

**Face your challenge,
Be smart**



EXAME TEÓRICO

**20 de JULHO de 2013
MOSCOU, RÚSSIA**

24996 characters in Problems and Answer Boxes

Regras Gerais

- Escreva seu nome e código em cada página.
- Você tem 5 h para realizar o exame. Se você não atender o comando STOP ficará com zero ponto neste exame.
- Se você precisar de papel para rascunho, use o verso das folhas de sua prova. Não será dada pontuação por esses rascunhos.
- Escreva todas as respostas e cálculos dentro dos boxes designados. Desenvolva a resolução de seu problema onde for necessário.
- Use somente a caneta e a calculadora fornecidas.
- Este caderno contém **43** páginas, incluindo os boxes para resposta, página da capa e a Tabela Periódica.
- A versão oficial em Inglês estará disponível, devendo ser solicitada somente para tirar dúvidas.
- Se tiver necessidade de ir ao banheiro – levante a sua mão. Você será acompanhado até lá.
- **Após o sinal de STOP**, coloque o caderno de exame no envelope (não o lacre), deixe-o na mesa. Não saia da sala sem permissão.

- **Constantes físicas, Unidades, Fórmulas e Equações**

Constante de Avogadro	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante Universal dos gases	$R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Velocidade da luz	$c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Pressão padrão	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mm Hg}$
Pressão atmosférica	$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg}$
Zero na escala Celsius	$273,15 \text{ K}$

1 nanômetro (nm) = 10^{-9} m

1 elétron volt (eV) = $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 96485 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

Relação entre energia da luz e comprimento de onda (λ)	$E = hc / \lambda$
Energia de um mol de fótons	$E = hcN_A / \lambda$
Energia de Gibbs	$G = H - TS$
Relação entre constante de equilíbrio e energia padrão de Gibbs	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$
Relação entre energia padrão de Gibbs e fem	$\Delta G^0 = -nFE^0$
Equação de Clapeyron para transição de fases	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$
Equação de Clausius-Clapeyron para transição de fases envolvendo vapor	$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
Dependência da energia de Gibbs com a concentração ou pressão da reação	$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reag}}}$ $a = c / (1 \text{ mol/l})$ for the substances in solution, $a = p / (1 \text{ bar})$ for gases
Volume da esfera de raio R	$V = \frac{4}{3}\pi R^3$
Área da superfície de uma esfera de raio R	$S = 4\pi R^2$
Pressão hidrostática	$p = \rho gh$

Problema 1. Clathrate gun (8 pontos)

Questão	1	2	3	4	5	6	Total
Pontos	2	1	3	5	6	2	19

The only gun that is able to kill all living people in one shot

No fundo dos oceanos e mares existe uma vasta reserva de metano na forma de compostos clatratos, chamados hidratos de metano. Estas reservas podem ser exploradas e servem como fonte de energia ou como matéria-prima para síntese orgânica. Entretanto, os cientistas estão seriamente preocupados com a possibilidade da decomposição espontânea desses hidratos, causada pelo aumento da temperatura do oceano. Acredita-se que, se uma suficiente quantidade de metano for liberada para atmosfera, os oceanos terão um rápido aumento de temperatura devido ao efeito estufa, acelerando, por sua vez, a decomposição de clatratos. Devido a explosão resultante da mistura metano-ar e/ou às mudanças na composição da atmosfera, todos os seres vivos poderão ser extintos. Este cenário apocalíptico é chamado de “clathrate gun”.



Durante a decomposição de 1,00 g de hidrato de metano, com uma composição fixa, a 25 ° C e pressão atmosférica (101,3 kPa), 205 ml de metano é liberado.

1. Determine n (não necessariamente um número inteiro) na fórmula do hidrato de metano, $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Cálculos:

Resposta:

O hidrato de metano real tem uma composição não estequiométrica próximo de $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. À pressão atmosférica, hidrato de metano decompõe-se a -81 ° C. No entanto, a altas pressões (por exemplo, no fundo do oceano) ele é estável a temperaturas mais altas. A decomposição de hidrato de metano produz metano gasoso e água sólida ou líquida, dependendo da temperatura.

Nome: _____ Código do Estudante: BRA-S _____

2. Escreva a equação de decomposição de 1 mol de $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ produzindo água sólida (gelo) $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.

A entalpia do presente processo é igual a $17,47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Assuma que as entalpias não dependem da temperatura e da pressão, que a variação de volume após a decomposição do hidrato é igual ao volume de metano liberado, e que o metano é um gás ideal.

3. Em que pressão externa ocorre a decomposição do hidrato de metano em gás metano e gelo, a -5°C ?

Cálculos:

Resposta:

4. Qual é a possível profundidade mínima de água líquida pura em que os hidratos de metano podem ser estáveis?

Para responder a esta pergunta, você deve primeiro deduzir qual a temperatura mínima em que o hidrato de metano pode coexistir com água líquida. Assinale a resposta correta.

272,9 K 273,15 K 273,4 K

Cálculos:

Resposta:

Reservas de grandes quantidades de hidrato de metano no fundo do lago Baikal, o maior lago de água doce da Rússia e do mundo, foram descobertas, em julho de 2009, pela tripulação de um veículo de profunda submersão «Mir-2». Durante a subida, a partir da profundidade de 1.400 m, amostras de hidrato de metano começaram a decompor-se a uma profundidade de 372 m.

5. Determine a temperatura no lago Baikal, a uma profundidade de 372 m. A entalpia de fusão do gelo é $6,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Cálculos:

Nome:

Código do Estudante: BRA-S

Resposta:

A quantidade total de metano em hidratos de metano na Terra não é menos que $5 \cdot 10^{11}$ tons.

6. De quantos graus poderia a temperatura da atmosfera da Terra aumentar, se tal quantidade de metano fosse queimada ao reagir com o oxigênio atmosférico? A entalpia de combustão do metano é $-889 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a capacidade total de calor da atmosfera da Terra é de cerca de $4 \cdot 10^{21} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Cálculos:

Resposta:

Problema 2. Break down fotossíntese – reação do Hill (7 pontos)

Questão	1	2	3			4		5	6	Total
			a	b	c	a	b			
Pontos	1	2	2	2	3.5	1	2	3	2.5	19

Na história da pesquisa em *break down* fotossíntese, existiram alguns experimentos que acrescentaram muito ao nosso conhecimento sobre esse processo tão complexo. Um desses experimentos foi realizado em 1930 pelo bioquímico inglês Robert Hill. Neste problema, consideraremos alguns de seus dados juntos com dados de experimentos mais recentes.

