

PROGRAMA NACIONAL OLIMPÍADAS DE QUÍMICA

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA

OBQ-2019 FASE VI

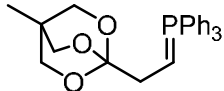
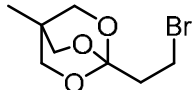
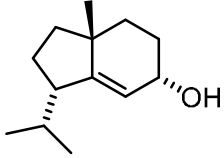
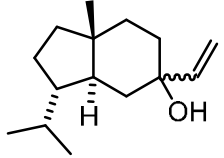
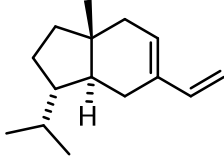
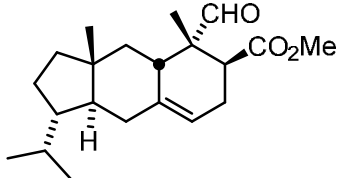
Chave de Respostas

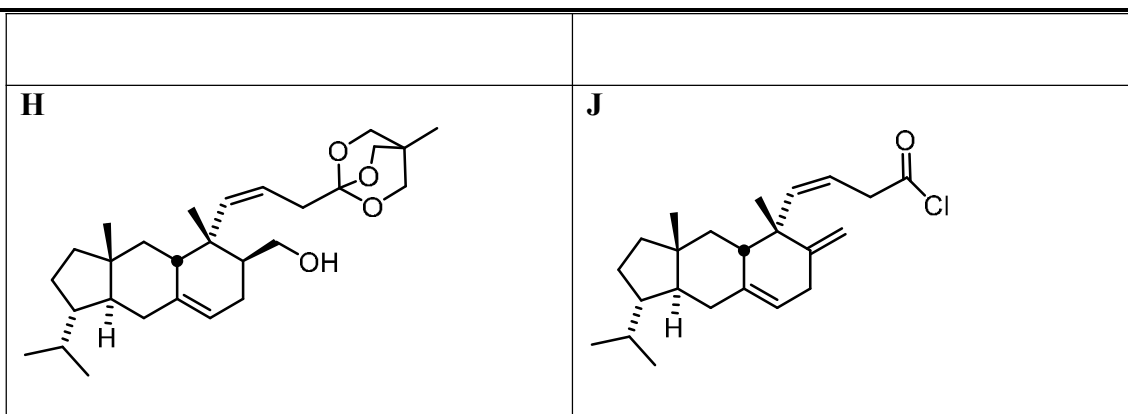
Problema 1**20% do total**

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	Total
50	20	4	5	4	5	4	4	4	100

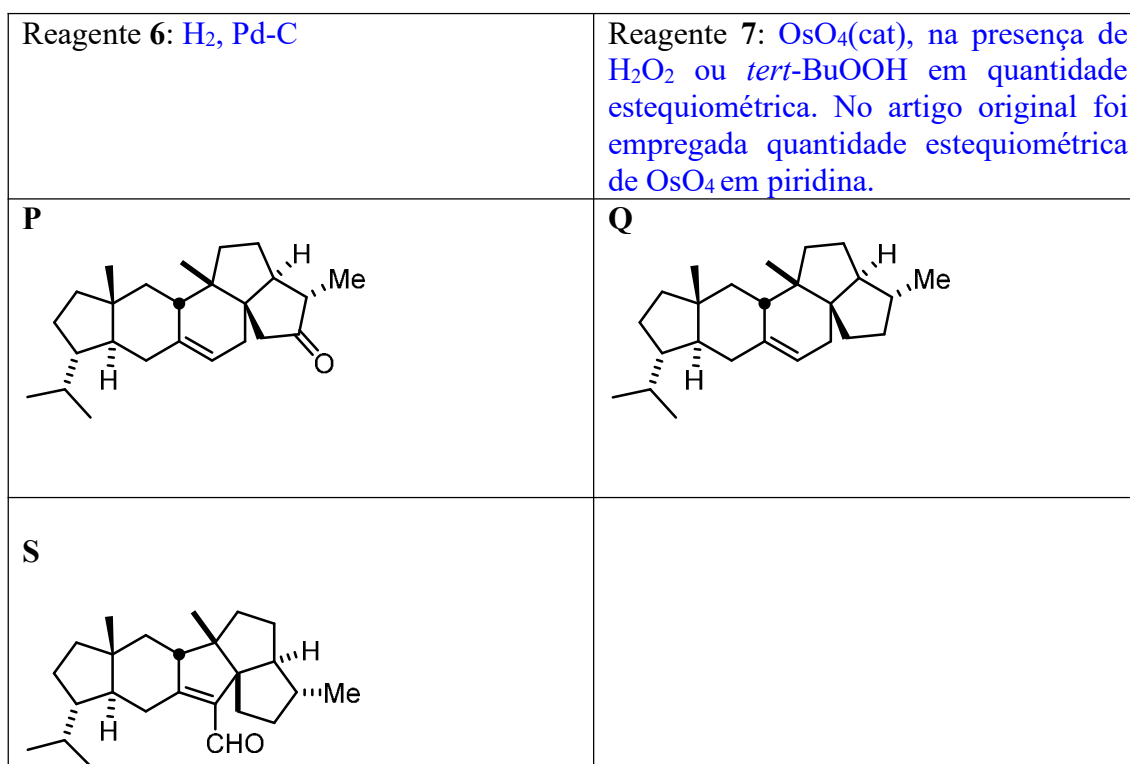
1.1. Forneça os reagentes **1-4**, bem como as fórmulas estruturais dos compostos **A, D, E, F, H e J**, necessários para completar o esquema 1.

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.

Reagente 1: LiAlH_4 ou NaBH_4 , seguido de elaboração com H_3O^+ diluído.	Reagente 2: DEAD, Ph_3P , BzOH
Reagente 3: CrO_3 , piridina. Outros métodos de oxidação podem ser empregados, como o uso de IBX, Oxidação de Swern, etc.	Reagente 4:  Pode ser descrito o prepare de reagente acima pela reação do brometo de alquila abaixo, com trifenilfosfina, seguido da reação do sal formado com uma base, como bis(trimetilsilil)amida de sódio ou de potássio. 
A 	D  mistura 3:1 de isômeros
E 	F 



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

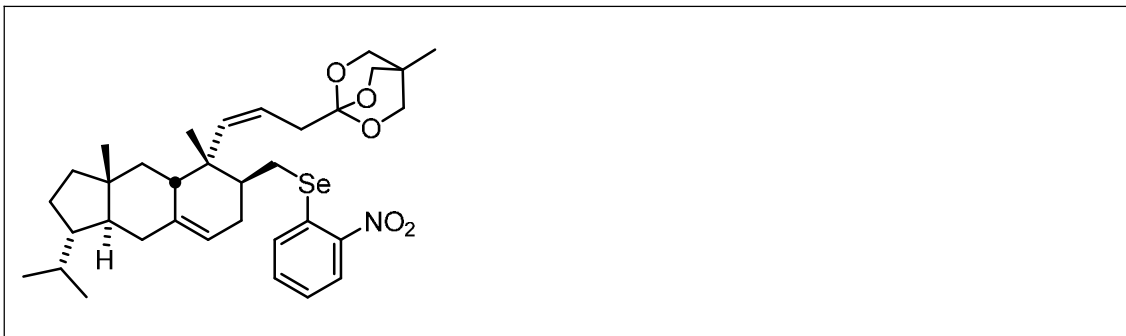


1.3. A redução do composto A resultou na formação de B como isômero majoritário. Represente a fórmula estrutural de um estereoisômero de B que poderia ter sido formado caso o catalisador à base de Rh não tivesse sido empregado.

