

# PROGRAMA NACIONAL OLIMPIADAS DE QUÍMICA

## OLIMPIADA BRASILEIRA DE QUÍMICA

### OBQ-2016 – FASE VI

## Caderno de Problemas

Tabela Periódica com massas atômicas relativas

1 H 1.008																	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 22 páginas, e o caderno de respostas tem 27 páginas.
- As questões são idênticas nos textos do caderno de problemas e do de respostas.
- Certifique-se de que 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.
- 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.....	$R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Pressão padrão .....	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pressão atmosférica .....	$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
Zero na escala Celsius.....	$273,15 \text{ K}$
Pi.....	$\pi = 3,14$
Picômetro.....	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Massa do elétron.....	$m_e = 9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Número de Avogadro.....	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Unidade de massa atômica.....	$1 \text{ uma} = 1,661 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Energia de Gibbs.....	$G = H - TS$
Energia de Gibbs.....	$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$
Energia de Gibbs.....	$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ_{\text{cel}}$
Constante de Faraday.....	$F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Elétron-volt .....	$1 \text{ eV} = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ J} = 96485 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Equação de Nernst .....	$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$
Equação de Nernst .....	$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log Q$
Relação entre número de mols (N) e carga (Q) .....	$N = Q / n \cdot F$ , em que $n = n^\circ$ de $e^-$ transferidos
Lei de Lambert-Beer.....	$A = \log I_0/I = \varepsilon \cdot c \cdot l$
Produto iônico da água .....	$K_w = 10^{-14}$
Energia do fóton .....	$E = h \cdot c \cdot \lambda^{-1}$
Constante de Planck.....	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Velocidade da luz .....	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

**Deslocamentos químicos característicos de RMN <sup>1</sup>H**

<b>Tipo de hidrogênio (R=Alquil, Ar=Aril)</b>	<b>Deslocamento químico (ppm)</b>	<b>Tipo de hidrogênio (R=Alquil, Ar=Aril)</b>	<b>Deslocamento químico (ppm)</b>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	0		
RCH <sub>3</sub>	0.9	RCH=O	9.5-10.1
RCH <sub>2</sub> R	1.2-1.4	RCOOH'	10-13
R <sub>3</sub> CH	1.4-1.7	RCOCH <sub>3</sub>	2.1-2.3
RCH <sub>2</sub> I	3.2-3.3	RCOCH <sub>2</sub> R	2.2-2.6
RCH <sub>2</sub> Br	3.4-3.5	RCOOCH <sub>3</sub>	3.7-3.9
RCH <sub>2</sub> Cl	3.6-3.8	RCOOCH <sub>2</sub> R	4.1-4.7
RCH <sub>2</sub> F	4.4-4.5	R <sub>2</sub> C=CRCHR <sub>2</sub>	1.6-2.6
RCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2.3-2.9	R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	4.6-5.0
RCH <sub>2</sub> OH	3.4-4.0	R <sub>2</sub> C=CHR	5.0-5.7
RCH <sub>2</sub> OR	3.3-4.0	RC≡CH	2.0-3.0
RCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OR	1.5-1.6	ArCH <sub>3</sub>	2.2-2.5
R <sub>2</sub> NH	0.5-5.0	ArCH <sub>2</sub> R	2.3-2.8
ROH	0.5-6.0	ArH	6.5-8.5

**Deslocamentos químicos característicos de RMN <sup>13</sup>C**

<b>Tipo de carbono (R=Alquil, Ar=Aril)</b>	<b>Deslocamento químico (ppm)</b>	<b>Tipo de carbono (R=Alquil, Ar=Aril)</b>	<b>Deslocamento químico (ppm)</b>
RCH <sub>3</sub>	10-25	RC≡CR	65-85
RCH <sub>2</sub> R	20-35	RCH=CHR	120-140
R <sub>3</sub> CH	25-35	ArilC	120-140
RCH <sub>2</sub> COR	35-50	RCOOR	160-180
RCH <sub>2</sub> Br	25-35	RCONR <sub>2</sub> (amida)	165-180
RCH <sub>2</sub> Cl	40-45	RCOOH	175-185
RCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	30-65	RCHO	190-205
RCH <sub>2</sub> OH	60-70	RCOR	200-215
RCH <sub>2</sub> OR	65-70		

**Frequências de absorções características na região do IV para grupos funcionais orgânicos.**

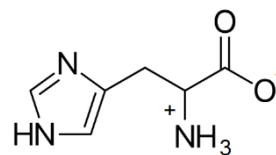
<b>Grupo funcional</b>	<b>Tipo de vibração</b>	<b>Absorção característica (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Intensidade</b>
<b>Álcool</b>			
O-H	(estiramento)	3200-3600	forte, larga
O-H	(estiramento, livre)	3500-3700	forte, fino
C-O	(estiramento)	1050-1150	forte
<b>Alcano</b>			
C-H	estiramento	2850-3000	forte
-C-H	deformação angular	1350-1480	variável
<b>Alceno</b>			
=C-H	estiramento	3010-3100	média
=C-H	deformação angular	675-1000	forte
C=C	estiramento	1620-1680	variável
<b>Haleto de alquila</b>			
C-F	estiramento	1000-1400	forte
C-Cl	estiramento	600-800	forte
C-Br	estiramento	500-600	forte
C-I	estiramento	500	forte
<b>Alcino</b>			
C-H	estiramento	3300	forte, fino
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	estiramento	2100-2260	variável, ausente em alcino assimétrico
<b>Amina</b>			
N-H	estiramento	3300-3500	média (aminas primárias apresentam duas bandas; secundária uma, frequentemente fraca)
C-N	estiramento	1080-1360	média-fraca
N-H	deformação angular	1600	média
<b>Aromático</b>			
C-H	estiramento	3000-3100	média
C=C	estiramento	1400-1600	média-fraca, bandas múltiplas
Análise de C-H fora do plano deformação angular muitas vezes pode distinguir padrões de substituição			
<b>Éter</b>			
C-O	estiramento	1000-1300 (1070-1150)	forte
<b>Nitrila</b>			
CN	estiramento	2210-2260	média
<b>Nitro</b>			
N-O	estiramento	1515-1560 & 1345-1385	forte, duas bandas

**Frequências de absorções características na região do IV para grupos funcionais contendo carbonila**

<b>Grupo funcional</b>	<b>Tipo de vibração</b>	<b>Absorção característica (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Intensidade</b>
<b>Carbonila</b>			
C=O	estiramento	1670-1820	forte
(A conjugação desloca as absorções para números de onda mais baixos)			
<b>Ácido carboxílico</b>			
C=O	estiramento	1700-1725	forte
O-H	estiramento	2500-3300	forte, muito larga
C-O	estiramento	1210-1320	forte
<b>Aldeído</b>			
C=O	estiramento	1740-1720	forte
=C-H	estiramento	2820-2850 & 2720-2750	média, dois picos
<b>Amida</b>			
C=O	estiramento	1640-1690	forte
N-H	estiramento	3100-3500	amidas primárias apresentam duas bandas; secundária uma, frequentemente fraca)
N-H	deformação angular	1550-1640	
<b>Anidrido</b>			
C=O	estiramento	1800-1830 & 1740-1775	duas bandas
<b>Éster</b>			
C=O	estiramento	1735-1750	forte
C-O	estiramento	1000-1300	duas bandas ou mais
<b>Cetona</b>			
acíclica	estiramento	1705-1725	forte
cíclica	estiramento	3-membros - 1850 4-membros - 1780 5-membros - 1745 6-membros - 1715 7-membros - 1705	forte
$\alpha,\beta$ -insaturada	estiramento	1665-1685	forte
aril cetona	estiramento	1680-1700	forte

**Problema 1****13% do total**

A histidina (HHis), cuja estrutura é apresentada ao lado, é um aminoácido essencial com fórmula molecular  $C_6H_9N_3O_2$  e massa molar  $155,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Os valores de seus  $pK_a$ 's são:  $pK_1 = 1,60$ ;  $pK_2 = 5,97$  e  $pK_3 = 9,28$ .



