{K_B T}\right)} \frac{q_{\text{HHBr}}^\ddagger}{q_{\text{H}} q_{\text{HBr}}} N_A$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, h é a constante de Planck, $\Delta\varepsilon_0^\ddagger$ é a diferença entre a energia vibracional do ponto zero do estado de transição e dos reagentes, q_{HHBr}^\ddagger , q_{H} e q_{HBr} são as funções de partição do estado de transição e dos reagentes, respectivamente, e são obtidas pela termodinâmica estatística e N_A é o número de Avogadro, onde $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Com base nessas informações:

6.1 Calcule a constante de velocidade dessa reação a 500 K sabendo que: $q_{\text{HHBr}}^\ddagger = 6,22 \times 10^{35} \text{ m}^{-3}$, $q_{\text{H}} = 4,254 \times 10^{30} \text{ m}^{-3}$, $q_{\text{HBr}} = 6,161 \times 10^{34} \text{ m}^{-3}$, $\Delta\varepsilon_0^\ddagger = 8,3 \times 10^{-21} \text{ J}$, $K_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ e $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ Js}$.

6.2 Sabendo que $k = \frac{K_B T}{hc^0} e^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{K_B T}\right)}$ é outra forma de expressar a dependência da constante de velocidade teórica com a temperatura, onde c^0 é a concentração padrão de 1 mol/L, calcule a energia livre de Gibbs molar de ativação.

6.3 Calcule a constante de velocidade da reação inversa a 500 K considerando que o estado de transição é o mesmo, que $\Delta\varepsilon_0^\ddagger = 1,24 \times 10^{-19} \text{ J}$, $q_{\text{Br}} = 6,004 \times 10^{33} \text{ m}^{-3}$ e $q_{\text{H}_2} = 3,386 \times 10^{31} \text{ m}^{-3}$.

6.4 Use os valores das constantes de velocidade direta e inversa para calcular a constante de equilíbrio teórica a 500 K para a reação.

6.5 A partir das informações termodinâmicas abaixo sobre as espécies envolvidas, calcule a constante de equilíbrio nessa temperatura. Compare a ordem de grandeza da constante de equilíbrio teórica com a termodinâmica.

$$\Delta_f G^\circ(\text{Br}(g), 298\text{K}) = 82,396 \text{ kJ.mol}^{-1} / \Delta_f H^\circ(\text{Br}(g), 298\text{K}) = 111,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{HBr}(g), 298\text{K}) = -53,45 \text{ kJ.mol}^{-1} / \Delta_f H^\circ(\text{HBr}(g), 298\text{K}) = -36,40 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

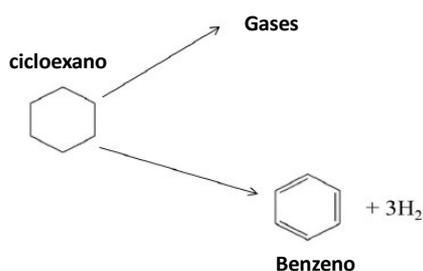
$$\Delta_f G^\circ(\text{H}(g), 298\text{K}) = 203,25 \text{ kJ.mol}^{-1} / \Delta_f H^\circ(\text{H}(g), 298\text{K}) = 217,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$R = 8,3145 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

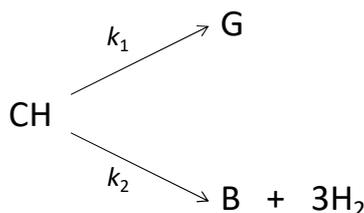
Problema 7

11% do total

No artigo intitulado “Effect of cyclohexane as hydrogen-donor in ultradispersed catalytic upgrading of heavy oil” (*Fuel Processing Technology*, v. 138, 2015, pp. 724-733), Hart *et al.* (2015) utilizam o ciclo-hexano (temperatura de ebulição = 80,7 °C, densidade 0,78 g/cm³ e massa molar = 84 g.mol⁻¹) como doador de hidrogênio num reator de craqueamento de petróleo, com a intenção de impedir a desativação do catalisador Ni-Mo/Al₂O₃ (níquel e molibdênio suportados em óxido de alumínio), que ocorre devido à formação de carvão coque. Eles observaram que ao aumentar a proporção de ciclo-hexano em relação ao petróleo, há um aumento na fração de produtos líquidos do craqueamento e diminuição do teor de coque obtido. O papel do ciclo-hexano é, portanto, fornecer hidrogênio para reações que limitam os precursores do coque, sendo a liberação do hidrogênio iniciada a partir da adsorção da molécula do hidrocarboneto sobre o catalisador de Ni-Mo/Al₂O₃ seguindo-se desidrogenações que convertem o ciclo-hexano em benzeno. Vale ressaltar que ao ser adsorvido no catalisador o ciclo-hexano também pode passar por reações seletivas de abertura do anel para formar metano, etano, propano, butano, isopropano e etc. Assim, o ciclo-hexano sofre reações paralelas irreversíveis que podem ser representadas como:



Ou genericamente:



Onde k_1 e k_2 são as constantes de velocidade das reações paralelas. Considerando que as reações acima são de primeira ordem, podemos escrever para a velocidade de consumo do ciclo-hexano a seguinte equação diferencial:

$$\frac{d[CH]}{dt} = -k_1[CH] - k_2[CH] = -(k_1 + k_2)[CH]$$

Que após integração entre uma concentração inicial de ciclo-hexano, $[CH]_0$ no tempo $t = 0$ e uma certa concentração de ciclo-hexano, $[CH]$ no tempo $t = t$, fornece:

$$[CH] = [CH]_0 \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}$$

Na primeira reação, considerando-se (idealmente) que os gases podem ser representados por apenas um produto simples, **G**, a equação que mostra a dependência da concentração deste com o tempo é:

$$[G] = \frac{k_1 [CH]_0}{(k_1 + k_2)} \cdot (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

Da mesma forma, na segunda reação, para o benzeno, **B**, e para o **H₂**, temos:

$$[B] = \frac{k_2 [CH]_0}{(k_1 + k_2)} \cdot (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

$$[H_2] = \frac{3k_2 [CH]_0}{(k_1 + k_2)} \cdot (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

Considerando apenas aspectos cinéticos (ou seja, sem levar em conta aspectos termodinâmicos), responda os itens a seguir:

7.1 Quais os valores de k_1 e k_2 , em min^{-1} , na temperatura da reação ($425\text{ }^\circ\text{C}$), sabendo que o consumo de ciclo-hexano tem meia-vida de 3 horas e 51 minutos e que num dado instante observa-se no reator a presença de 0,02 mol de **G** e 0,98 mol de **B**? (Utilize notação científica com duas casas decimais nas suas respostas).

7.2 Desconsiderando a reação posterior do gás hidrogênio dentro do reator e a reação paralela de formação de gases a partir do ciclo-hexano (ou seja, $k_2 \gg k_1$), qual seria a pressão parcial do hidrogênio (considerando-o como gás ideal) após 10 minutos, sendo que no instante inicial o reator é alimentado com 1,0 g (0,012 mol) de ciclo-hexano. O reator tem 100 mL e a reação é realizada a $425\text{ }^\circ\text{C}$. Constante universal dos gases, $R = 0,082\text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 8,314\text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. **Detalhe:** Se por algum motivo você não conseguiu fazer o item anterior, considere: $k_1 = 5,00 \times 10^{-8}\text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 1,50 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$.

Considerando que o processo aqui citado foi otimizado de tal maneira que a reação paralela de formação de gases a partir do ciclo-hexano foi completamente suprimida. Também, desprezando as demais reações no reator, exceto a formação de benzeno a partir do ciclo-hexano, que ainda é de primeira ordem, responda os itens a seguir:

Detalhe: nas condições citadas temos apenas a reação: $\text{CH}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$

7.3 Num típico experimento relativo ao sistema acima, à certa temperatura T , no tempo t , a pressão total medida foi P . Ainda na temperatura T , num tempo muito longo t_∞ (tempo infinito), a pressão medida foi P_∞ . Adotando esta simbologia assinala a opção que mostra a expressão correta para o cálculo da constante de velocidade da reação em termos dos parâmetros medidos. **Dica:** Perceba que a fração $1/e^n$ torna-se zero se o expoente “n” for tomado com valor infinito (mais precisamente tendendo ao infinito). **Observação:** o assinalamento da opção correta somente será aceito acompanhado da devida dedução.

a) $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{P_{\infty}}{P}\right)$

b) $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{3P_{\infty}}{4(P_{\infty} - P)}\right)$

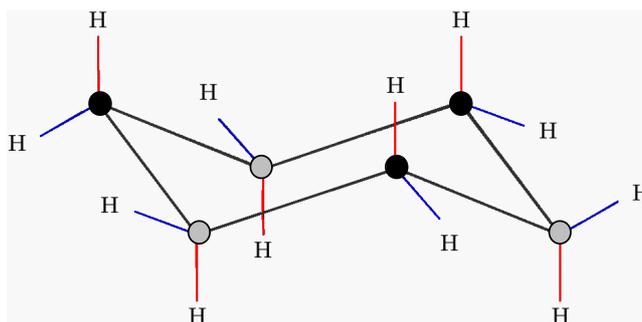
c) $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{3P_{\infty}}{4P_{\infty} - P}\right)$

d) $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{3P_{\infty}}{P_{\infty} - 4P}\right)$

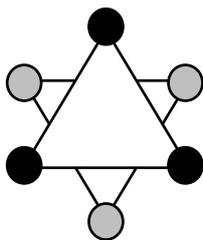
e) $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{4P_{\infty}}{3(P_{\infty} - P)}\right)$

7.4 Ainda sobre o experimento acima, ao realizar-se a reação na temperatura de 450 °C, após 13 minutos a pressão medida foi de 20,33 atm e após um tempo muito longo (tempo infinito) a pressão medida assumiu um valor constante de 30,06 atm. Repetindo-se o experimento a 475 °C, após 5,5 minutos a pressão medida foi de 21,29 atm e após um tempo infinito a pressão alcançou um valor constante de 26,66 atm. Diante destes dados, calcule a energia de ativação da reação, em kJ.mol⁻¹.