A hidrogenação poderia ter ocorrido pela mesma face do grupo metila, resultando no produto com a configuração *cis* na junção dos dois anéis (A e B). Neste caso, como esta face é a mais impedida, o produto indicado abaixo não foi isolado.



1.4. A reação de **H** com $n\text{-Bu}_3\text{P}/o\text{-NO}_2\text{PhSeCN}$ 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.



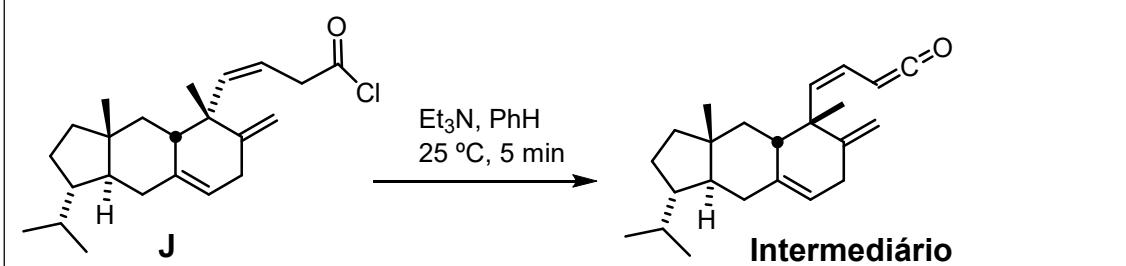
1.5. A conversão de **I** em **J** envolve duas etapas, sendo a primeira uma reação de hidrólise. Represente a fórmula estrutural desse produto de hidrólise.

Na presença de ácido em meio aquoso, o ortoéster é convertido em ácido carboxílico.



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

A reação de **J** com trietilamina resulta na eliminação de HCl com formação de um ceteno, que nas condições reacionais imediatamente sofre uma reação de cicloadição [2+2], formando **K**.



1.7. Represente a fórmula estrutural do produto resultante da reação de **M** com NaIO₄. A fórmula molecular desse composto é C₂₆H₃₈O₃S.

Neste caso o sulfeto é oxidado a sulfona.



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**?

- i) Al(Hg), THF, H₂O
- i) SmI₂, HMPA
- i) LiAlH₄; ii) H₃O⁺
- i) Bu₃SnH, AIBN
- ii) H₂SO₄ conc.
- ii) NaBH₄, 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:

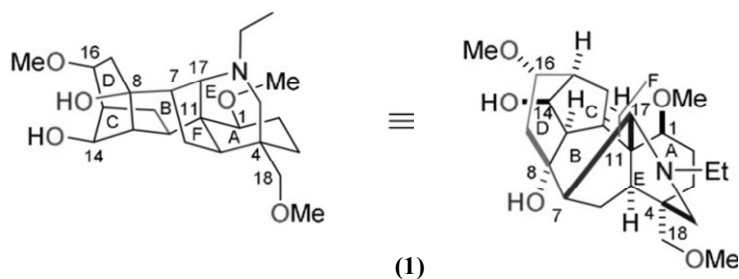
<input checked="" type="checkbox"/>	8,5 Hz
<input type="checkbox"/>	0 Hz
<input type="checkbox"/>	2 Hz
<input type="checkbox"/>	12 Hz
<input type="checkbox"/>	4 Hz
<input type="checkbox"/>	18 Hz

Como os dois átomos de hidrogênio estão na mesma face da molécula, o ângulo diedro entre eles é aproximadamente zero, com isso, conforme previsto pela equação de Karplus, o valor da constante de acoplamento deve ser aproximadamente 8,5 Hz.

Problema 2**12% do total**

2.1.1	2.1.2	2.1.3	2.2	2.3.1	2.3.2	2.3.3	2.3.3.1	Total
7	7	16	40	10	10	5	5	100

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-cicloexenona.



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:

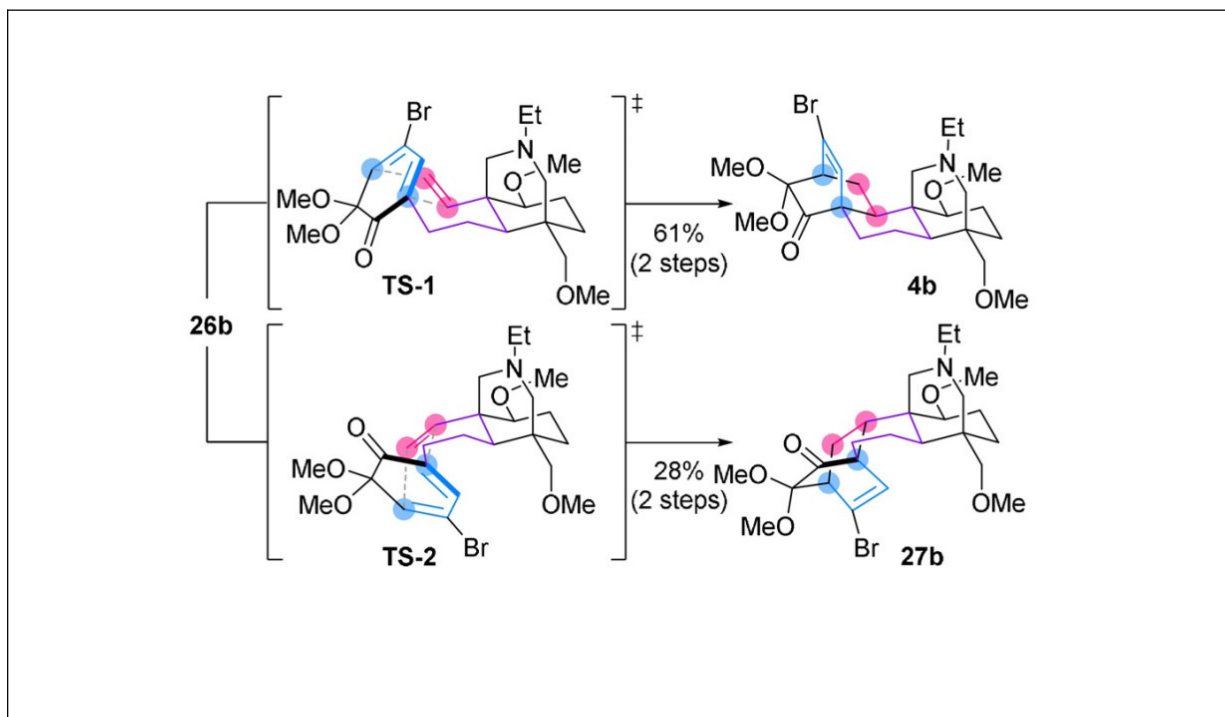
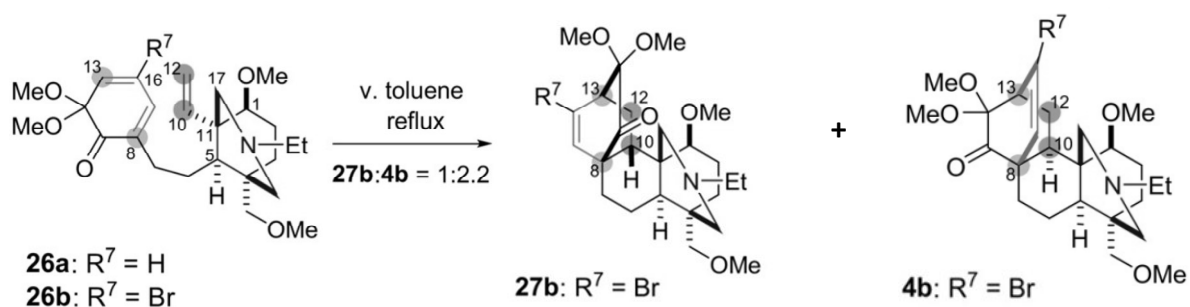
2.1.1 Qual o tipo de reação envolvida?