- 1.1.1.** Considerando a fórmula estrutural da histidina (HHis), desenhe as estruturas para as espécies em equilíbrio em meio aquoso relativas a cada  $pK_a$ .
- 1.1.2.** Calcule a fração de todas as espécies presentes em uma solução a pH 7,50.
- 1.1.3.** Calcule o pH de uma solução formada pela dissolução de 0,0155 g de histidina (HHis) em 100,0 mL de água. Considere que a variação de volume é desprezível.
- 1.1.4.** Calcule o pH de uma solução formada pela mistura de 100 mL de KOH  $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  e 100 mL de uma solução  $0,0150 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de  $H_3\text{His}^{2+}$ .

Um indicador forma espécies coloridas em diferentes pH's de acordo com o esquema mostrado a seguir:

$H_2In \xrightleftharpoons{pK_1 = 1,0} HIn^- \xrightleftharpoons{pK_2 = 7,95} In^{2-}$		
$\lambda_{m\acute{a}x} = 520 \text{ nm}$	$\lambda_{m\acute{a}x} = 435 \text{ nm}$	$\lambda_{m\acute{a}x} = 572 \text{ nm}$
$\epsilon_{520} = 5,00 \times 10^4$	$\epsilon_{435} = 5,00 \times 10^4$	$\epsilon_{572} = 4,97 \times 10^4$
Vermelho	Amarelo	Vermelho
$\epsilon_{435} = 1,67 \times 10^4$	$\epsilon_{520} = 2,13 \times 10^3$	$\epsilon_{520} = 2,50 \times 10^4$
$\epsilon_{572} = 2,03 \times 10^4$	$\epsilon_{572} = 2,00 \times 10^2$	$\epsilon_{435} = 1,15 \times 10^4$

Considere que absorvidades molares ( $\epsilon$ ) referidas na tabela apresentam unidades de  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$  e que todas as medidas referidas nas questões a seguir foram obtidas em célula de caminho óptico de 1,00 cm.

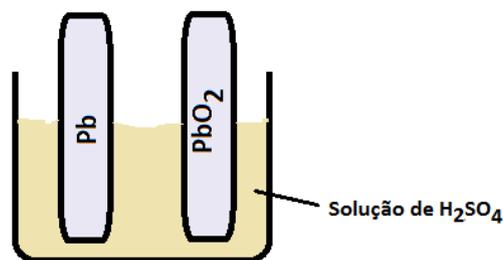
Para resolver as questões a seguir considere que 1,0 mL de uma solução  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de um determinado indicador ácido-base foi adicionado a 99,0 mL de uma solução tampão com pH 7,0 (formado por  $H_2\text{His}^+$  e HHis), considerando que a concentração inicial de HHis era igual a  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

- 1.2.1.** Calcule a absorvância da solução a 435 nm, considerando que o tampão não absorve nesta região.
- 1.2.2.** Calcule as absorvâncias da solução no  $pK_1$  e no  $pK_2$ . Considerando que o tampão não absorve nas regiões consideradas.

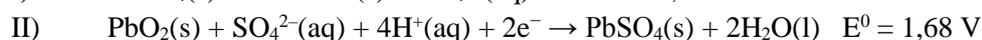
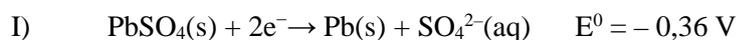
## Problema 2

## 12% do total

A bateria de chumbo-ácido foi inventada pelo francês Gaston Planté em 1859 e, até hoje, tem alta aplicabilidade, principalmente, na indústria automobilística. Essa bateria é constituída a partir de um arranjo de pilhas (ou células) formadas por um eletrodo de Pb e outro de PbO<sub>2</sub>, imersos numa solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, como mostra o esquema da figura ao lado. Durante o funcionamento da pilha, tanto o Pb quanto o PbO<sub>2</sub> são convertidos em PbSO<sub>4</sub>(s), que é incorporado aos eletrodos, permitindo a reversibilidade do processo.



As reações eletródicas associadas ao funcionamento da célula de chumbo-ácido são:



**2.1.1.** Identifique as reações, catódica e anódica, e escreva a reação global balanceada para o processo de recarga da bateria de chumbo-ácido.

**2.1.2.** Calcule a constante de equilíbrio da célula galvânica.

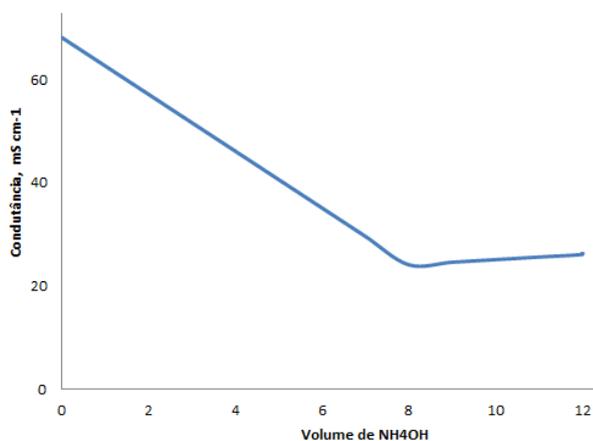
**2.1.3.** Calcule o potencial da célula galvânica para uma concentração de ácido sulfúrico igual a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Considere que o ácido se encontra totalmente dissociado nessas condições.

Uma determinada corrente fluiu na bateria, provocando uma variação na concentração de ácido sulfúrico de  $1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para  $3,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**2.2.1.** Indique se a bateria sofreu carga ou descarga.

**2.2.2.** Considerando que os eletrodos estavam imersos em 200 mL da solução, calcule a carga (em Coulomb) envolvida no processo.

Uma alíquota de 25 mL da solução da bateria foi transferida para um balão de 1000 mL e o volume completado com água deionizada. Um volume de 100 mL desta solução foi titulado com uma solução de NH<sub>4</sub>OH  $1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , usando a condutometria para identificação do ponto de equivalência. A curva da titulação condutométrica está representada na figura abaixo:

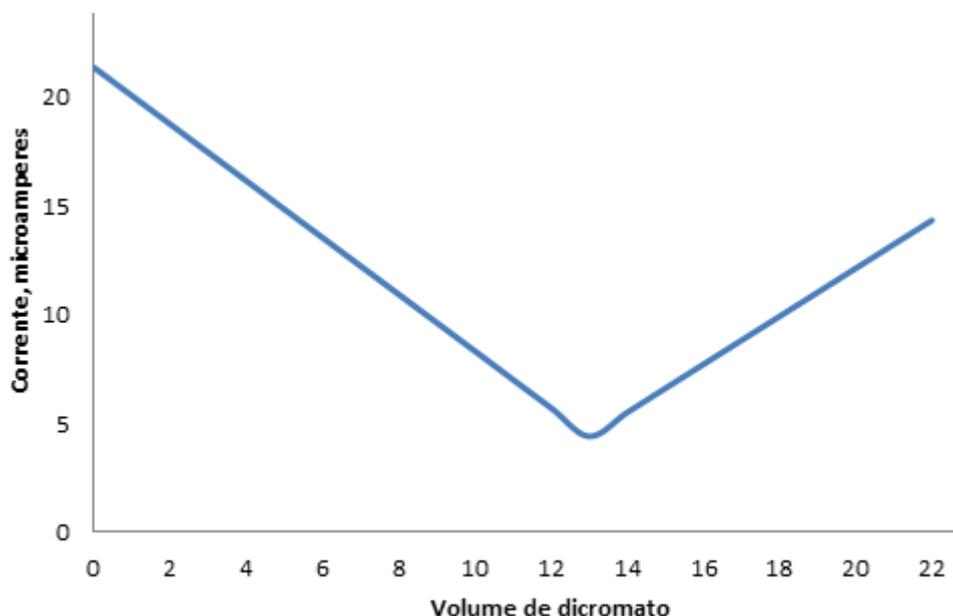


**2.3.1.** Calcule a concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na solução da bateria.

2.3.2. Na curva da titulação observa-se que, após a mudança de inclinação, a condutância permanece praticamente inalterada até o término da adição do titulante. Esse comportamento se deve ao fato de que: (marque a opção correta)

- A base titulante é fraca
- A mobilidade iônica do íon  $\text{NH}_4^+$  é menor que a do íon  $\text{H}^+$
- Todo íon  $\text{H}^+$  foi consumido
- A concentração do titulante é muito menor que a do titulado
- O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é um ácido forte

A quantidade de chumbo presente no eletrodo responsável pela reação  $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  foi determinada por titulação amperométrica. Uma massa de 0,100 g do material, previamente seco, foi dissolvida de forma adequada e transferida para um balão de 100 mL que teve o volume complementado com água deionizada. Uma alíquota de 20,0 mL desta solução foi titulada com uma solução  $0,006 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Os resultados obtidos estão apresentados a figura abaixo:



2.4.1. Determine a massa, em gramas, de Pb e  $\text{Pb}^{2+}$  na amostra do eletrodo analisado.

2.4.2. Na curva da titulação amperométrica, a corrente diminui até um valor mínimo e, em seguida, começa a aumentar provocando uma inversão na inclinação. O crescimento da corrente após a mudança de inclinação se deve ao fato de que: (marque a opção correta)

- O íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  é eletroativo
- O Pb depositado no eletrodo é reconvertido a  $\text{Pb}^{2+}$
- O íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  precipita o íon  $\text{Pb}^{2+}$
- Todo íon  $\text{Pb}^{2+}$  foi consumido
- O íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  está em excesso

## Problema 3

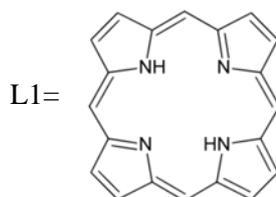
**10% do total**

O sal  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ , onde bpy corresponde ao ligante 2,2-bipiridina, possui um isômero com fórmula  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_4(\text{bpy})][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2]$ .

**3.1.1.** Qual o tipo de isomeria existente entre estes dois sais?

**3.1.2.** Desenhe as estruturas de todos os isômeros possíveis para cada um dos íons complexos envolvidos nos dois sais acima, especificando qual isômero cada estrutura representa.

Complexos com ligantes macrocíclicos desempenham funções relevantes tanto em sistemas biológicos quanto na indústria. Um importante ligante macrocíclico na química de coordenação possui estrutura conforme mostrado abaixo (identificado como L1).



**3.2.1.** O cobalto é um metal da primeira série de transição, presente por exemplo, na estrutura da vitamina B12. Quando cloreto de cobalto(III) reage com L1 pode originar compostos do tipo  $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}]^{2+}$ . Mostre o diagrama de desdobramento dos orbitais *d* do metal neste complexo.

**3.2.2.** Sais de níquel(II) reagem com L1 originando o íon complexo  $[\text{Ni}(\text{L1})]^{2+}$ . Mostre o diagrama de desdobramento dos orbitais *d* do metal neste complexo.

## Problema 4

**10% do total**

O estrôncio é encontrado em todas as rochas ígneas (0,0034%) na forma de sulfatos (celestita) e carbonatos (estroncianita), além de traços de brometo de estrôncio, que se forma na estrutura ortorrômbica, quando desidratado (anidro) e na estrutura trigonal, quando hexahidratado. Na composição de todo estrôncio, tem-se um isótopo do estrôncio,  $^{90}_{38}\text{Sr}$ , com cerca de 1% e com uma meia-vida de cerca de 30 anos que decai para o elemento  $^{90}_{39}\text{Y}$ .

**4.1.1.** Calcule a idade de uma amostra de  $\text{SrBr}_2$  com cerca de 0,0625% de  $^{90}_{39}\text{Y}$  (formado).

**4.1.2.** Qual o tipo de emissão radioativa o estrôncio emite para a formação do Ítrio? Mostre a equação para o decaimento.

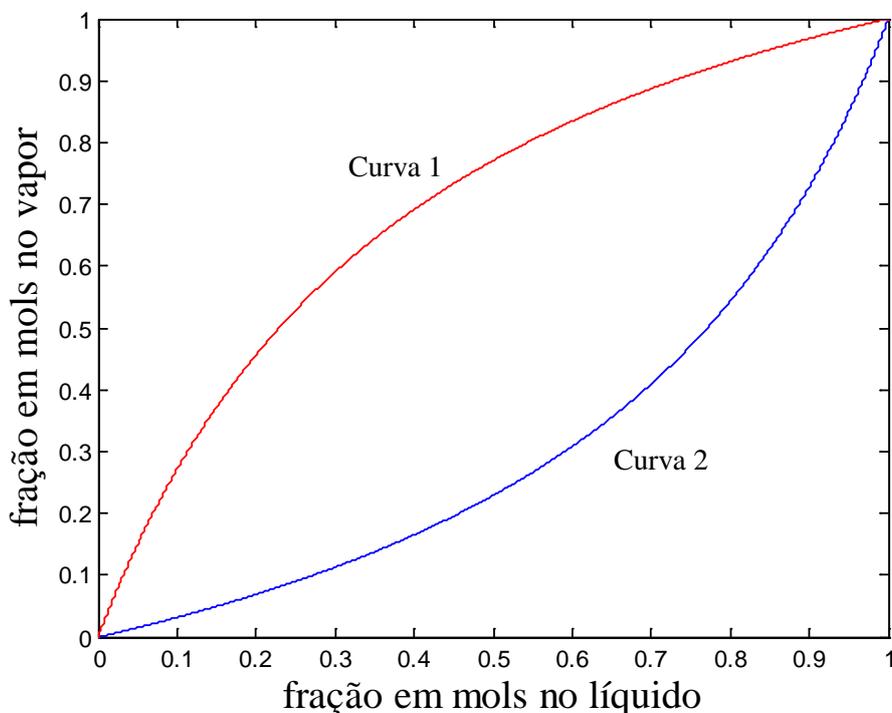
O alongamento de um sistema cúbico em duas direções resulta num sistema ortorrômbico, ou seja, origina-se um prisma regular com uma base retangular. As dimensões da base são  $a$  e  $b$  e a altura do prisma é  $c$ . No caso particular do brometo de estrôncio anidro, os parâmetros de rede são  $a = 920$  pm,  $b = 1142$  pm e  $c = 430$  pm. Além disso, sabe-se que existem 4 unidades de fórmulas de  $\text{SrBr}_2$  dentro de cada cela unitária.

**4.2.1.** Calcule a densidade, em  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , do  $\text{SrBr}_2$ . Expresse o resultado com duas casas decimais.