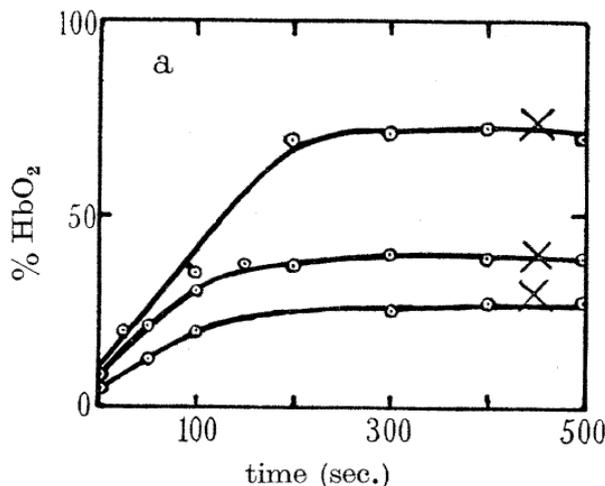
1. Nas plantas, sob iluminação, dióxido de carbono é reduzido a carboidratos (denominado como {CH₂O}) e oxigênio é produzido. Escreva a equação geral da fotossíntese em plantas.

A maior parte da fotossíntese acontece nos cloroplastos - organelas encontrados nas células de plantas que contém clorofila – substância que absorve a luz. Hill isolou cloroplastos das células, macerando as folhas em soluções de sucrose. As células livres de cloroplastos não produziram oxigênio sob iluminação, nem mesmo na presença de CO₂. Entretanto, adicionando ferrioxalato de potássio, K₃[Fe(C₂O₄)₃] (com excesso de oxalato de potássio) na suspensão de cloroplasto, Hill observou a liberação de oxigênio sob iluminação, mesmo sem CO₂.

2. O experimento de Hill permitiu determinar a fonte de oxigênio durante a fotossíntese. Escreva as fórmulas do oxidante e do agente redutor na fotossíntese dentro das células das plantas e na célula livre de cloroplastos (reação de Hill).

Fotossíntese natural		Reação de Hill	
Oxidante	Agente redutor	Oxidante	Agente redutor

Hill mediu a quantidade de oxigênio liberado, usando a hemoglobina do músculo (Hill denominou de Hb) o qual liga todo oxigênio molecular na razão de 1:1 para formar HbO₂. A concentração inicial de Hb foi 0,6·10⁻⁴ M. Curvas cinéticas correspondentes às diferentes concentrações de ferrioxalato são mostradas na figura (a curva superior corresponde a 2,0·10⁻⁴ M).



A fração da hemoglobina HbO₂ ligada (com relação a quantidade inicial de Hb) em função do tempo. As cruze (X) indicam o final da reação.
 (Figure 2a da publicação original de Hill's: *R. Hill. Oxygen produced by isolated chloroplasts. – Proc. R. Soc. B, 1939, v. 127, pp. 192-210*)

3. a. A partir da figura, estime a razão molar de Fe / O₂ no final da reação. Não leve em consideração o ferro do Hb.
- b. Escreva a reação de Hill assumindo que ela procede com um alto rendimento.
- c. Usando a tabela de potenciais de eletrodo padrão, determine a energia de Gibbs da reação de Hill a $T = 298\text{ K}$, pressão de oxigênio 1 mmHg, pH = 8 e concentrações padrão das outras espécies. Essa reação é espontânea nessas condições?

Meia-reação	$E^\circ, \text{ V}$
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 8e \rightarrow \{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{H}_2\text{O}$	-0,01
$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,04
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + e \rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	+0,05
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} + 2e \rightarrow \text{Fe} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0,59

a. Cálculos

$$n(\text{Fe}) / n(\text{O}_2) =$$

b. Equação da reação:

c. Cálculos

$$\Delta G =$$

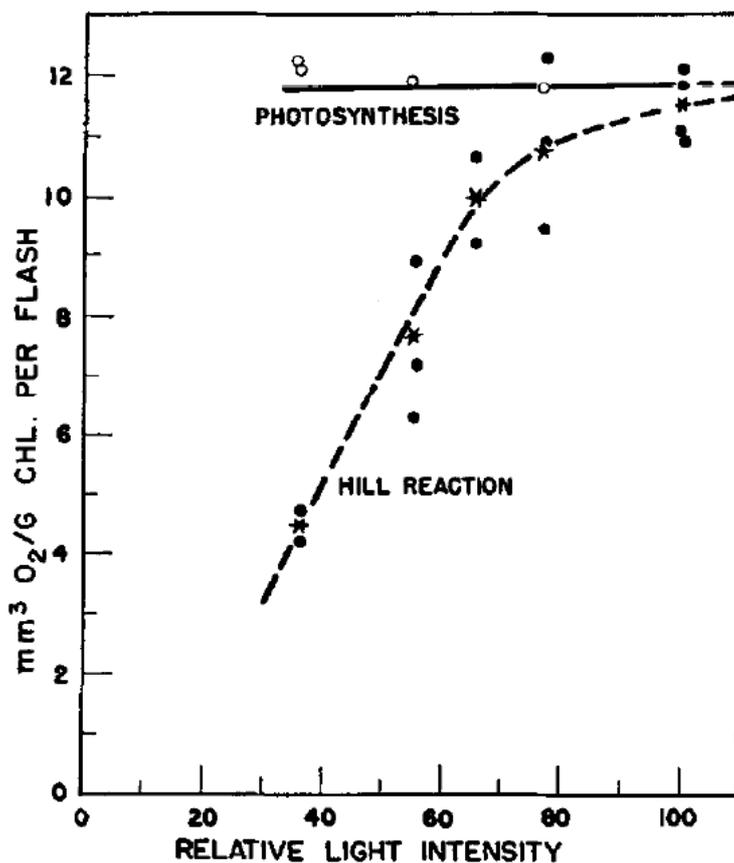
A reação é

espontânea

não espontânea

Atualmente, o nome “reação de Hill” denomina a oxidação fotoquímica da água por qualquer oxidante que não seja dióxido de carbono o qual é sintetizado pelas células das plantas ou cloroplastos isolados.

Em outro experimento (1952), quinona em solução ácida foi usada como um oxidante na reação de Hill iniciada por *flashes* de luz nas algas *Chlorella*. Dados experimentais são mostrados na figura. O volume de oxigênio (em mm^3 , na temperatura de 10°C e pressão 740 mmHg) por um grama de clorofila por *flash* foi determinado como uma função da intensidade da luz para fotossíntese natural e para cloroplastos isolados. Foi encontrado que o rendimento máximo do oxigênio é o mesmo para a fotossíntese natural e reação de Hill.