Cicloadição [4+2], supra-supra

2.1.2 Quantos elétrons π estão envolvidos?

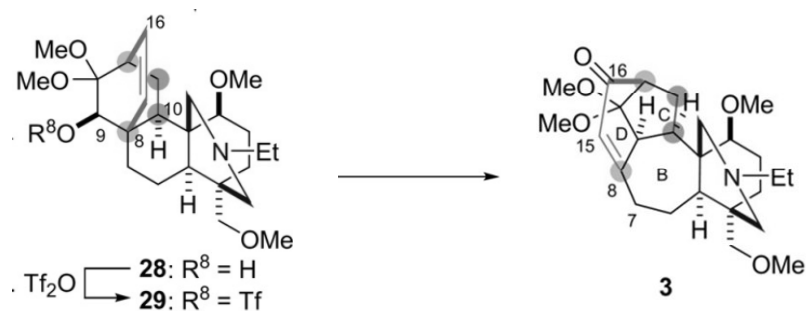
6 elétrons π

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.

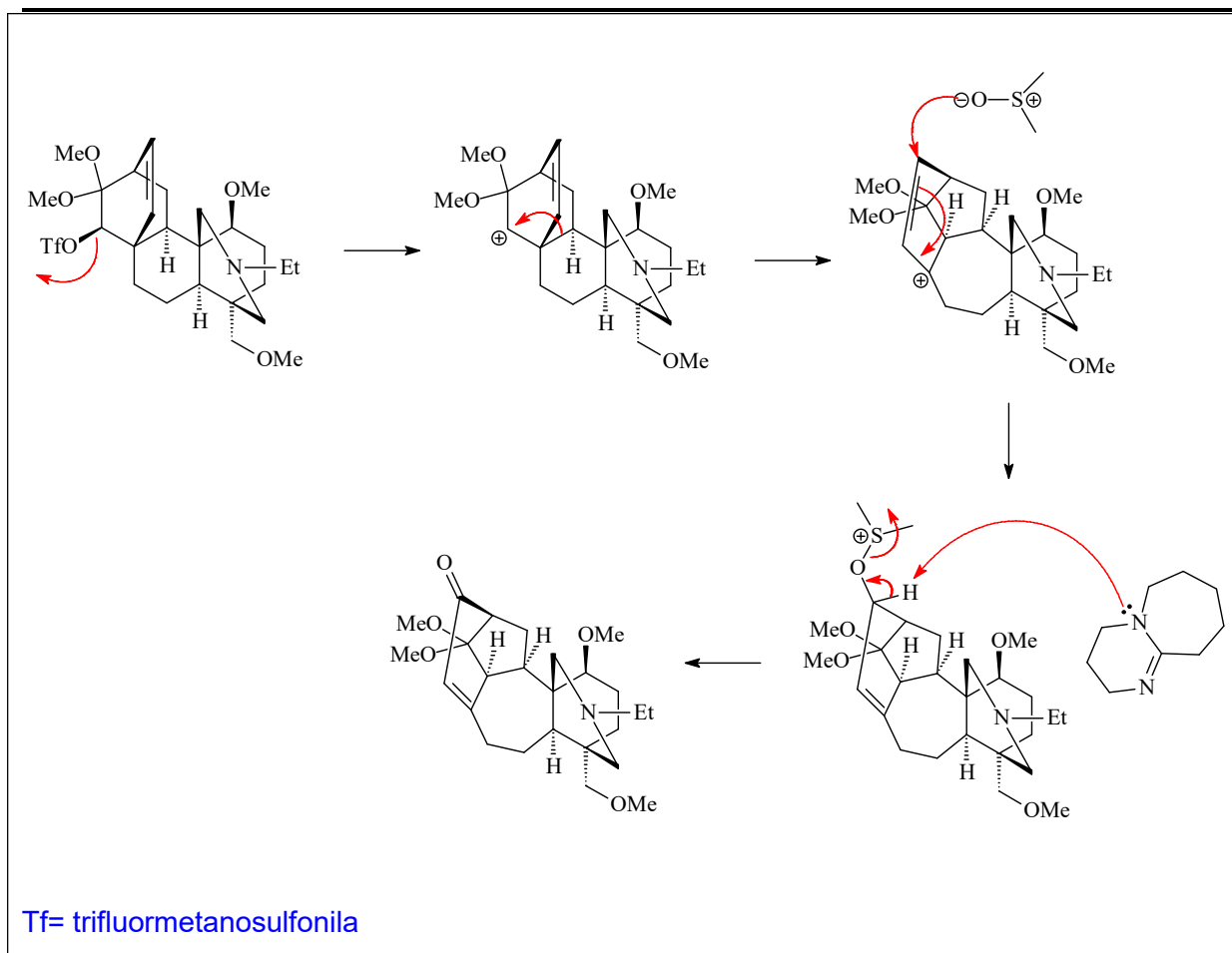


2.2 Por tratamento do triflato intermediário **29** com DBU(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) em DMSO(dimetilsulfóxido) à 120 °C, obtém-se o intermediário **3** com 83% de rendimento, via rearranjo de Wagner-Meerwein. Proponha um mecanismo para a reação.

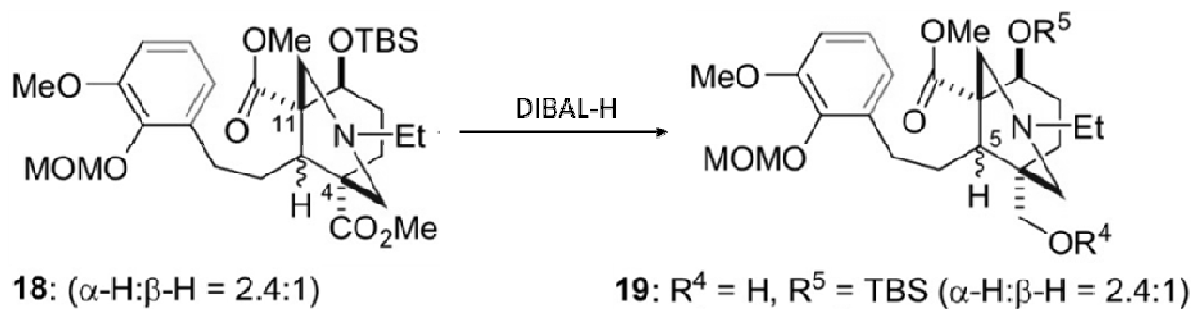
Observação: Note que o alinhamento antiperiplanar das ligações entre C8-C10 e C9-O, permite que ocorra uma, migração 1,2, estereoespecífica a partir da perda do grupo triflato.



Tf= trifluorometanosulfonila



2.3 Na 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 metoxycarbonilas, em C4 e C11 respectivamente e somente o grupo em C4 reagiu.



TBS = *t*-butildimetilsilil

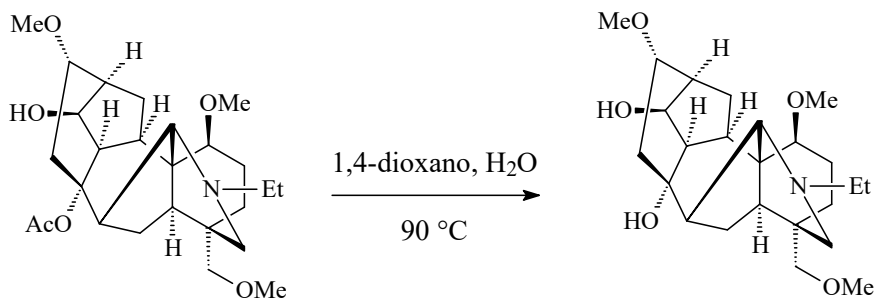
2.3.1 Que tipo de reação ocorreu?