**4.2.2.** O estrôncio, que cristaliza segundo um sistema cúbico de face centrada, possui densidade aproximada de  $2,64$   $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , à temperatura ambiente. Calcule, nesta temperatura, o raio cristalográfico do estrôncio (raio da esfera que representa o átomo na cela unitária). Expresse o raio em pm (picômetros).

**Problema 5****13% do total**

Considere a solução ideal líquida composta por benzeno ( $C_6H_6$ ) e tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ) a  $20\text{ }^\circ\text{C}$  em equilíbrio com o seu vapor. Nesta temperatura, os dois solventes puros apresentam pressão máxima de vapor de 74,7 torr (benzeno) e 22,3 torr (tolueno). O gráfico abaixo mostra como varia a fração em mols dos componentes na fase de vapor com a fração em mols na fase líquida.



- 5.1.1.** Associe as curvas corretamente às substâncias, escrevendo (B) para benzeno e (T) para tolueno.
- 5.1.2.** Mostre, utilizando as leis de Raoult e de Dalton (para as pressões parciais) que as curvas apresentadas no gráfico acima seguem, para misturas binárias, o modelo:

$$y_i^V = \frac{x_i^L (P_i^0 / P_j^0)}{1 + x_i^L (P_i^0 / P_j^0 - 1)}$$

Onde  $y_i$  é a fração em mols do componente  $i$  na fase de vapor,  $x_i$  é a fração em mols do componente  $i$  na fase líquida,  $P_i^0$  é a pressão de vapor do componente  $i$  puro e  $P_j^0$  é a pressão de vapor do outro componente puro. Os sobrescritos  $V$  e  $L$  apenas enfatizam as fases vapor e líquida, respectivamente.

- 5.1.3.** Calcule a composição do vapor quando a pressão de vapor da mistura é igual a 50 torr à temperatura de  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . (Dica: utilize duas casas decimais para expressar as frações em mols)
- 5.1.4.** Calcule  $\Delta_{\text{mix}}G$ ,  $\Delta_{\text{mix}}V$ ,  $\Delta_{\text{mix}}S$  e  $\Delta_{\text{mix}}H$  para a mistura de 100,0 g de benzeno com 100,0 g de tolueno a  $20\text{ }^\circ\text{C}$  e 1 atm.

Devido às ligações de hidrogênio, alguns ácidos orgânicos tendem a formar associações, como dímeros, em solventes orgânicos. Um caso bem conhecido é a dimerização do ácido benzoico em benzeno.

- 5.2.1.** Num determinado experimento, 4 g de ácido benzoico ( $C_6H_5COOH$ ) foi dissolvido em 50 g de benzeno (constante crioscópica de  $4,90\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). A depressão no ponto de fusão da solução (em relação ao solvente puro) foi medida como 1,80 K. Nas condições do experimento, qual a porcentagem de dimerização do ácido benzoico?

- 5.2.2.** No preparo de uma solução de ácido benzoico em benzeno, à temperatura de 25 °C e 1 atm, medidas calorimétricas indicaram uma variação de entalpia de  $-80,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Através de medidas da pressão de vapor em equilíbrio com a solução e utilizando um modelo de gás apropriado, a variação da energia de Gibbs foi determinada como  $-120,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Para este processo de mistura calcule: a variação de entropia do sistema e a variação de entropia total.

**Problema 6****12% do total**

A oxidação do  $\text{HSO}_3^-$  pelo  $\text{O}_2$  em solução aquosa, é uma reação importante no processo de formação da chuva ácida e de dessulfurização de gás de chaminé. A reação  $2\text{HSO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$  obedece a seguinte lei cinética:  $v = k_r[\text{HSO}_3^-]^2[\text{H}^+]^2$ . Sejam um pH = 4,5 e uma concentração molar de oxigênio de  $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , ambos constantes, uma concentração molar inicial de  $\text{HSO}_3^-$  igual a  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , e uma constante de velocidade de reação de  $3,6 \times 10^6 \text{ dm}^9\cdot\text{mol}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**6.1.1.** Calcule a velocidade inicial da reação.

**6.1.2.** Após quanto tempo a concentração do  $\text{HSO}_3^-$  atingirá a metade do seu valor inicial?

Em um intervalo de cerca de mais ou menos  $3^\circ\text{C}$  da temperatura corporal normal, a velocidade metabólica ( $M_T$ ) é dada por  $M_T = M_{37}(1,1)^{\Delta T}$ , em que  $M_{37}$  é a velocidade normal e  $\Delta T$  é a variação da temperatura em Kelvin. Na velocidade normal, a temperatura é de  $37^\circ\text{C}$ .

**6.2.** Calcule a energia de ativação ( $E_a$ ) com base na lei de velocidade metabólica. Obs: Para a correta análise adimensional da  $E_a$ , é necessário incorporar um fator implícito de  $1 \text{ K}^{-1}$  com base no fato de que a função exponencial e o  $\Delta T$  serão interpretados como números adimensionais.

Os níveis de energia permitidos para a movimentação vibracional de uma molécula diatômica são:

$$E_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots$$

onde  $\nu$  é o número quântico vibracional,  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da vibração, dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad k \text{ é a constante de força e } \mu \text{ a massa reduzida da molécula.}$$

Considere que a constante de força da molécula  $^{79}\text{Br}-^{79}\text{Br}$  é  $240 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  e utilize  $m_{\text{Br}} = 78,92 \text{ uma}$ .

**6.3.1.** Calcule o número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ) observado,  $\tilde{\nu}_{\text{obs}}$ , no espectro de infravermelho desta molécula.

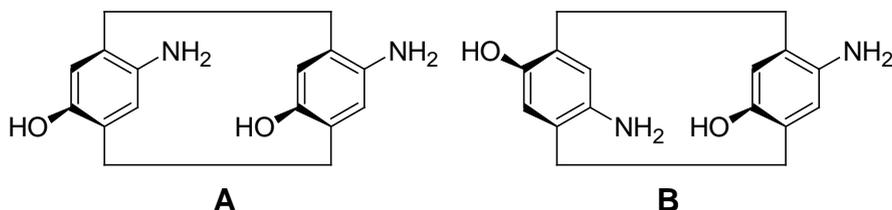
**6.3.2.** Calcule a energia vibracional fundamental (em Joule) para essa molécula, assumindo  $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 321 \text{ cm}^{-1}$

# Problema 7

# 13% do total

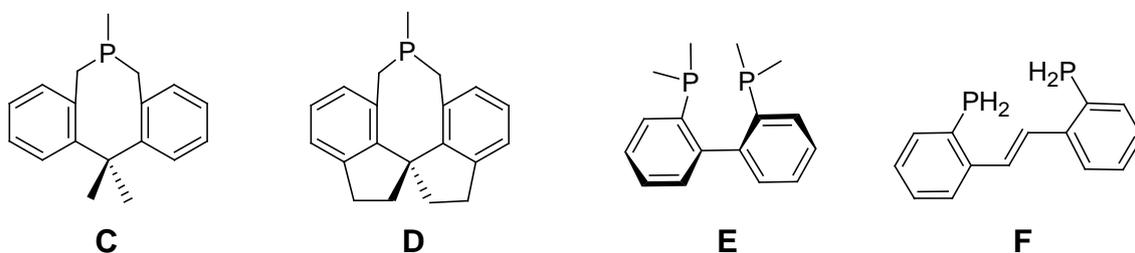
Os *ciclofanos* compreendem uma classe de substâncias estruturalmente caracterizadas por dois anéis benzênicos unidos por uma ponte alquílica envolvendo carbonos não adjacentes.