(Figure 1 from: H. Ehrmantraut, E. Rabinovitch. *Kinetics of Hill reaction*. – *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1952, v. 38, pp. 67-84)

4 a. Determine a ordem de reação da reação fotoquímica de Hill em relação a intensidade de luz, em intensidades baixa e alta. Em cada caso escolha um dos três valores:

Ordem de reação:

Intensidade baixa	Intensidade alta
0 <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/>	0 <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/>

b. Quantas moléculas de clorofila (Chl) participam na formação de uma molécula de oxigênio no limite da reação saturada de Hill? (A massa molecular da clorofila é 900 Da).

Cálculos:

$$n(\text{Chl}) / n(\text{O}_2) =$$

O requisito quântico das reações redox de luz é definido como o número médio de fótons de luz (não necessariamente inteiro), necessário para a transferência de um elétron de um agente redutor para um oxidante. Os cloroplastos isolados foram irradiados durante 2 horas com uma luz monocromática (comprimento de onda de 672 nm) com a energia de entrada 0,503 mJ/s, e o volume total de oxigênio formado foi de 47,6 mm³ (sob as mesmas condições da questão 4).

5. Calcular o requisito quântico para a reação de Hill.

Cálculos:

Requisito quântico:

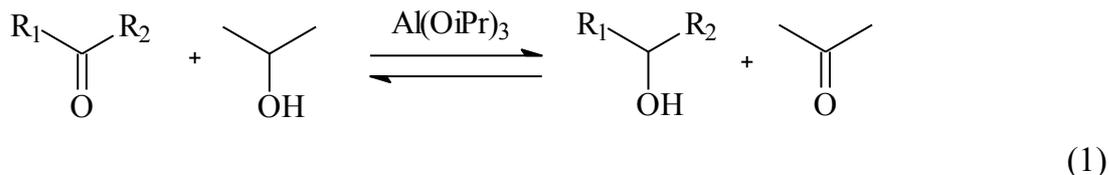
6. Tente tirar conclusões dos experimentos acima (questões 2-5). Para cada um das seguintes sentenças **escolha “Sim” ou “Não”**

	Sim	Não
Na fotossíntese natural, a oxidação da água e a redução do CO ₂ são separadas no espaço.		
Nos cloroplastos, O ₂ é produzido a partir de CO ₂ .		
Oxidação da água em cloroplastos requer iluminação de luz.		
A maior parte da clorofila nos cloroplastos participam diretamente na produção fotoquímica de O ₂ .		
Em cloroplastos isolados, cada fóton absorvido leva à transferência de um elétron.		

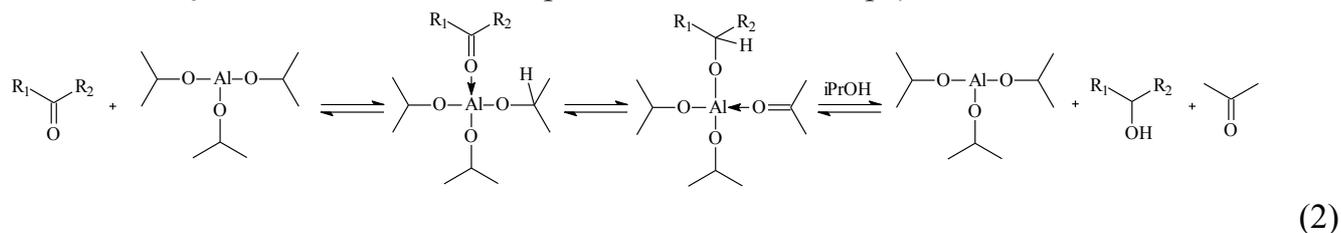
Problema 3. Reação de Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley (8 pontos)

Questão	1		2	3	4	Total
	a	b				
Pontos	7	3	8.5	6	8	32.5

A reação de Schmidt-Meerwein-Ponndorf-Verley (MSPV) é uma ferramenta útil para a redução de compostos carbonílicos a álcoois. Essa reação consiste na redução de compostos carbonílicos por álcoois de baixa massa molecular, na presença de alcóxidos de alumínio ou outros metais:



O mecanismo dessa reação inclui a coordenação do composto carbonílico com o alcóxido de alumínio, a transferência de hidreto na esfera interna do complexo e a subsequente transalcoxilação. Ela pode ser esquematicamente representada como segue (para simplificar, a transalcoxilação é mostrada como um processo de uma só etapa):



A reação é reversível e o deslocamento do equilíbrio para o produto desejado, requer um excesso do agente redutor. Em alguns casos (por exemplo, no caso da redução de aldeídos aromáticos e cetonas) a constante de equilíbrio é tão grande que a reação inversa pode ser negligenciada.

A tabela abaixo contém as entropias e entalpias padrões de formação de substâncias líquidas a 298 K. Também são dados os pontos de ebulição das substâncias a 1 bar.

Substância	$\Delta_f H^\circ_{298}$, kJ/mol	S°_{298} , J/(mol·K)	t_{vap} , °C
Acetona	-248,4	200,4	56
Isopropanol	-318,1	180,6	82
Ciclohexanona	-271,2	229,0	156
Ciclohexanol	-348,2	203,4	161

1a. Calcule a razão mínima em massa, entre isopropanol:ciclohexanona, necessária para alcançar um rendimento de 99% da reação a 298 K. Assuma que: a) a mistura de reação, eventualmente, atinge o equilíbrio e b) não há produtos presentes inicialmente.

Nome:

Código do Estudante: BRA-S

Cálculos:

Resposta:

$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) : m(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) =$

1b. Escolha a(s) forma(s) adequada(s) para aumentar o rendimento de ciclohexanol.

Aviso: respostas assinaladas erroneamente irão resultar em pontos de penalização

Aumentar a temperatura até 50°C usando refluxo	
Aumentar a temperatura até 60°C, evaporando (destilando) a acetona	
Adicionar um pouco de etanol à mistura reacional	
Adicionar um pouco de etanal à mistura reacional	

2. Frequentemente, a etapa limitante da velocidade na reação MSPV é a transferência do hidreto ou a alcoólise do alcóxido após a transferência de hidreto. Para estes dois casos, utilizando o mecanismo (2) acima, derive uma expressão para a velocidade de reação como uma função da concentração corrente de um composto carbonílico, de isopropanol e de catalisador. Em ambos os casos, determinar as ordens de reação dos reagentes e do catalisador. Assuma que todas as etapas da reação, antes da etapa limitante, são rápidas e reversíveis. Use aproximação do equilíbrio, caso seja necessário. Para simplificar use a seguinte notação: **A** para um composto carbonílico, **B** para o isopropanol, **C** para o catalisador. Use para os intermediários a notação que desejar.