Reação de redução.

2.3.2 Por que houve esta seletividade?

Porque o grupo carboximetila ligado ao C11 encontra-se estericamente protegido

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



Hidrólise de 38.

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

Sim. Meio ácido ou básico

Problema 3

11% do total

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Total
4	14	18	30	2	14	18	100

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

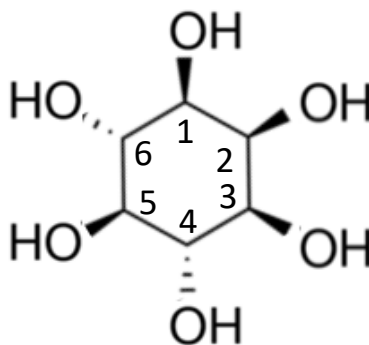
<input type="checkbox"/>	Quiral	<input checked="" type="checkbox"/>	Aquiral
--------------------------	--------	-------------------------------------	---------

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

Escreva as respostas nos respectivos quadrados.

Nº. de sinais no espectro de RMN ^1H	4	Nº. de sinais no espectro de RMN ^{13}C	4
---	---	--	---

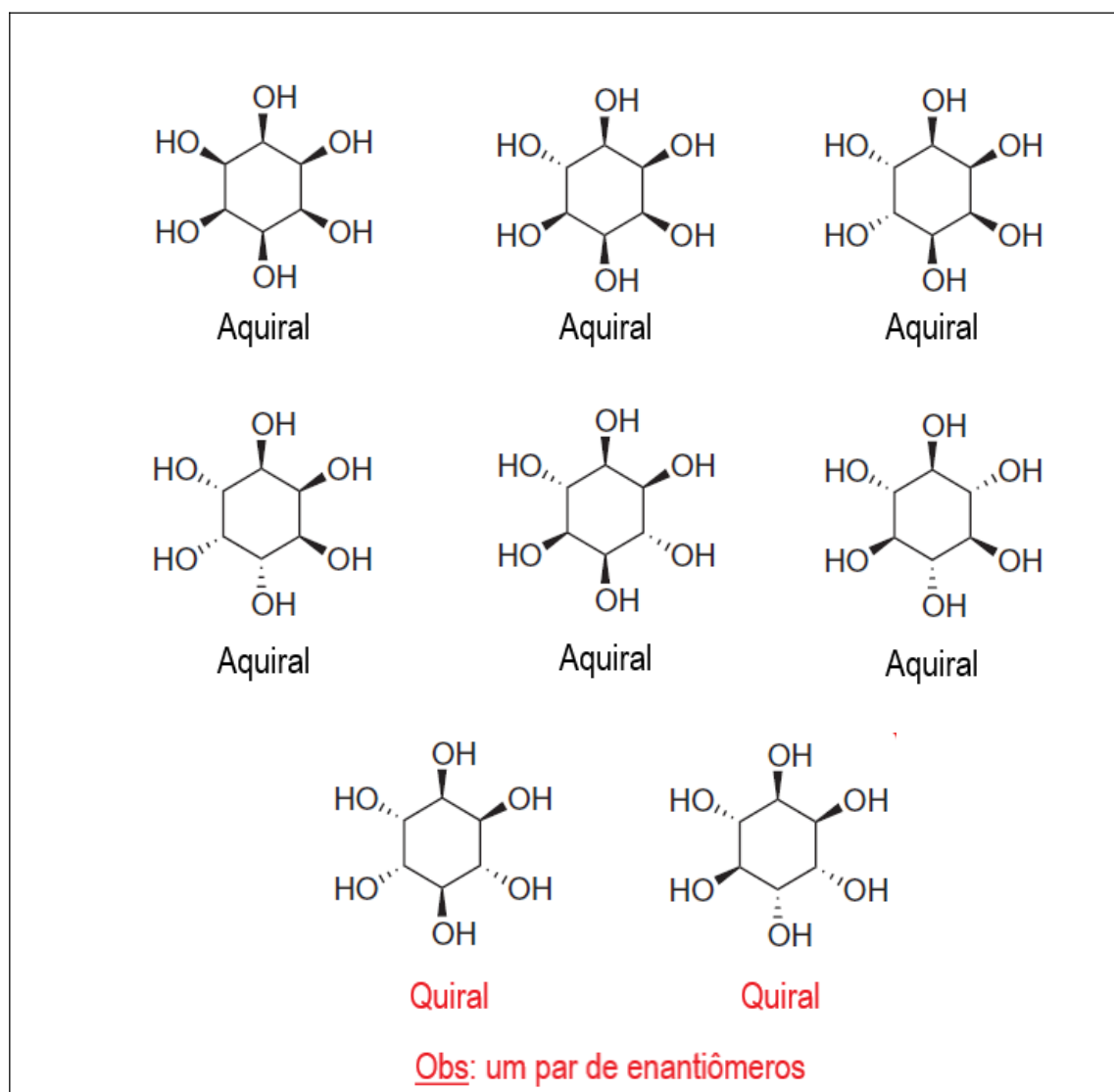
3.3 Numere os carbonos na estrutura do mio-inositol (figura 1, abaixo), e liste, no quadro abaixo da figura, os carbonos e hidrôgenios que dão origem a cada sinal, nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C .



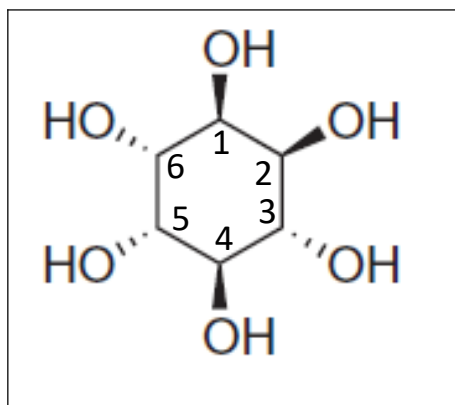
(1) Mio-inositol

Sinais no espectro de RMN ^1H	Hidrôgenios que dão origem a cada sinal	Sinais no espectro de RMN ^{13}C	Carbonos que dão origem ao sinal
Sinal a	H-1, H-3	Sinal a	C-1, C-3
Sinal b	H-2	Sinal b	C-2
Sinal c	H-4, H-6	Sinal c	C-4, C-6
Sinal d	H-5	Sinal d	C-5

3.4 Desenhe, dentro da caixa abaixo, as estruturas de todos os demais esteroisômeros do ciclohexano -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 esteroisômeros identificados como molécula quiral, no item anterior (item d) e numere, corretamente, todos carbonos.



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

Escreva as respostas nos respectivos quadrados.

Nº. de sinais no espectro de RMN ^1H	3
---	---

Nº. de sinais no espectro de RMN ^{13}C	3
--	---

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

Sinais no espectro de RMN ^1H	Hidrogênios que dão origem a cada sinal
Sinal a	H-1, H-6
Sinal b	H-2, H-5
Sinal c	H-3, H-4

Sinais no espectro de RMN ^{13}C	Carbonos que dão origem a cada sinal
Sinal a	C-1, C-6
Sinal b	C-2, C-5
Sinal c	C-3, C-4

Problema 4

13% do total

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	Total
10	7	10	16	15	6	9	9	10	8	100

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+}).