7.1. Abaixo são apresentados dois exemplos de [2.2]paraciclofanos. Classifique os compostos A e B em quirais ou aquirais.

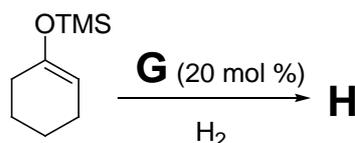
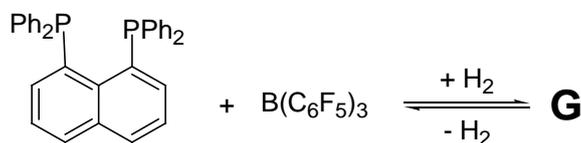


As *fosfinas orgânicas* estão entre os catalisadores mais empregados em síntese assimétrica.

7.2.1. Das fosfinas C-F, apresentadas abaixo, indique quais são quirais e quais são aquirais.

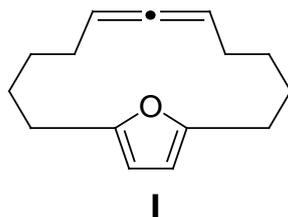


7.2.2. As fosfinas também podem ser utilizadas para formar pares de Lewis frustrados que podem ser utilizadas em diversos tipos de reação. Mostre as estruturas do par iônico **G** e do produto **H** da reação com o enolsilano.

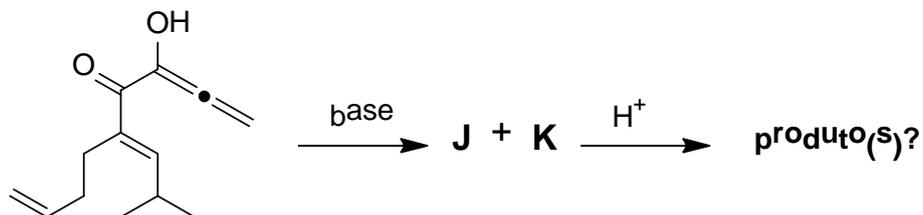


Os *alenos* são hidrocarbonetos insaturados contendo um átomo de carbono conectado a dois outros átomos de carbono por ligações duplas, e tal característica destes sistemas os fazem bastante interessantes, especialmente por conta da hibridização do átomo central.

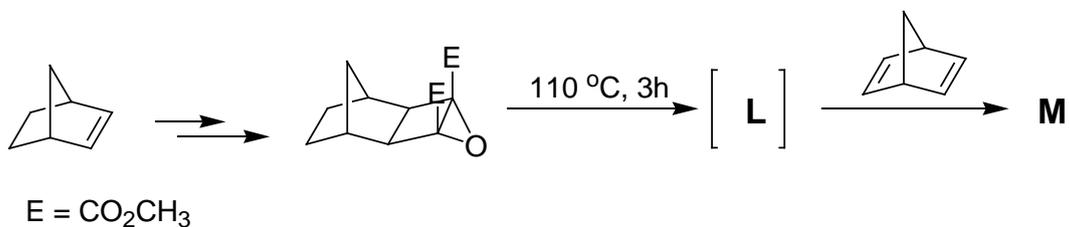
7.3.1. O aleno **I** abaixo é quiral?



7.3.2. O aleno mostrado na reação abaixo, quando tratado com base gera dois enolatos enantioméricos, **J** e **K**, que são decompostos pela adição de um próton, gerando mais de um produto. Dê as estruturas de **J** e **K**. Ainda, forneça as estruturas de todos os produtos formados ao final desta reação, indicando as relações estereoisoméricas entre eles.



O desenvolvimento de metodologias sintética visando a obtenção de *estruturas rígidas policíclicas* é de grande interesse para diversos ramos da química. Dentro deste contexto, Werrener e colaboradores relataram a síntese convergente e estereoespecífica de uma série de substâncias estruturalmente elaboradas. Um dos exemplos está ilustrado no esquema abaixo, onde um epóxido ativado sofre abertura térmica para gerar uma espécie zwitteriônica **L**, que é então capturada pelo biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno para formar o produto **M** via uma reação de cicladição 1,3-dipolar.

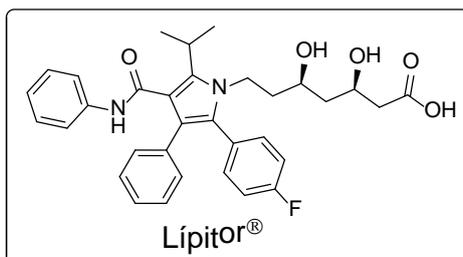


7.4. Dê as estruturas dos compostos **L** e **M**. Observação: todas as fusões de ciclos no composto **M** são do tipo *exo*.

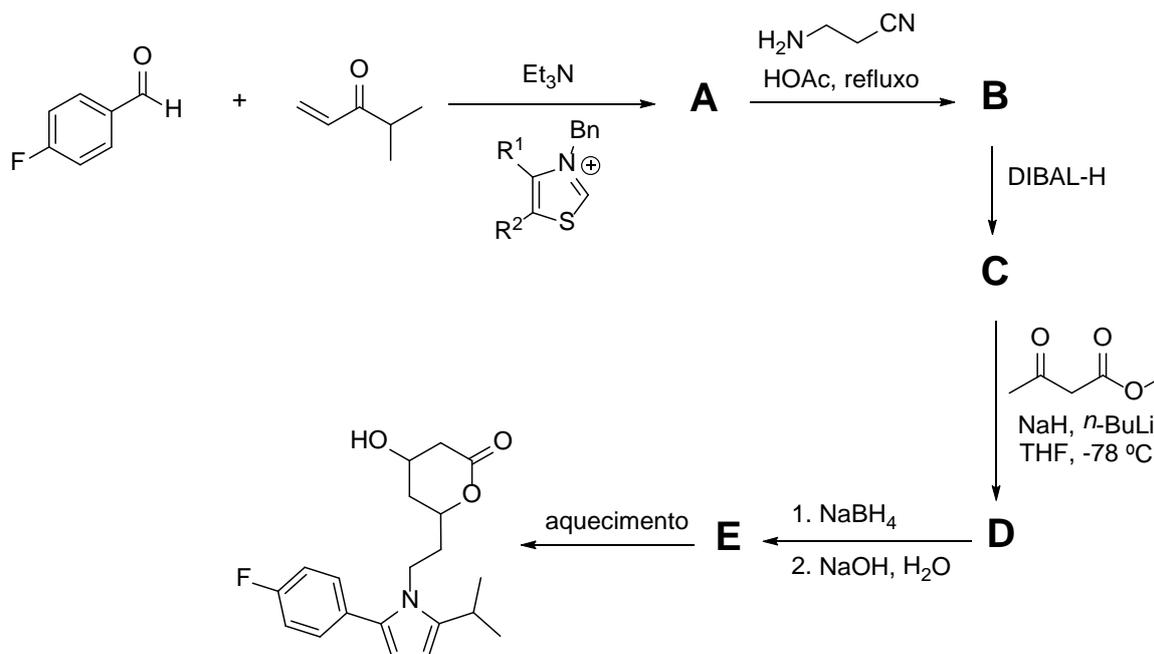
# Problema 8

# 17% do total

Altos níveis de colesterol no sangue podem aumentar significativamente as chances de um indivíduo desenvolver doenças cardiovasculares que são uma das maiores causas de morte nos dias atuais. O tratamento para este problema envolve mudanças de hábitos alimentares, prática de atividades físicas e, em alguns casos, uso de medicamentos específicos. Com este propósito, em 1997 a Pfizer lançou no mercado o medicamento Lípitor® (estrutura abaixo), para redução dos níveis de colesterol no sangue, que rapidamente se tornou um dos maiores recordistas de vendas da história da indústria farmacêutica sendo consumido por mais de 45 milhões de pessoas no mundo inteiro.