A etapa limitante da velocidade é a transferência de hidreto

Derivação:

$r =$

Resposta

Ordem para o composto carbonílico: _____

Ordem para o isopropanol: _____

Ordem para o catalisador: _____

A etapa limitante da velocidade é a transalcoilação do alcoolato pelo isopropanol

Derivação:

r =

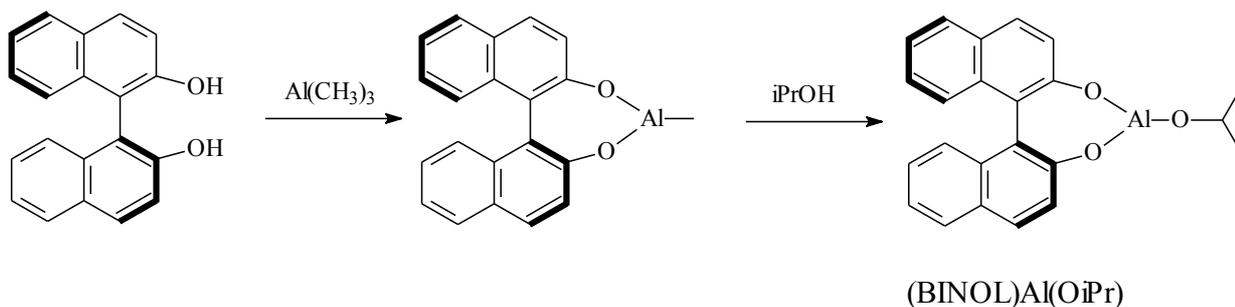
Resposta

Ordem para o composto carbonílico: _____

Ordem para o isopropanol: _____

Ordem para o catalisador: _____

A reação MSPV pode ser usada para se obter álcoois quirais, se um catalisador quiral é empregado. Por exemplo, Campbell et al. utilizou um catalisador à base de 2,2'-di-hidroxi-1,1'-binaphtyl (BINOL) quiral, que é sintetizado *in situ* a partir binaftol e trimetilalumínio:



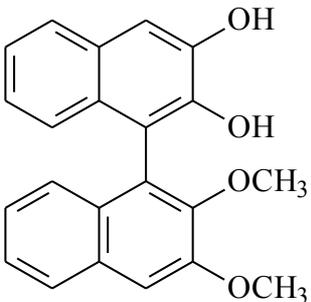
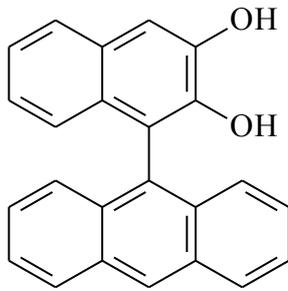
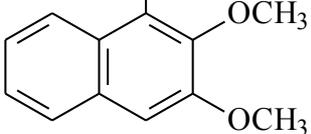
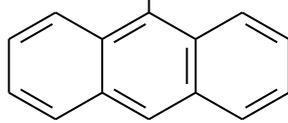
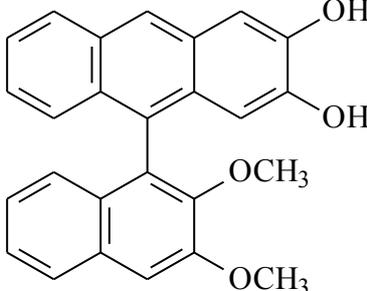
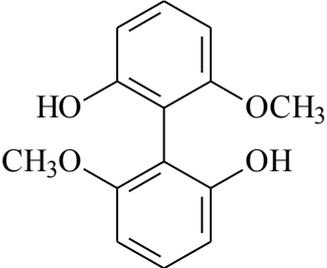
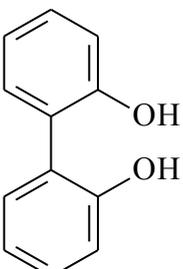
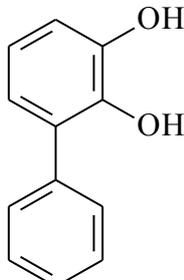
(3)

Nome: _____ Código do Estudante: BRA-S _____

A quiralidade do BINOL deve-se ao impedimento estérico da rotação da ligação CC. Embora perfeitamente estável à temperatura ambiente, o BINOL pode racemizar quando aquecido.

3. Qual dos fenóis abaixo podem formar (à temperatura ambiente) enantiômeros estáveis, de modo que eles possam ser utilizados da mesma forma para produzir um catalisador quiral?

Aviso: resposta assinalada erroneamente irá resultar em pontos de penalização

Substância	Pode ser usada	Substância	Pode ser usada
			
			
			
			

4. O excesso enantiomérico, *ee*, é utilizado para caracterizar a pureza enantiomérica de uma substância. Esta quantidade é igual à razão entre a diferença e a soma nas concentrações dos enantiômeros R e S:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

O excesso enantiomérico do isômero R puro é 1, o *ee* da mistura racêmica é zero.

Quando se utiliza o enantiomericamente puro (BINOL) Al (OiPr) como um catalisador para a redução de α -bromoacetofenona, o *ee* do produto é igual a 81%. Qual será o *ee* do produto, se o *ee* do catalisador for igual a 50%? Apresente seu cálculo com uma ilustração ou derivação da fórmula final.

Derivação:

$ee =$

Problema 4. Um experimento inorgânico simples (6 pontos)

Questão	1	2	3	Total
Pontos	5	12	7	24

O Composto A, que contém o metal X, é um sólido cristalino incolor e altamente solúvel em água. Ele é utilizado como um reagente em análise e, em meio alcalino, dá um composto binário B contendo 6,9% (em massa) de oxigênio. Sob aquecimento, A decompõe com uma perda de massa de 36,5%.

1. Determine o metal **X** e os compostos **A**, **B**.

Suas deduções (your work):

X = _____

A = _____

B = _____

2. Após a adição de uma certa quantidade de tiosulfato de sódio à solução de A a cor torna-se, imediatamente, vermelho, depois muda para castanho-avermelhada, e depois de alguns minutos, forma-se um precipitado marrom-escuro de C (reação 1). A solução sobrenadante é incolor. Quando aquecido ao ar, a 600 °C, C dá um pó cinzento X (reação 2), assim como 0,90 g de resíduo pode ser obtido a partir de 1,10 g de C. Um gás liberado pelo aquecimento de C, a vácuo, (reação 3) pode ser absorvido por uma suspensão de hidróxido cálcio (reação 4). Sendo armazenado durante um longo tempo sob uma solução saturada de perclorato de bário em HClO₄, 0,1 M, a cor do precipitado se torna mais clara, enquanto o uso de perclorato de magnésio não dá esse efeito. O que é o C? Escreva as equações das reações (1 - 4).

Suas deduções (your work):

C = _____

Equações das reações:

3. O composto C sendo armazenado sob a água-mãe (contendo um excesso de A) muda de cor para amarelo, devido à transformação em D. Se ions bário são adicionados à suspensão de C no água-mãe, forma-se uma mistura de D e de um precipitado branco. Proponha a fórmula D, tendo em conta que ela contém 77,5% (em massa) de X. Escreva a equação de formação de D.