Espinélio		Espinélio invertido		
Fe^{2+} (Td)	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \downarrow \downarrow \quad \uparrow \end{array}$	Fe^{3+} (Td)	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \uparrow \quad \uparrow \end{array}$	
Fe^{3+} (Oh)	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \end{array}$	Fe^{3+} (Oh)	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \end{array}$	Fe^{2+} (Oh)
				$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ \uparrow \downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \end{array}$

4.2 Escreva qual espinélio é o mais estável? **Justifique sua escolha** com a energia de estabilização de campo ligante.

EECL $\text{Fe}^{3+} = 0$ tanto em campo tetraédrico quanto em octaédrico (campo fraco, uma vez que $\Delta_o < P$)

EECL Fe^{2+} (Td) = $-0,6 \Delta_{\text{Td}}$

EECL Fe^{2+} (Oh) = $-0,4 \Delta_o$

Como EECL é mais negativa para o Fe^{2+} no sítio octaédrico que para o Fe^{3+} (que é 0), o espinélio mais estável é o invertido.

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.

$$MM_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 231,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{231,55}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,846 \cdot 10^{-22} \text{ g} \cdot \text{unidade} (\text{Fe}_3\text{O}_4)^{-1}$$

Cada Célula unitária possui 8 unidades Fe_3O_4 , logo:

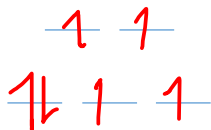
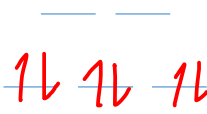
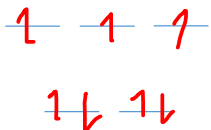
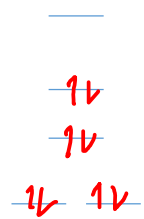
$$3,846 \cdot 10^{-22} \times 8 = 3,077 \cdot 10^{-21} \text{ g} \cdot \text{célula unitária}^{-1}$$

$$d = \frac{m}{V} = 5,17g \cdot cm^{-3} = \frac{3,077 \cdot 10^{-21}g}{V_{Cel}}$$

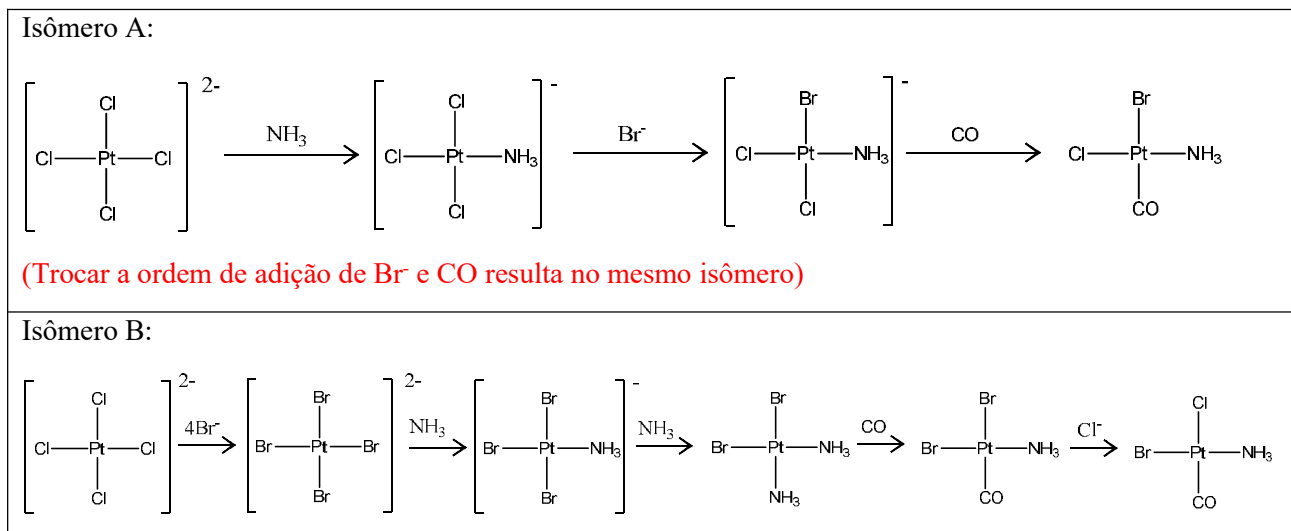
$$V_{Cel} = 5,952 \cdot 10^{-22}cm^3 = 5,952 \cdot 10^2 \text{ \AA}^3 \quad \text{e sabe-se que em sistema cúbico } V_{cel} = a^3$$

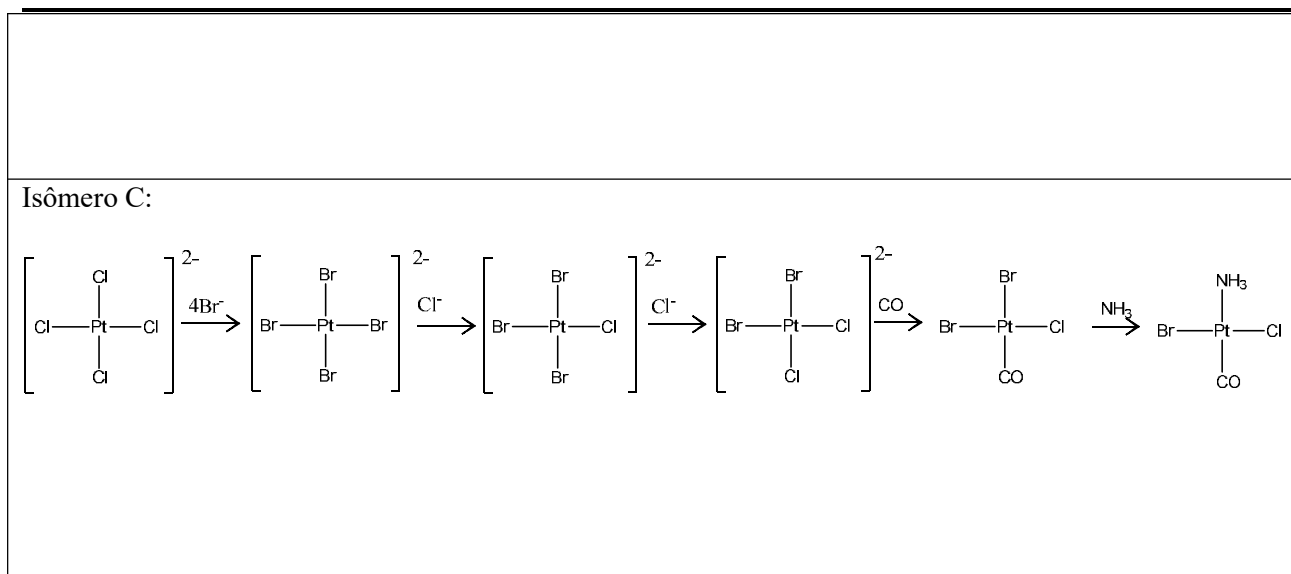
$$a = 8,412 \text{ \AA}$$

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.