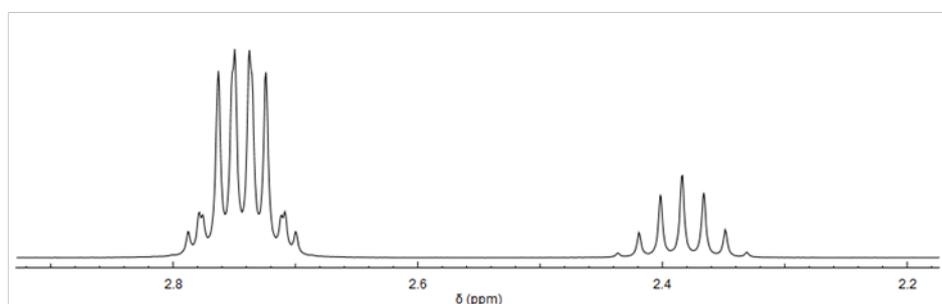
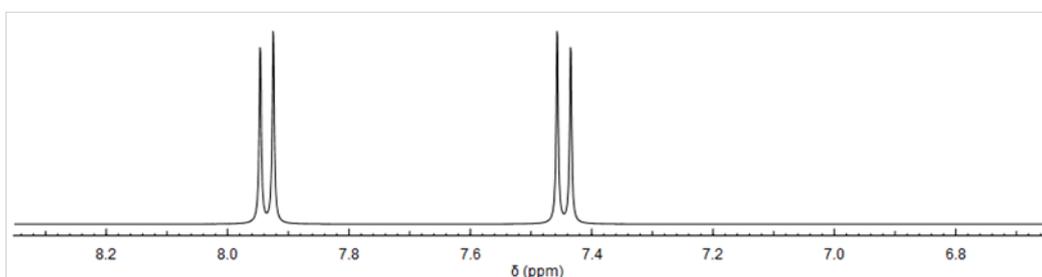
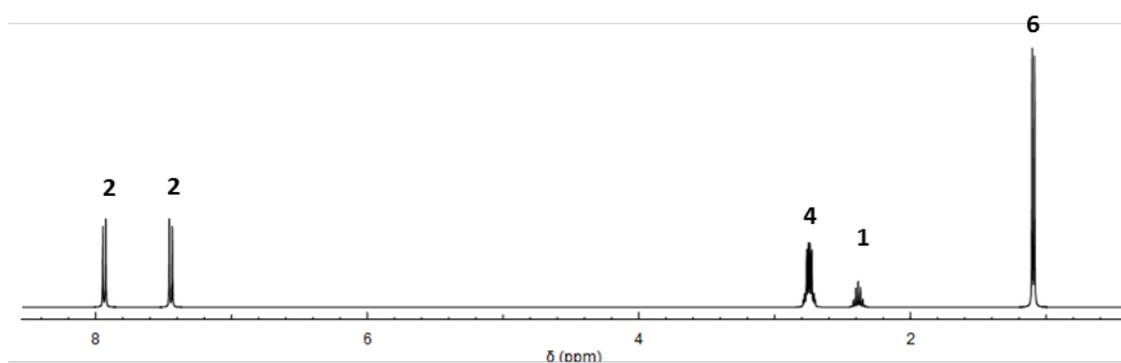


O desenvolvimento deste medicamento teve início com a síntese e teste de atividade biológica de vários derivados do pirrol conforme demonstrado no esquema abaixo:

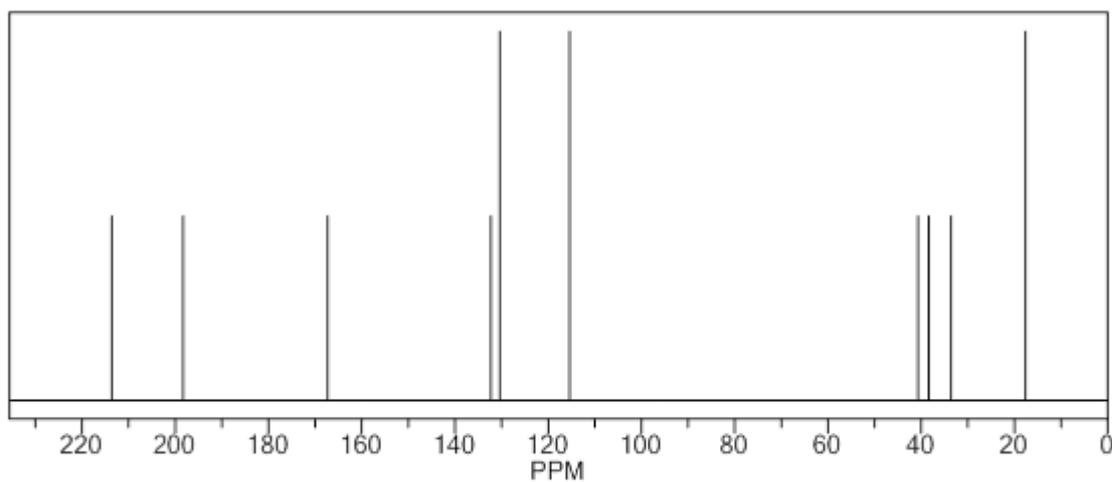


- O composto **A** é uma dicarbonila, formada a partir de uma reação de adição 1,4 conjugada tendo como nucleófilo o aldeído ativado com o tiazol, cujos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  estão representados a seguir.

### Espectro de RMN $^1\text{H}$ de **A**, com expansões.



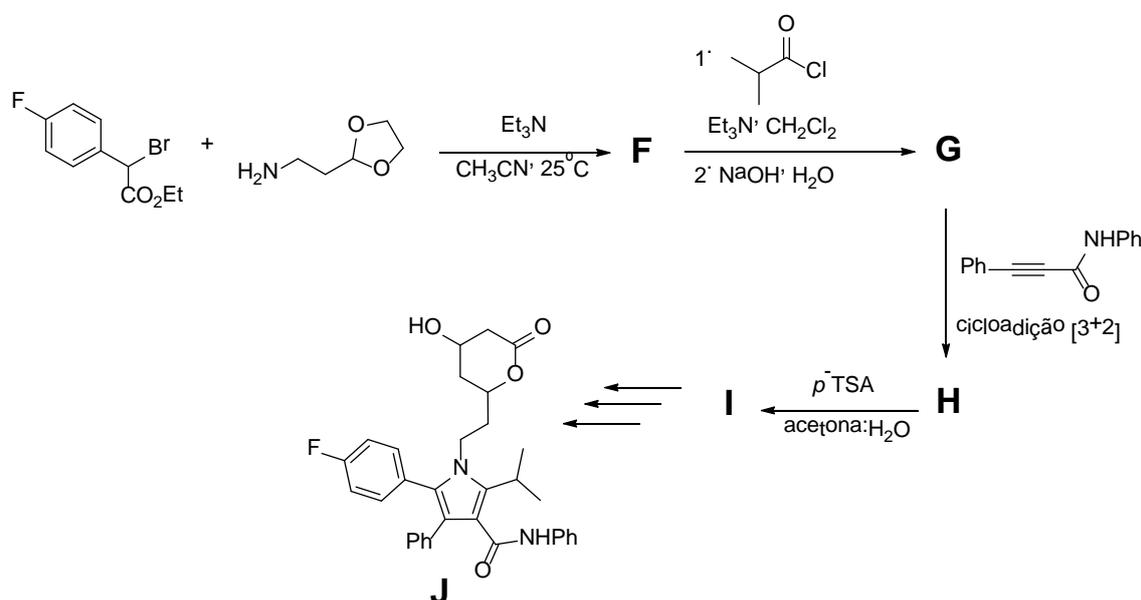
### Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ de **A**.