Suas deduções (your work):

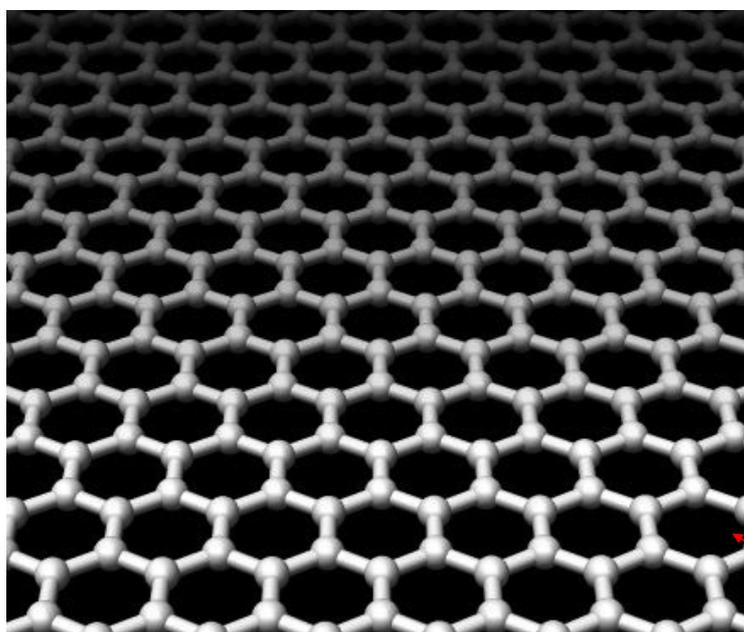
D = _____

Equações das reações:

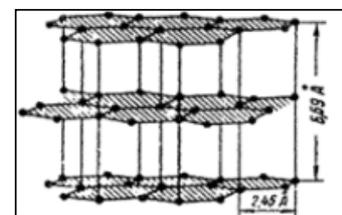
Problema 5. Estimativa simples das propriedades do grafeno (7 pontos)

Questão	1		2	3	Total
	a	b			
Pontos	2	2.5	4	5.5	14

O grafeno é um material bidimensional da espessura de um átomo de carbono (Fig.1 a). Muitas camadas de grafeno juntas formam grafite (Fig. 1b).



(a)



(b)

$S = 5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

Fig. 1. (a) A estrutura do grafeno. As esferas são átomos de carbono. Eles estão dispostos em hexágonos. A área de um hexágono de carbono é de $5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ (b) Estrutura cristalina de grafite. Três camadas de grafeno são mostradas

Tal estrutura atômica foi considerada por muito tempo como sendo instável. No entanto, em 2004, Andrey Geim e Konstantin Novoselov relataram a produção das primeiras amostras desse material incomum. Esta invenção revolucionária foi premiada com o Prêmio Nobel em 2010.

Estudos experimentais de grafeno ainda são restritos. A produção de grandes porções dessa nova substância ainda é um problema sintético desafiador. Muitas propriedades do grafeno foram estimadas. Normalmente, não há informações suficientes para cálculos rigorosos, por isso temos de fazer suposições e negligenciar fatores sem importância. Neste problema, você vai estimar as propriedades de adsorção de grafeno.

Nome: _____ Código do Estudante: BRA-S _____

1a. Estime a superfície específica de grafeno livre para a adsorção em unidades de m^2/g . Considere que o grafeno plano está separado de qualquer outra substância sólida ou líquida.

Cálculos:

$$S = \text{_____} \text{ m}^2/\text{g}$$

Uma simples camada de moléculas de nitrogênio adsorvidas sobre a superfície exterior de grafite é mostrado na Fig. 2. Assuma que o mesmo arranjo de moléculas de nitrogênio é formado sobre uma superfície de grafeno.

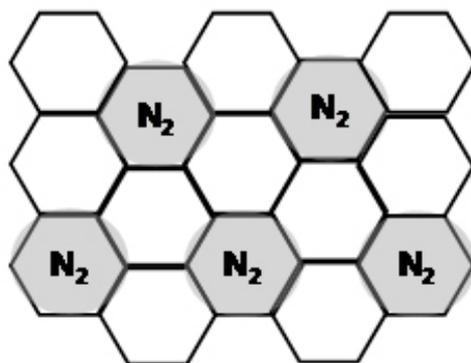


Fig. 2. Moléculas de nitrogênio, N_2 (círculos cinzento), sobre a superfície exterior de grafite

1b. Quantos gramas de nitrogênio pode ser adsorvido sobre um grama de grafeno, assumindo que a camada de grafeno é colocada sobre a superfície de um suporte sólido? Estime o volume ocupado por estas moléculas de nitrogênio após a completa dessorção proveniente de 1 g de grafeno (pressão de 1 bar, temperatura de 298 K).

Cálculos:

$$m_{\text{N}_2} = \text{_____} \text{ g}$$

$$V_{N_2} = \underline{\hspace{2cm}} .$$

Vamos considerar adsorção como um equilíbrio químico comum



(A_{gas} são moléculas A, no estado gasoso, A_{ads} são as mesmas moléculas na superfície) com a constante de equilíbrio K:

$$K = \frac{n_{A_{\text{ads}}} \text{ (mol/m}^2\text{)}}{p_{A_{\text{gas}}} \text{ (bar)}}$$

(tal suposição é válida se um pequeno número de moléculas é adsorvida na superfície)

Propriedades de adsorção de grafeno podem ser estimadas a partir dos dados de adsorção sobre uma grafite tridimensional regular. A entalpia de adsorção (ΔH^0 da reação (1)) de qualquer molécula de A no grafeno é, em média, 10% menos negativa quando comparada com a de grafite. Na grafite, a molécula adsorvida está ligado mais fortemente devido à interação com as camadas inferiores de grafeno na estrutura (Fig. 1b) e, portanto, a entalpia de adsorção é mais negativa. As entropias padrão de adsorção sobre grafeno e grafite são assumidas serem as mesmas.

2. Quantos moles, n , de CCl_4 são adsorvidos em 1 g de grafeno com $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4}$ bar se $2,0 \cdot 10^{-7}$ mol de CCl_4 são adsorvidos em 1 m^2 de grafite com $p(\text{CCl}_4) = 6,6 \cdot 10^{-5}$ bar? Assuma que o grafeno é colocado sobre a superfície de um suporte sólido e a interação de CCl_4 com o suporte não altera a entalpia de adsorção de CCl_4 no grafeno. A temperatura em ambos os casos é de 293 K. O ΔH^0 de adsorção de CCl_4 em grafite é - 35,1 kJ / mol.