<p>a) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ($\Delta_o = 13000 \text{ cm}^{-1}$, $P = 21000 \text{ cm}^{-1}$)</p>  <p>Paramagnético</p>	<p>b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($\Delta_o = 23000 \text{ cm}^{-1}$, $P = 21000 \text{ cm}^{-1}$)</p>  <p>Diamagnético</p>
<p>c) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (tetraédrico)</p>  <p>Paramagnético</p>	<p>d) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (quadrado planar)</p>  <p>Diamagnético</p>

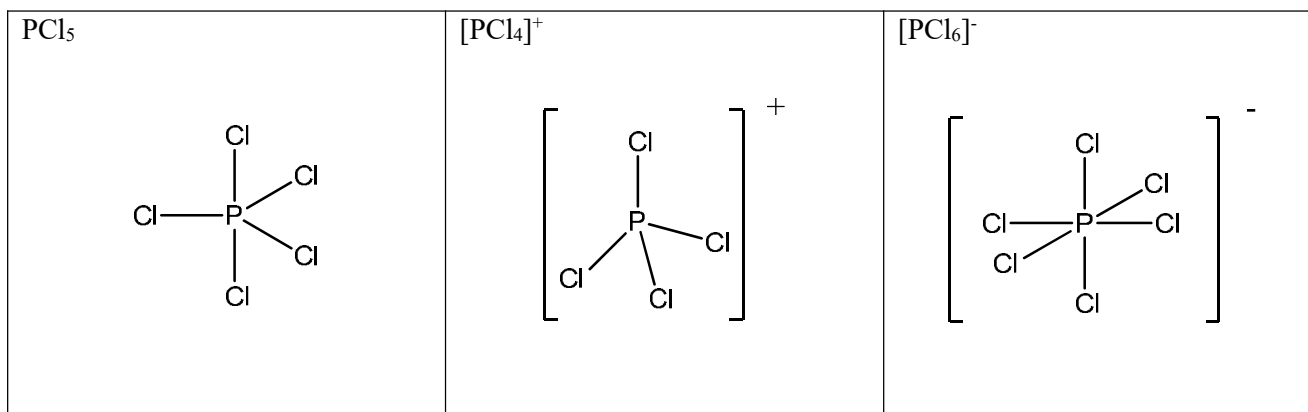
4.5. Existem 3 possíveis isômeros (A, B e C) quadrado-planares com fórmula a $\text{Pt}(\text{CO})(\text{NH}_3)\text{ClBr}$. Dada a seguinte ordem para o efeito trans desses ligantes: $\text{CO} > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$ e tendo em vista a ordem dos grupos de partida: $\text{Cl}^- >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





Existem mais possibilidades para responder essa questão. Toda resposta conceitualmente correta será considerada completa. As reações com apenas algumas etapas conceitualmente corretas serão consideradas parcialmente.

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.



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

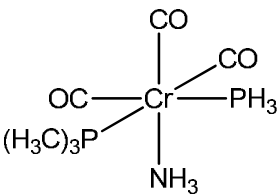
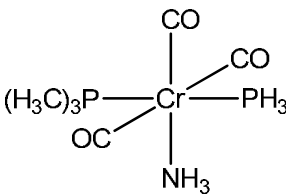
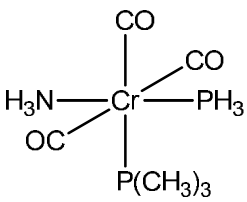
Aumenta a distância Cr-C

Diminui a distância C-O

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

Não. Cr-P aumenta pois diminui a retrodoação pi do Cr para o P enquanto Cr-N diminui pois aumenta a atração eletrostática do Cr oxidado com o par de elétrons livre da amônia.

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 (isômeros X e Y). Desenhe a estrutura dos dois isômeros e indique se algum desses isômeros possui isomeria óptica.

<p>Isômero X</p>  <p>Possui isomeria óptica</p>	<p>Isômero Y</p> 
<p>Isômero Z**</p> 	<p>**Diferentemente do que afirmado no enunciado, existem 3 isômeros.</p> <p>O aluno que escreve 2 isômeros corretos recebe a pontuação total.</p> <p>O aluno que afirma que existem 3 isômeros e mostra os 3 também recebe a pontuação total</p>

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

<p>Isômero X – 3 picos de CO no IR</p> <p>Isômeros Y e Z – 2 picos de CO no IR</p> <p>*** Esse item será corrigido conforme os isômeros indicados no item anterior. Não ocorrerá dupla penalização caso o aluno escreva algum isômero incorretamente no item 4.9.</p>
--

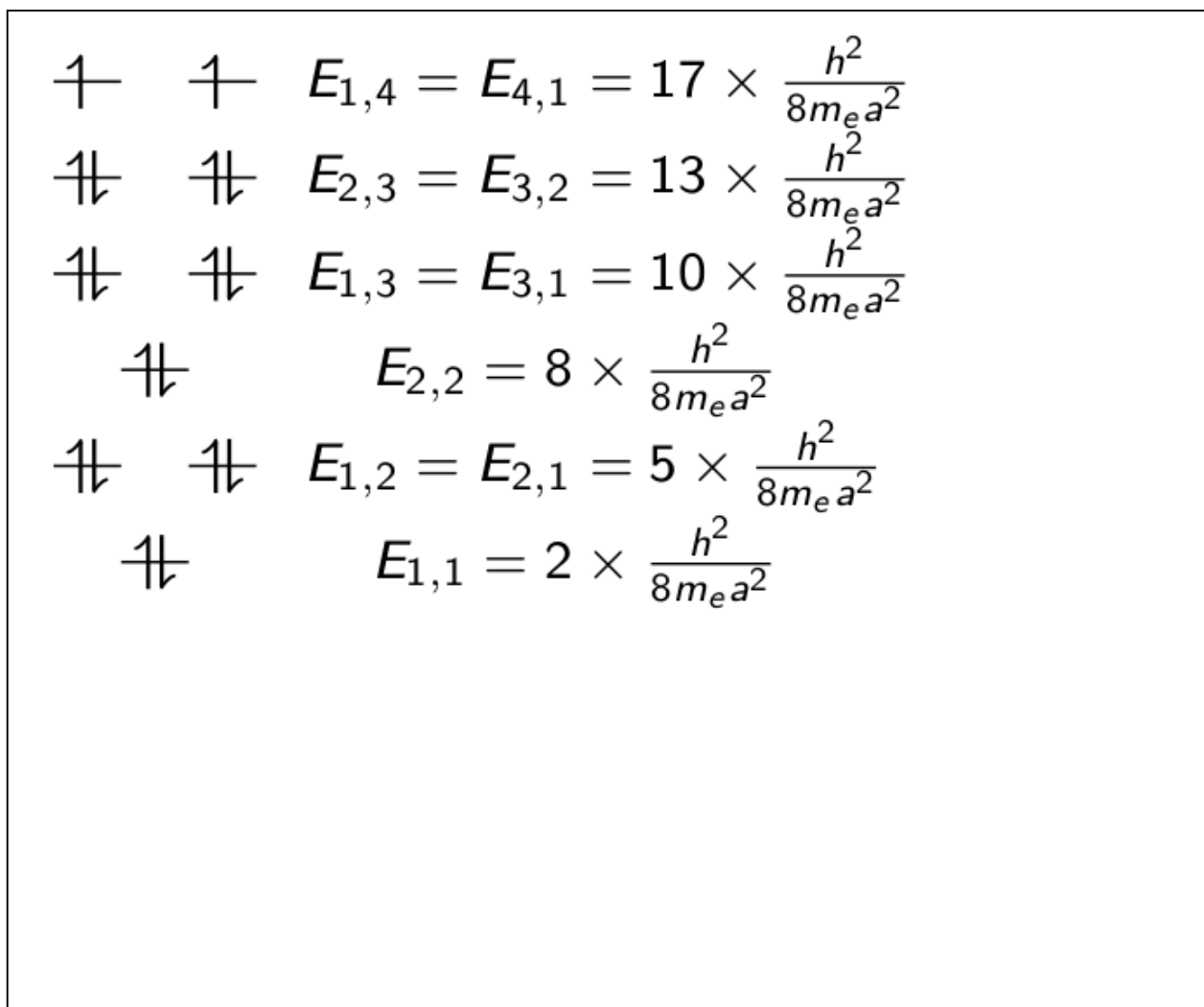
Problema 5**13% do total**

5.1	5.2.	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Total
16	10	10	10	10	10	12	5	5	12	100

5.1. 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 .