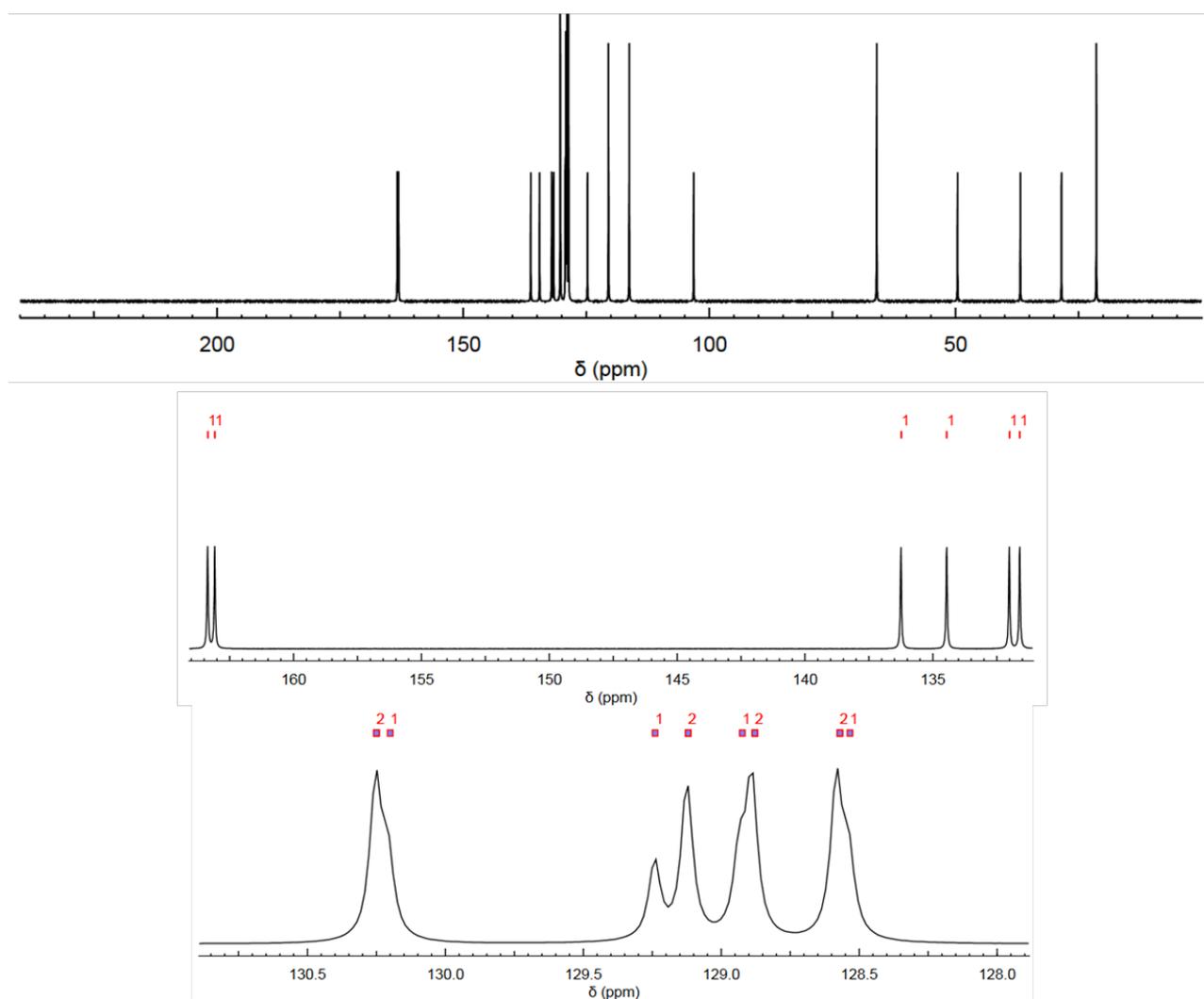
- O composto **B** apresenta bandas no espectro, na região do Infravermelho, em 2250 e entre 1600 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ .
- O composto **C** apresenta um sinal característico de carbonila, no espectro RMN  $^{13}\text{C}$  em 200 ppm. O espectro na região do Infravermelho de **C** apresenta bandas, de média a fortes, entre 1600 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ , uma banda forte em 1725  $\text{cm}^{-1}$ , além de um par de bandas fracas entre 2850 e 2700  $\text{cm}^{-1}$ .
- A síntese de **D** ocorre em condições que favorecem a formação do nucleófilo cinético.
- Nenhuma das reações é estereosseletiva e, portanto, você não precisa indicar a estereoquímica na sua resposta.

**8.1.** Forneça a estrutura dos compostos **A-E**.

Infelizmente, os derivados com essa estrutura central não apresentaram a atividade desejada e foi necessária uma nova rota sintética para a síntese de pirróis penta substituídos tendo como etapa chave uma cicloadição [3+2] para formação do composto **H**, conforme o esquema abaixo:



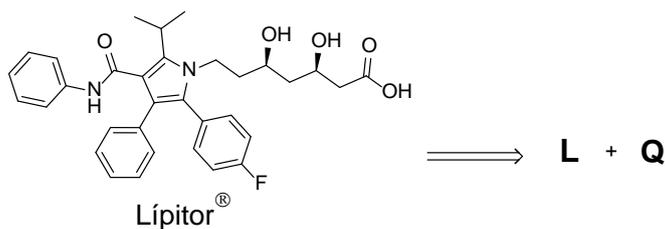
- O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **H** representado a seguir, apresenta alguns sinais sobrepostos.

Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de **H**, com expansões.**8.2.** Forneça a estrutura dos compostos **F-I**.

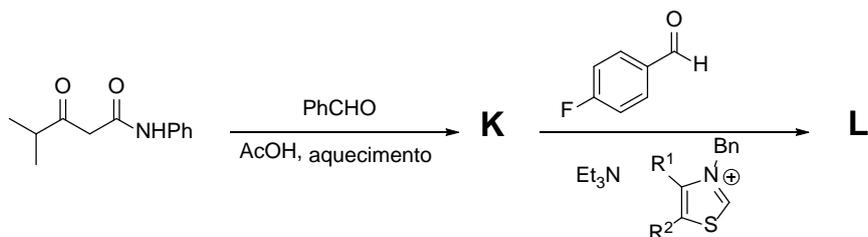
O composto **J** (estrutura ciclizada do Lípitor) foi obtido em sua forma racêmica, após resolução em coluna cromatográfica quiral, ambos enantiômeros foram testados e o produto *R,R* apresentou atividade na diminuição do colesterol no sangue cem vezes superior ao seu enantiômero.

**8.3.** Desenhe o produto **J** com a estereoquímica correta (*R,R*).

Finalmente, após aprovação em todos os testes clínicos e toxicológicos, o Lípitor chegou em fase de produção em grande escala. Para isto algumas modificações sintéticas foram necessárias para que o composto pudesse ser produzido com bom rendimento e baixo custo. De maneira simples o Lípitor foi projetado para ser formado a partir de dois fragmentos **L** e **Q**.