Cálculos:

$$n(\text{CCl}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$$

Espera-se que os filmes de grafeno sejam sensíveis detectores de gás. Se 10^9 partículas de um gás está adsorvido em 1 cm^2 de uma superfície de grafeno, isso é suficiente para medir uma mudança de resistividade elétrica da camada de grafeno e detectar a presença de gás no ambiente.

3. Determine o teor mínimo de etano, C_2H_6 , no ar (em mol.%) à pressão atmosférica ($T = 293 \text{ K}$), no qual um sensor de grafeno detecta este gás. Os dados conhecidos para a adsorção de alcanos em grafite são mostrados na Fig. 3. Suponha que o ar não afeta as propriedades de adsorção de etano.

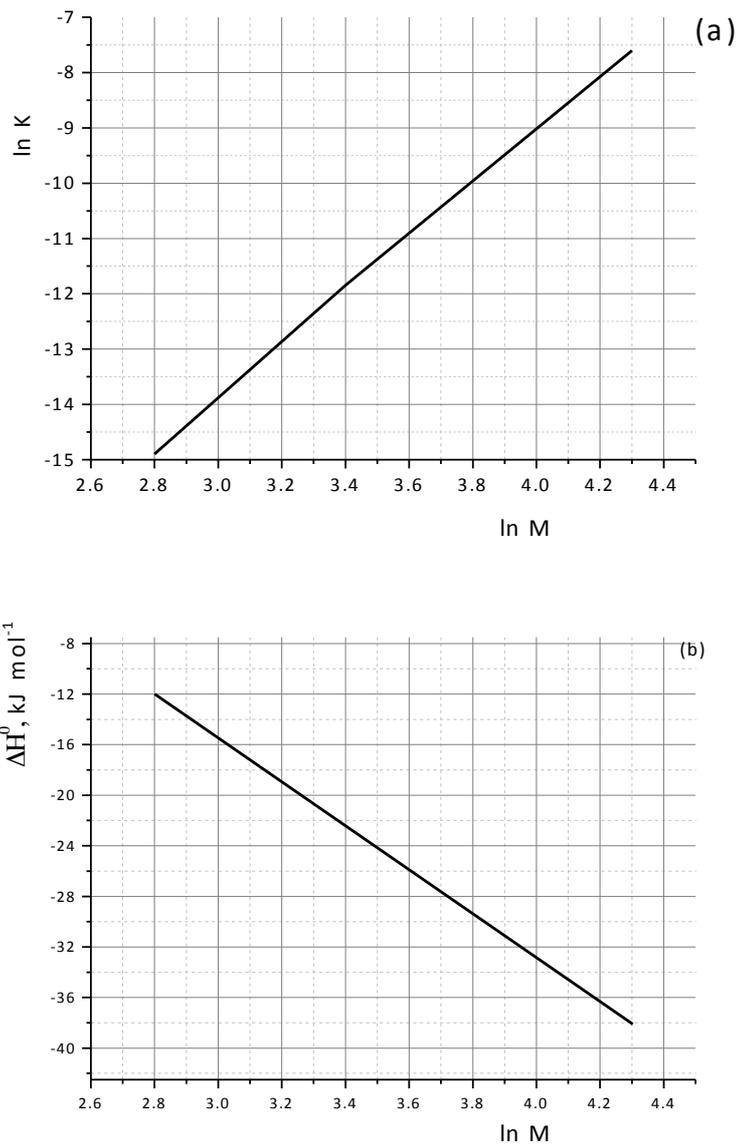


Fig. 3. As propriedades termodinâmicas de adsorção de alcanos em uma superfície de grafite. (a) $\ln K$ $\{\text{mol}/\text{m}^2/\text{bar}\}$ como uma função de $\ln M$ (M - massa molecular do alcano, em g/mol), (b) ΔH^0 de adsorção em função de $\ln M$. Dependências lineares são assumidos em ambos casos

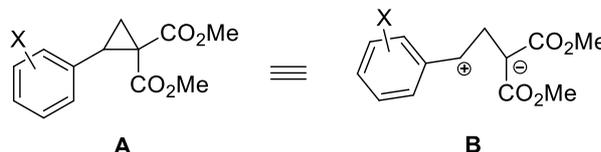
Cálculos:

Conteúdo de C_2H_6 = _____ mol.%

Problema 6. Ciclopropanos. Tão simples. Tão elegante ... (8 pontos)

Questão	1	2	3	Total
Pontos	8	22	70	100

Ciclopropanos contendo substituintes dadores e aceitadores ligados a átomos de C vizinhos, como por exemplo - **A**, apresentam elevada reatividade semelhante a uma espécie 1,3-zwiteriônica do tipo **B**.

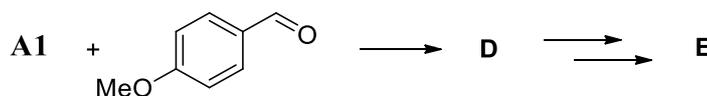


Assim, o **A1** (X = 4-OMe) sofre abertura do anel de três membros numa reação catalizada por um ácido de Lewis, com o nucleófilo 1,3-dimetoxibenzeno, originando o produto **C**.

1. Escreva a fórmula estrutural de **C**.

Fórmula estrutural de **C**:

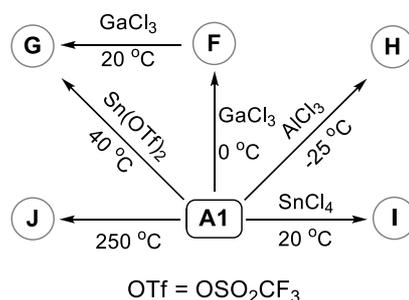
A1 participa em reações de cicloadição, “annulations”, oligomerizações e outros processos. Deste modo, a reacção de cicloadição [3+2] entre **A1** e 4-metoxibenzaldeído origina o composto **D** que contém um anel de cinco-membros. A descarboxilação de todos os grupos carboxílicos existentes em **D** origina o composto **E** (C₁₈H₂₀O₃), cuja estrutura apresenta um plano de simetria.



2. Escreva as estruturas do composto **D** e **E** indicando as suas estereoquímicas.

D	E
----------	----------

Composto de tipo **A** podem também sofrer transformações apenas na presença de catalisadores e sem a adição de outros reagentes. Algumas transformações típicas de **A1** estão indicadas no esquema abaixo.



Para determinar a estrutura dos compostos **F-J**, um conjunto de parâmetros físico-químicos foram obtidos (ver na tabela 1 alguns desses resultados). Foi encontrado que:

- a) **F** e **G** tem a mesma fórmula molecular que **A1**;
- b) **G** é o estereoisômero mais estável;
- c) **H** e **I** são isômeros estruturais (constitucionais);
- d) **H** é formado como um único diastereoisômero com um eixo de simetria C_2 (a molécula é igual após uma rotação de 180°);
- e) **I** é uma mistura de 2 diastereoisômeros;
- f) **J** é um derivado do naftaleno.