Nível	Energia	Degenerescência
1	$E_{1,1} = 2 \times \frac{h^2}{8m_e a^2}$	1
2	$E_{1,2} = E_{2,1} = 5 \times \frac{h^2}{8m_e a^2}$	2
3	$E_{2,2} = 8 \times \frac{h^2}{8m_e a^2}$	1
4	$E_{1,3} = E_{3,1} = 10 \times \frac{h^2}{8m_e a^2}$	2
5	$E_{2,3} = E_{3,2} = 13 \times \frac{h^2}{8m_e a^2}$	2
6	$E_{1,4} = E_{4,1} = 17 \times \frac{h^2}{8m_e a^2}$	2
7	$E_{3,3} = E_{3,3} = 18 \times \frac{h^2}{8m_e a^2}$	2
8	$E_{2,4} = E_{4,2} = 20 \times \frac{h^2}{8m_e a^2}$	2

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).

$$\begin{aligned}
 E_{HOMO} &= E_{1,4} = E_{4,1} = 17 \times \frac{h^2}{8m_e a^2} \\
 E_{HOMO} &= 17 \times \frac{(6,6261 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9,109 \times 10^{-31} \times (1000 \times 10^{-12})^2} \\
 E_{HOMO} &= 1,024 \times 10^{-18} \text{ J}
 \end{aligned}$$

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

$$E_{LUMO} = E_{3,3} = 18 \times \frac{h^2}{8m_e a^2}$$
$$E_{LUMO} = 18 \times \frac{(6,6261 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9,109 \times 10^{-31} \times (1000 \times 10^{-12})^2}$$
$$E_{LUMO} = 1,084 \times 10^{-18} \text{ J}$$

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).

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$
$$1,084 \times 10^{-18} - 1,024 \times 10^{-18} = \frac{6,6261 \times 10^{-34} \times 2,9979 \times 10^8}{\lambda}$$
$$\lambda = 3,311 \times 10^{-6} \text{ m} = 3311 \text{ nm}$$

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

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

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

$$\mu = \frac{12 \times 1}{12 + 1} \times 1,66 \times 10^{-27} = 1,53 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^{6,217}}{1,53 \times 10^{-27}}}$$

$$\nu = 9,102 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{9,102 \times 10^{13}}{2,9979 \times 10^{10}}$$

$$\tilde{\nu} = 3017 \text{ cm}^{-1}$$

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

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

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

$$\mu = \frac{14 \times 1}{14 + 1} \times 1,66 \times 10^{-27} = 1,55 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^{6,057}}{1,55 \times 10^{-27}}}$$

$$\nu = 8,356 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

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

$$\tilde{E}_0 = \frac{h\nu}{hc} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \frac{\nu}{c}$$

$$E_0 = \frac{1}{2} \frac{8,356 \times 10^{13}}{2,9979 \times 10^{10}}$$

$$E_0 = 1394 \text{ cm}^{-1}$$

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} .

$$\Delta E = 2B$$

$$\Delta E = 2 \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R^2}$$

$$\Delta \tilde{E} = 2 \frac{h}{8\pi^2 c \mu R^2}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12 \times 16}{12 + 16} \times 1,66 \times 10^{-27}$$

$$\mu = 1,138 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\Delta \tilde{E} = 2 \frac{6,6261 \times 10^{-34}}{8\pi^2 \times 2,9979 \times 10^{10} \times 1,138 \times 10^{-26} \times (112 \times 10^{-12})^2}$$

$$\Delta \tilde{E} = 3,921 \text{ cm}^{-1}$$

Problema 6**10% do total**

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Total
15	20	15	20	30	100

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

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

$$= \frac{1,3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} (500 \text{ K})}{6,6261 \times 10^{-34} \text{ Js}} e^{\left(\frac{-8,3 \times 10^{-21} \text{ J}}{1,3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} (500 \text{ K})}\right)} \frac{6,22 \times 10^{35} \text{ m}^{-3}}{(4,254 \times 10^{30} \text{ m}^{-3}) (6,161 \times 10^{34} \text{ m}^{-3})} 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$k = 4,475 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

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.

$$k = \frac{K_B T}{hc^0} e^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{K_B T}\right)}$$

$$4,475 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \frac{1,3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} (500 \text{ K})}{(6,6261 \times 10^{-34} \text{ Js}) \cdot (10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3})} e^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{1,3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} (500 \text{ K})}\right)}$$

$$\Delta G^\ddagger = 5,3522 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\Delta G_m^\ddagger = \Delta G^\ddagger \cdot N_A = 32,22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6.3 Calcule a constante de velocidade da reação inversa a 500 K considerando que o estado de transição é o mesmo, que $\Delta\varepsilon_0^\ddagger = 1,24 \times 10^{-19} \text{ J}$, $q_{Br} = 6,004 \times 10^{33} \text{ m}^{-3}$ e $q_{H_2} = 3,386 \times 10^{31} \text{ m}^{-3}$.

$$k_i = \frac{K_B T}{h} e^{\left(\frac{-\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{K_B T}\right)} \frac{q_{H H B r}^\ddagger}{q_{H_2} q_{B r}} N_A$$

$$= \frac{1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} (500 \text{ K})}{6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}} e^{\left(\frac{-1,24 \times 10^{-19} \text{ J}}{1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} (500 \text{ K})}\right)} \frac{6,22 \times 10^{35} \text{ m}^{-3}}{(3,386 \times 10^{31} \text{ m}^{-3}) (6,004 \times 10^{33} \text{ m}^{-3})} 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$k_i = 0,3037 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

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.

$$k[H][HBr] = k_i[H_2][Br]$$

$$\frac{k}{k_i} = \frac{[H_2][Br]}{[H][HBr]} = K_{eq}$$

$$K_{eq(500K)} = \frac{4,475 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,3037 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 14,73 \times 10^6$$

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.

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

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

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

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

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{Br}(g)) - \Delta_f G^\circ(\text{H}(g)) - \Delta_f G^\circ(\text{HBr}(g)) = -67,404 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Br}(g)) - \Delta_f H^\circ(\text{H}(g)) - \Delta_f H^\circ(\text{HBr}(g)) = -69,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = RT \ln K_{(298\text{K})}$$

$$K_{(298\text{K})} = e^{\left(\frac{67,404 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}(298\text{K})}\right)} = 6,5247 \times 10^{11}$$

$$\ln \left(\frac{K_{(500\text{K})}}{K_{(298\text{K})}} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \left(\frac{K_2}{6,5247 \times 10^{11}} \right) = -\frac{-69,69 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{500\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right)$$

$$K_{(500\text{K})} = 7,58 \times 10^6$$

As ordens de grandeza entre a constante de equilíbrio teórica $K_{eq(500\text{K})} = 14,73 \times 10^6$ e a termodinâmica $K_{(500\text{K})} = 7,58 \times 10^6$ são concordantes, indicando que o modelo teórico adotado pode prever com razoabilidade esta propriedade.

Problema 7**11% do total**

7.1.	7.2.	7.3.	7.4	7.5	7.6	Total
18	14	30	25	9	4	100

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 $0,02\text{ mol}$ de **G** e $0,98\text{ mol}$ de **B**? (Utilize notação científica com duas casas decimais nas suas respostas).

No instante t : $[G] = 0,02/V$ e $[B] = 0,98/V$, onde V é o volume do reator. Usando as equações fornecidas para $[G]$ e $[B]$ e dividindo, temos: $[G]/[B] = k_1/k_2$, e assim: $(0,02/V) / (0,98/V) = k_1/k_2$, logo $k_2 = 49k_1$

Por outro lado: tempo de meia-vida = 3 h e 51 min = 231 min. Como $k_{\text{eff}} = k_1 + k_2$, então: $t_{1/2} = \ln 2 / (k_1 + k_2)$

Substituindo: $231\text{ min} = \ln 2 / (k_1 + k_2)$, temos que $k_1 + k_2 = 3,00 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$.