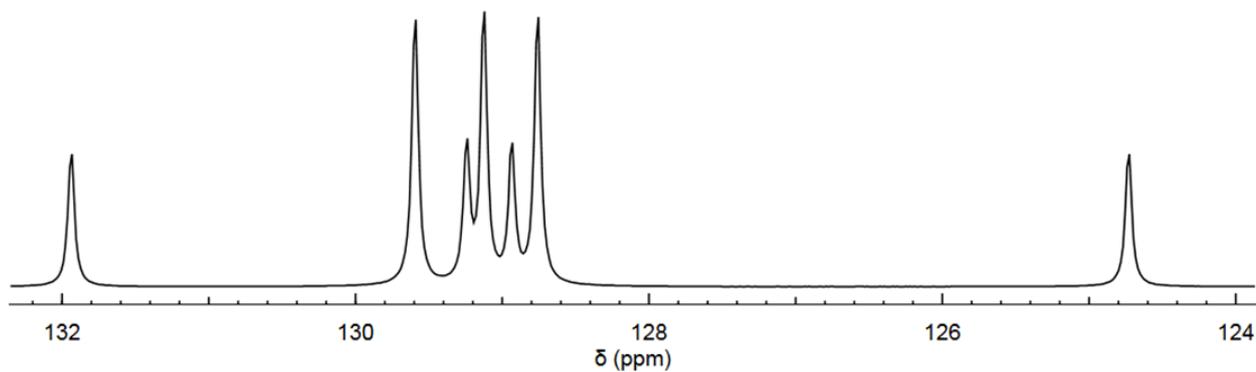
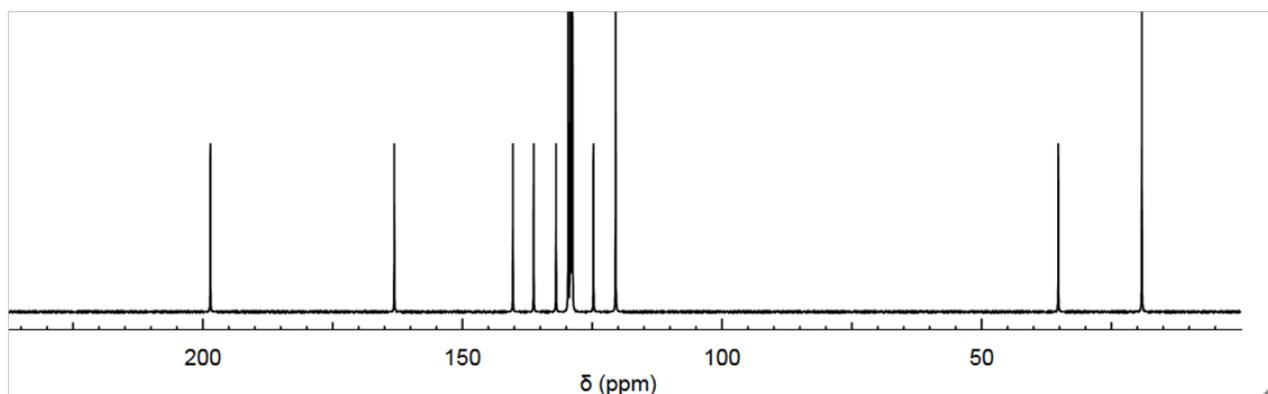


A síntese do fragmento **L** é apresentada no esquema abaixo:



- O composto **K** apresenta bandas fortes no espectro, na região do Infravermelho, em 1690 e 1640 cm<sup>-1</sup>. E 14 linhas espectrais no espectro de RMN <sup>13</sup>C, representado a seguir.

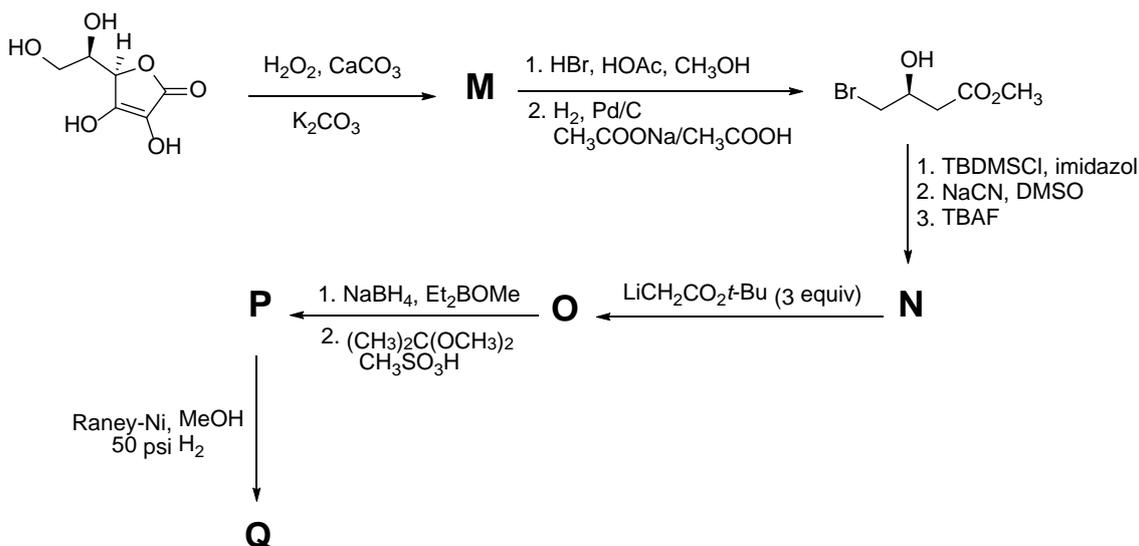
Espectro de RMN <sup>13</sup>C de **K**, com expansões.



- O composto **L** possui 3 carbonilas e é formado de maneira similar ao composto **A**, tendo como nucleófilo o aldeído ativado.

**8.4.** Forneça a estrutura dos compostos **K** e **L**.

Para a síntese do fragmento **Q** com estereoquímica definida, foi utilizado o ácido ascórbico como material de partida, conforme esquema a seguir:



- O composto **M** é obtido na forma de carboxilato e possui fórmula molecular  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{K}$ .
- O composto **O** apresenta no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB quatro sinais em 208, 166, 117 e 81 ppm, que não são visualizados no espectro obtido pela técnica DEPT 135. E no espectro DEPT 135 observa-se 3 sinais com amplitude negativa em 25, 49 e 50 ppm. O espectro na região do IV de **O**, apresenta dentre outras absorções, duas bandas intensas em 2250 e 1735  $\text{cm}^{-1}$ .
- O composto **Q** apresenta 3 sinais no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB em 170, 103 e 81 ppm, que não são visualizados no espectro obtido pela técnica DEPT 135. E no espectro DEPT 135 observa-se 4 sinais com amplitude negativa em 31, 38, 39 e 40 ppm. O espectro na região do IV de **Q**, apresenta dentre outras absorções uma banda intensa em 1735 e duas bandas fracas em 3180 e 3350  $\text{cm}^{-1}$ .

**8.5.** Forneça a estrutura dos compostos **M-Q**, com a estereoquímica adequada.

Por fim, a etapa final de produção do Lípitor ocorre em 3 etapas a partir de **L** e **Q**, conforme esquema abaixo. Onde a primeira etapa leva a formação do anel pirrólico pentassubstituído. Uma sequência de desproteção e hidrólise forma o fármaco mais vendido dos últimos anos de maneira eficaz e com estereoquímica definida.