No processo de síntese de **I**, uma das moléculas de **A1** apresenta o tipo de reatividade anteriormente referida (isto é, comportando-se como se fosse **B**). A outra molécula de **A1** tem um comportamento diferente. Este último comportamento é também demonstrado pelo ciclopropano **A2** [2-(3,4,5-trimetoxifenil)ciclopropano-1,1-dicarboxilato de metilo; ou seja, X em **A** = 3,4,5-(MeO)₃] quando tratado com SnCl₄ origina **K** que é uma mistura de dois diastereoisômeros. O isômero principal tem um centro de simetria. Uma reação semelhante ocorre quando **A2** e **G** reagem na presença do catalisador Sn(OTf)₂ originando **L**.



Tabela 1. Informação sobre os compostos.

	Razão do número de grupos contendo hidrogênio					Fórmula empírica
	Não-aromáticos				Aromáticos	
	CH	CH ₂	CH ₃	OH	CH	
A1	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
F	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
G	1+1+1	0	2+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
H	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
I	1+1+1	1+1	2+1+1+1+1	0	2+2+1+1+1	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
J	0	0	1+1	1	1+1+1+1+1	(C ₁₃ H ₁₂ O ₄) _n
K	1+1	1	2+1+1+1	0	1	(C ₁₆ H ₂₀ O ₇) _n
L	1+1+1+1+1	1	2+2+1+1+1+1	0	2+2+1	(C ₅ H ₆ O ₂) _n

Nome: _____ Código do Estudante: BRA-S _____

3. Escreva as estruturas dos compostos **F-J**, **L** e do isômero predominante de **K**.

F	G
H	I

Nome: _____ Código do Estudante: BRA-S _____

J	K (isômero predominante)
L	

Problema 7. Permanganometrias (8 pontos)

Questão	1	2	3				4	5		Total
			a	b	c	d		a	b	
Pontos	2	2	4	2	2	6	7	7	2	34

A quantidade de muitos agentes redutores pode ser determinada por titulação permanganométrica, em meio alcalino, para possibilitar a redução do íon permanganato a manganato.

1. Escreva a equação iônica da reação da titulação do íon formato com permanganato em solução aquosa, contendo ~0,5 M de NaOH.

A titulação do permanganato em meio alcalino é frequentemente efetuada com a adição de um sal de bário que leva à precipitação do manganato na forma de BaMnO_4 .

2. Que processo redox paralelo, envolvendo manganato, é impedido pelo sal de bário? Escreva abaixo um exemplo de equação da reação correspondente

Em cada um dos frascos **A**, **B** e **C** foram colocados 10,00 mL (V_{Mn}) de uma solução a $0,0400 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (c_{Mn}) de KMnO_4 . E diferentes reações ocorreram em cada frasco.

3. Ao frasco **A**, foram adicionados uma amostra contendo uma quantidade desconhecida de ácido crotônico (CA) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$ (m_{CA}), uma base e nitrato de bário (ambos em excesso). A mistura reacional foi incubada durante 45 min. Sabe-se que cada molécula de ácido crotônico libera 10 elétrons nestas condições experimentais. A massa molar do CA é 86,09 g/mol.

a) Escreva a equação química global da reação.

Nome: _____ Código do Estudante: BRA-S _____

8,00 mL (V_{CN}) de uma solução a $0,0100 \text{ mol.dm}^{-3}$ (c_{CN}) de cianeto de potássio foram adicionados, em seguida, à mistura incubada. Em consequência ocorreu a seguinte reação química:



O BaMnO_4 precipita e é removido por filtração. O excesso de cianeto no filtrado é titulado com uma solução $0,0050 \text{ mol.dm}^{-3}$ (c_{Ag}) de AgNO_3 até se detectar a formação de um precipitado. Note que os íons CN^- e CNO^- são semelhantes aos íons haletos, mas o CNO^- origina sais de prata solúveis.

b) Escreva a fórmula do complexo formado no início da titulação com Ag^+ (antes de se formar precipitado).

c) Escreva a fórmula do precipitado formado.

d) Calcule a massa de ácido crotônico (em mg) se 5,40 mL (V_{Ag}) da solução de sal de prata foram consumidos até o ponto final da titulação.

Nome:

Código do Estudante: BRA-S

4. Outra amostra com uma concentração diferente de ácido crotonico e um excesso de uma solução alcalina, foi adicionado ao frasco **B**. Esta mistura não tem sal de bário. Um excesso de KI (em vez do cianeto) foi adicionado como agente redutor. A mistura foi em seguida acidificada e o iodo liberado foi titulado com uma solução $0,1000 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (c_S) de tiosulfato. Calcule a massa de ácido crotonico (em mg) se $4,90 \text{ mL}$ (V_{Ag}) da solução de titulante tiverem sido consumidos até o ponto final da titulação.

Nome:

Código do Estudante: BRA-S

5. Uma amostra contendo estanho(II) foi adicionada ao frasco C, e o pH do meio foi ajustado de forma a ficar ligeiramente alcalino. O estanho(II) foi quantitativamente oxidado a Sn(OH)_6^{2-} , enquanto se formava um precipitado resultante da redução do permanganato. O precipitado foi isolado, lavado, seco a 250°C , pesado [a massa obtida do precipitado anidro (m_{prec}), que é um composto binário de Mn_xO_y , foi de 28,6 mg], e dissolvido em H_2SO_4 na presença de um excesso de iodeto de potássio. O iodo liberado foi titulado com uma solução a $0,1000 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de tiosulfato e foram utilizados 2,50 mL (V_{S_2}) para atingir o ponto final da titulação.

a) Determine os coeficientes x e y e escreva a reação da formação do precipitado.

Nome:

Código do Estudante: BRA-S

--

Reação:

--

b) Calcule a massa de estanho na amostra (em mg).

--

Problem 8. A vida “especial” da archaea (8 points)

Questão	1	2	3	4	5	6	7	8	9		Total
									a	b	
Pontos	2	7	3	8	4	4	5	4	3	5	45

A Archaea (ou archaeobacteria) são microorganismos unicelulares significativamente diferentes a nível molecular de bactérias e células eucariotas.

A reação enzimática da metilamina com água é a maior fonte de energia de algumas archaeas. Numa experiência particular, um determinado tipo de archaea foi cultivada a $\text{pH} = 7$ em condições anaeróbicas (sem oxigênio) num meio nutriente contendo $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$ como única fonte de energia. Após um determinado período de incubação, foi recolhida uma amostra do gás existente acima da cultura de archaea e posteriormente analisado. Verificou-se que o gás contém 2 substâncias **A** e **B** numa relação molar de 1,00 para 3,00 respectivamente. A densidade relativa da amostra para com o H_2 é 12,0.