Usando: $k_2 = 49k_1$ e $k_1 + k_2 = 3,00 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ resulta em:

$k_1 = 6,00 \times 10^{-5}\text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 2,94 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$.

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 $1,0\text{ g}$ ($0,012\text{ mol}$) de ciclo-hexano. O reator tem 100 mL e a reação é realizada a $425\text{ }^\circ\text{C}$. Constante universal dos gases, $R = 0,082\text{ atm.L.mol}^{-1}\text{.K}^{-1} = 8,314\text{ Pa.m}^3\text{.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$. **Detalhe:** Se por algum motivo você não conseguiu fazer o item anterior, considere: $k_1 = 5,00 \times 10^{-8}\text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 1,50 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$.

Uma vez que: $k_2 \gg k_1$

A equação para a concentração de H_2 se torna:

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

$$\text{Assim: } [H_2] = 3 \frac{(0,012 \text{ mol})}{0,1 \text{ L}} \left(1 - e^{-(2,94 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}) \cdot 10 \text{ min}} \right)$$

$$[H_2] = 1,04 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Logo: } PV = nRT$$

$$P = (n/V)RT$$

$$P = (1,04 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}) \cdot 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (425 + 273,15) \text{ K}$$

$$P = 0,60 \text{ atm}$$

A resposta alternativa (caso não haja a resolução do item 7.1) é: P = 0,31 atm

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

A reação é: $\text{CH(g)} \rightarrow \text{B(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)}$

No instante t , as pressões de cada gás são (onde P_0 é a pressão inicial de CH):

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

$$P_{CH} = P_0 \cdot e^{-kt}$$

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

$$P_B = (P_0 - P_{CH}) = (P_0 - P_0 e^{-kt}) = P_0(1 - e^{-kt})$$

$$P_{H_2} = 3(P_0 - P_{CH}) = 3(P_0 - P_0 e^{-kt}) = 3P_0(1 - e^{-kt})$$

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

Somando todas as pressões temos no instante t :

$$P = P_{CH} + P_B + P_{H_2} = P_0 e^{-kt} + P_0(1 - e^{-kt}) + 3P_0(1 - e^{-kt})$$

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

$$P = 4P_0 - 3P_0 e^{-kt}$$

Fazendo o tempo t tender ao infinito o segundo termo vai para zero e a expressão para P no infinito fica:

$$P_\infty = 4P_0$$

Dividindo esta última expressão pela penúltima temos:

$$\frac{P_{\infty}}{P} = \frac{4P_0}{4P_0 - 3P_0e^{-kt}} = \frac{4}{4 - 3e^{-kt}}$$

Assim, rearranjando:

$$e^{kt} = \frac{3P_{\infty}}{4(P_{\infty} - P)}$$

Aplicando o logaritmo natural dos dois lados:

$$kt = \ln \left[\frac{3P_{\infty}}{4(P_{\infty} - P)} \right]$$

E por fim:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{3P_{\infty}}{4(P_{\infty} - P)} \right]$$

Portanto, a resposta é a **letra B**.

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.

A maneira mais rápida é usando a fórmula obtida no item anterior, mas outros raciocínios podem ser utilizados:

$$A \ T_1 = 450 \text{ °C} = 723,15 \text{ K}$$

$$k_1 = \frac{1}{13 \text{ min}} \ln \left[\frac{3(30,06)}{4(30,06 - 20,33)} \right] = 0,06464 \text{ min}^{-1}$$

$$A \ T_2 = 475 \text{ °C} = 748,15 \text{ K}$$

$$k_2 = \frac{1}{5,5 \text{ min}} \ln \left[\frac{3(26,66)}{4(26,66 - 21,29)} \right] = 0,2390 \text{ min}^{-1}$$

Usando a equação de Arrhenius para as duas temperaturas e combinando-as:

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Substituindo:

$$\ln\left(\frac{0,2390}{0,06464}\right) = \frac{Ea}{8,314} \left(\frac{1}{723,15} - \frac{1}{748,15}\right)$$

Assim:

$$Ea = 235,3 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

7.5 Com o auxílio desta figura identificamos que o “ciclo-hexano cadeira” possui um eixo de simetria vertical C_n , onde $n = \underline{3}$. Adicionalmente, a conformação possui 3 eixos perpendiculares C_n , onde $n = \underline{2}$.

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

7.6 O ciclo-hexano possui plano de simetria horizontal?

() Sim

(**X**) Não

Problema 8**10% do total**

8.1.	8.2.	8.3.	8.4.	8.5	8.6	Total
5	5	25	30	15	20	100

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

$$C_{\text{complexo}} = \frac{A_{332}}{\epsilon_{332} (\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}) \times b (\text{cm})}$$

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

$$[\text{I}_2]_{\text{total}} = [\text{I}_2] + [\text{complexo}]$$

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, [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.

Substituindo-se $[\text{complex}] = A_{332}/\varepsilon$ e $[\text{I}_2] = [\text{I}_2]_{\text{tot}} - [\text{complex}]$ na expressão da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[\text{complex}]}{[\text{I}_2][\text{mesitylene}]} = \frac{A/\varepsilon}{([\text{I}_2]_{\text{tot}} - [\text{complex}]) [\text{mesitylene}]}$$

$$K[\text{I}_2]_{\text{tot}} - K[\text{complex}] = \frac{A}{\varepsilon[\text{mesitylene}]}$$

Fazendo a substituição $[\text{complex}] = A_{332}/\varepsilon$ mais uma vez no lado esquerdo tem-se:

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

Multiplicando ambos os lados por ε e dividindo por $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$, obtém-se:

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

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

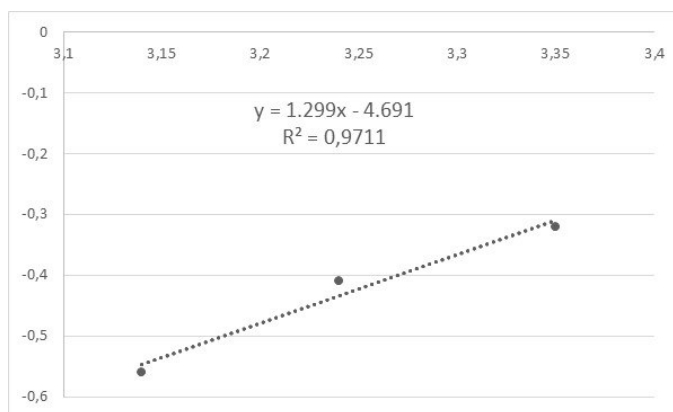
O gráfico de $A/([\text{mesitylene}][\text{I}_2]_{\text{tot}})$ versus $A/[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ resulta em uma linha reta com inclinação de -0,464 e intercepto de $4,984 \times 10^3$

$$y = -0,464x + 4,984 \times 10^3$$

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

Considerando que a inclinação = $-K$, a constante de equilíbrio é 0,464. A absorvidade molar $\varepsilon = \text{intercepto}/K \rightarrow \varepsilon = 1,074 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$

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).



$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = -8,3145 \times 298,15 \ln 0,464$$

$$\Delta G^0 = -1,90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln K = \left(-\frac{\Delta H^0}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \text{ onde:}$$

$$\text{Inclinação da curva é: } -\Delta H^0/R \rightarrow \Delta H^0 = -10,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Intercepto da curva é: } \Delta S^0/R \rightarrow \Delta S^0 = -39,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$