Do ponto de vista conformacional, o ciclo-hexano é bastante importante, uma vez que a sua estrutura e dinâmica servem como protótipos para uma grande quantidade de compostos com anéis de seis membros. O ciclo-hexano possui duas conformações mais estáveis, a saber, barco torcido e cadeira. Esta última, mostrada na figura abaixo, tem energia mais baixa que a primeira de cerca de 21 kJ.mol⁻¹, sendo, portanto, a mais estável.



A conformação cadeira pode ser visualizada imaginando-se dois triângulos equiláteros que se sobrepõem, sendo que os carbonos assinalados com bolas claras, na figura acima, formam o triângulo inferior e os carbonos assinalados com bolas escuras formam o triângulo superior. Os hidrogênios em posições axiais e equatoriais são omitidos.



7.5 Com o auxílio desta figura identificamos que o “ciclo-hexano cadeira” possui um eixo de simetria vertical C_n , onde $n = \underline{\hspace{2cm}}$. Adicionalmente, a conformação possui $\underline{\hspace{2cm}}$ eixos perpendiculares C_n , onde $n = \underline{\hspace{2cm}}$.

Complete as lacunas acima, com números, de modo a tornar a assertiva verdadeira.

7.6 O ciclo-hexano possui plano de simetria horizontal?

Sim

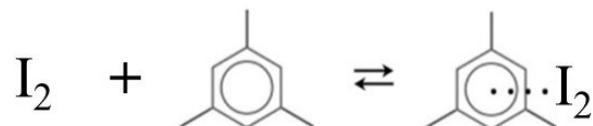
Não

Problema 8**10% do total**

O iodo reage com o mesitileno para formar um complexo com um máximo de absorção a 332 nm em solução de CCl_4 . Para obter a concentração do complexo, pode-se utilizar a Análise Espectrofotométrica na região do visível.

8.1 Forneça uma expressão para calcular a concentração do complexo a partir de uma leitura de absorbância a 332 nm.

A interação entre o iodo e o mesitileno pode ser expressa pela seguinte reação:



com constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[\text{complexo}]}{[\text{I}_2] [\text{mesitileno}]}$$

onde $[\text{complexo}]$, $[\text{I}_2]$ e $[\text{mesitileno}]$ são as concentrações no equilíbrio.

8.2 Forneça uma expressão para o balanço de massas para a concentração total do iodo nas condições de equilíbrio.

8.3 Dado que o produto absorve a 332 nm, mas nenhum dos reagentes tem absorbância significativa a este comprimento de onda, use a constante de equilíbrio, K , e a lei de Beer para mostrar que:

$$\frac{A}{[\text{mesitileno}] [\text{I}_2]_{\text{tot}}} = K\epsilon - \frac{KA}{[\text{I}_2]_{\text{tot}}}$$

onde A é a absorbância a 332 nm, ϵ é a absorvidade molar do complexo a 332 nm, $[\text{mesitileno}]$ é a concentração do mesitileno livre, e $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ é a concentração total de iodo na solução. O comprimento do caminho óptico de célula é 1,000 cm.

8.4 Dados espectrofotométricos para esta reação são mostrados na tabela abaixo. Devido a $[\text{mesitileno}]_{\text{tot}} \gg [\text{I}_2]$, nós podemos dizer que $[\text{mesitileno}] \approx [\text{mesitileno}]_{\text{tot}}$. Baseando-se no gráfico de $A/([\text{mesitileno}][\text{I}_2]_{\text{tot}})$ versus $A/[\text{I}_2]_{\text{tot}}$, **obtenha** a equação para a curva de calibração.

$[\text{mesitileno}]_{\text{tot}}$ (M)	$[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ (M)	Absorbância a 332 nm
1.690	7.817×10^{-5}	0.369
0.922	2.558×10^{-4}	0.822
0.634	3.224×10^{-4}	0.787
0.483	3.573×10^{-4}	0.703
0.390	3.788×10^{-4}	0.624
0.327	3.934×10^{-4}	0.556

8.5 Calcule a constante de equilíbrio e a absorvidade molar do complexo formado pelo iodo e o mesitileno.

8.6 Considerando que $K = e^{-\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)}$ e o gráfico abaixo, calcule os valores de ΔH^0 , ΔS^0 e ΔG^0 para a complexação do iodo com o mesitileno a 25 °C (assuma que ΔH^0 e ΔS^0 não mudam com a temperatura).