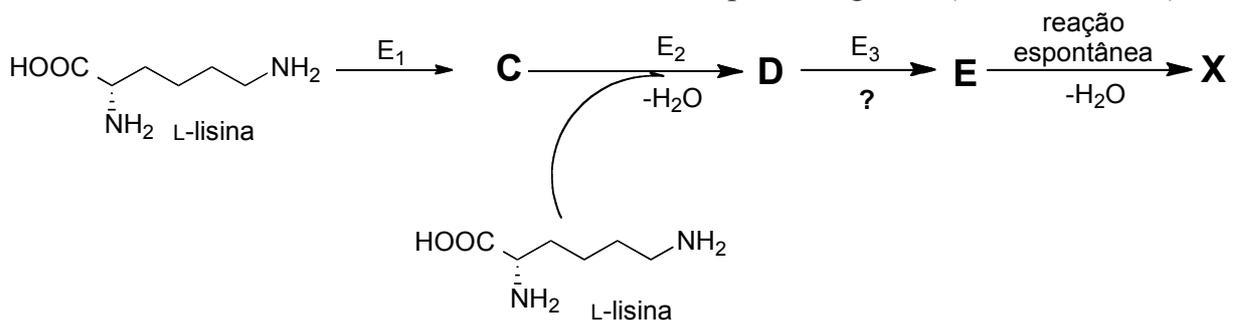
1. Calcule as porcentagens em volume das substâncias **A** e **B** na mistura.

2. Determine **A** e **B** considerando que não existem átomos de N no gás recolhido.

Cálculos:

X:

A biossíntese de **X** na archaea ocorre como descrito no esquema seguinte (Enzimas E₁–E₃):



No primeiro passo, a L-lisina é transformada num isômero estrutural (o α -aminoácido **C**), enquanto que **D** contém uma ligação peptídica e **E** um grupo formilo [$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$]. Todos os coeficientes na reação apresentados no esquema são iguais a 1.

5. Indique as fórmulas moleculares de **C**, **D** e **E**.

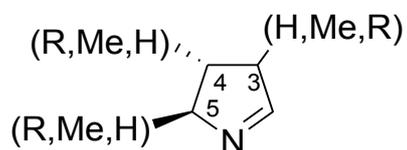
Dos tipos de reações indicados abaixo, assinale **apenas aquela** que corresponde à reação catalisada pela enzima E₃.

Cálculos:

Nome: _____ Código do Estudante: BRA-S _____

C	D	E
<input type="checkbox"/> Desaminação oxidativa; <input type="checkbox"/> Descarboxilação; <input type="checkbox"/> Desaminação intermolecular; <input type="checkbox"/> Hidroxilação; <input type="checkbox"/> Hidrólise da ligação péptidica.		

X contém o fragmento:



onde R é um substituinte grande ($M > 100$ g/mol); o 3° átomo de C é simétrico; os átomos de C 4 e 5 são centros estereogênicos; todos os C do anel estão ligado a pelo menos um átomo de H; cada um dos substituintes H, Me e R só aparece uma vez.

6. Indique a localização dos substituintes H, Me e R no fragmento.

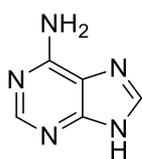
Suas deduções (your work)

Nome: _____ Código do Estudante: BRA-S _____

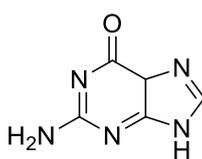
7. Escreva as fórmulas estruturais de **C** e **X** apresentando detalhes estereoquímicos. Tenha em consideração que nenhum estereocentro é afetado na transformação de **C** em **X**. Indique ainda a configuração absoluta (*R/S*) dos estereocentros de **X**.

C	X
----------	----------

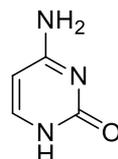
Somente um códon é responsável pela incorporação do resíduo X na proteína da archaea. As bases nitrogenadas que formam esse códon contêm 2 grupos amino exocíclicos e três oxigênios exocíclicos no total.



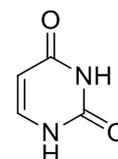
adenine



guanine



cytosine



uracil

8. Preencha a tabela abaixo para determinar a composição nucleotídica do códon que codifica. **Assinale apenas um box por linha.**

Suas deduções (your work)

Base nitrogenada	Número de bases no codão				
	1	2	3	0 or 1	1 or 2
A					
C					
G					
U					

A sequência dada abaixo é o fragmento do mRNA que contém os códons que codificam a incorporação do resíduo **X** na enzima da archaea:

5'...AAUAGAAUUAGCGGAACAGAGGGUGAC...3'

9a. Utilizando a tabela do código genético, indique quantos resíduos de aminoácidos são incorporados na cadeia da enzima pela translação deste fragmento.

Número de aminoácidos: _____

9b. Indique a sequência de aminoácidos obtida através deste fragmento. Note que o fragmento tem mais do que um resíduo **X**. Escreva nos boxes as abreviaturas dos aminoácidos começando no terminal N e terminando no C. Note que o número de caixas é excessivo. Se tiver mais do que uma possibilidade, escreva todas elas separadas por “/”. Se a translação for interrompida numa posição particular escreva “STOP” e deixe os restantes boxes à direita vazios.

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

(a) RNA Códons para os 20 aminoácidos							Terceirabase	Abreviaturas dos aminoácidos:
segunda base								
	U	C	A	G				
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U		Ala = Alanine	
	Phe	Ser	Tyr	Cys	C		Arg = Arginine	
	Leu	Ser	STOP	STOP	A		Asn = Asparagine	
	Leu	Ser	STOP	Trp	G		Asp = Aspartic acid	
C	Leu	Pro	His	Arg	U		Cys = Cysteine	
	Leu	Pro	His	Arg	C		Glu = Glutamic acid	
	Leu	Pro	Gln	Arg	A		Gln = Glutamine	
	Leu	Pro	Gln	Arg	G		Gly = Glycine	
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U		His = Histidine	
	Ile	Thr	Asn	Ser	C		Ile = Isoleucine	
	Ile	Thr	Lys	Arg	A		Leu = Leucine	
	Met(start)	Thr	Lys	Arg	G		Lys = Lysine	
G	Val	Ala	Asp	Gly	U		Met = Methionine	
	Val	Ala	Asp	Gly	C		Phe = Phenylalanine	
	Val	Ala	Glu	Gly	A		Pro = Proline	
	Val	Ala	Glu	Gly	G		Ser = Serine	
							Thr = Threonine	
							Trp = Tryptophan	
							Tyr = Tyrosine	
							Val = Valine	