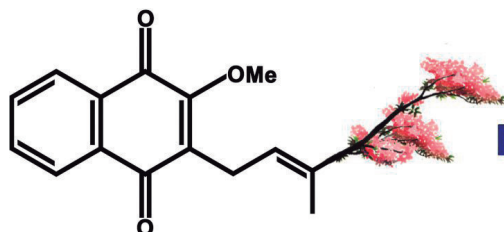


## Capítulo 12 Exame teórico



**XXIII OIAQ**  
**El Salvador 2018**

Del 21 al 29 de septiembre

### INSTRUÇÕES GERAIS PARA O EXAME PRÁTICO

1. Este exame contém **68 páginas** para 6 problemas teóricos e tem a duração de 5:00 horas. A Tabela Periódica dos Elementos encontra-se na última página deste folheto. Não separe as folhas. Durante o exame você encontrará 9 páginas em branco que pode utilizar para cálculos adicionais ou outra finalidade que necessite.
2. Inicie a prova somente quando for dado o sinal respectivo.
3. Antes de iniciar o teu trabalho, você tem 30 minutos para ler cuidadosamente todo o exame.
4. Todas as respostas devem ser escritas com caneta esferográfica (**nunca com lápis**).
5. Escreva o seu nome e o seu código de identificação no cabeçalho da primeira folha. Adicionalmente, será atribuído a você um número de identificação que deverá escrever em cada folha do exame.
6. Use somente a calculadora que te forneceram. Não é permitido emprestar material durante o decorrer da Prova.
7. Você dispõe de 4 horas e 30 minutos para realizar a prova e registrar os seus resultados nos espaços para isso destinados. **Tudo o que você escrever fora dos quadros de respostas ou nas páginas em branco que se encontram no exame, não será avaliado.**
8. Um aviso será dado 15 minutos antes de finalizar o tempo previsto para a prova.
9. Quando você escutar o sinal de fim de prova deverá parar de trabalhar imediatamente, senão o problema que está a resolver será anulado.
10. Ao concluir o exame, você deve colocar todas as suas folhas no envelope recebido e só deve fechá-lo na presença do professor que fiscaliza a prova. Apenas as folhas que se encontram no interior do envelope lacrado serão aceitas para correção.
11. Você não deve sair da sala de exame sem autorização.
12. **É essencial que você entregue o enunciado do exame com o seu nome e código e que assegure que todas as páginas apresentam o seu número de identificação.**

## Constantes, Fórmulas e Equações

Constante de Avogadro	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante Molar dos Gases	$R = 82,06 \text{ atm cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Densidade média do suor humano	$\rho_{\text{suor}} = 1,0035 \text{ g cm}^{-3}$
Constante de Faraday	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Fator de conversão	$1 \text{ L} = 10^6 \mu\text{L}$
Entalpia padrão de ligação (H – O)	$\Delta H^\circ_{298,15\text{K}} = 102,3 \text{ kcal mol}^{-1}$
Entalpia padrão de formação: H(g)	$\Delta_f H^\circ_{298,15\text{K}} = 52,096 \text{ kcal mol}^{-1}$
Entalpia padrão de formação: O(g)	$\Delta_f H^\circ_{298,15\text{K}} = 59,553 \text{ kcal mol}^{-1}$
Pressão atmosférica	$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
Valores de constantes de acidez e de solubilidade	$\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{pK}_{a1} = \text{forte} / \text{pK}_{a2} = 1,92$ $\text{HNO}_3$ : $\text{pK}_a = \text{forte}$ $\text{H}_2\text{CO}_3$ : $\text{pK}_{a1} = 6,37 / \text{pK}_{a2} = 10,25$ $\text{CaCO}_3$ : $K_{ps} = 4,47 \times 10^{-9}$

Equação dos gases ideais	$PV = nRT$
Equação de Arrhenius	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Equação cinética genérica integrada (ordem n)	$\frac{[R]^{-n+1} - [R]_0^{-n+1}}{-n + 1} = kt$
Equação integrada de primeira ordem	$[R] = [R]_0 e^{-kt}$
Conversão de Celsius a Kelvin	$K = (^\circ\text{C} + 273,15^\circ\text{C}) \times (K^\circ\text{C}^{-1})$
Equação de Van't Hoff	$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
Energia de Gibbs	$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
Equação de Beer- Lambert	$A = \epsilon l C$

## PROBLEMA TEÓRICO 1 | 10,0%

### Acúcares e Aminoácidos

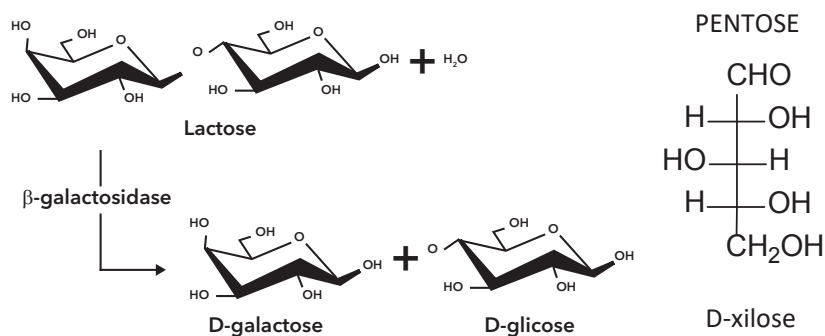


A produção de açúcar em El Salvador converteu-se num factor chave da economia salvadorenha. O cultivo de açúcar está presente em pelo menos 13 dos 14 departamentos em que se divide o País e, segundo a Fundación del Azúcar (FUNDAZUCAR), esta atividade proporciona emprego direto a mais de 50 mil pessoas.

A área de terra em que se cultiva a cana é de aproximadamente 8000 hectares e, atualmente, esta indústria representa 4,2% das exportações e 4% da produção de energia elétrica a nível nacional.

A sacarose (conhecida como açúcar de mesa) é um dissacarídeo composto pelos monossacarídeos D-glucose e D-frutose. Neste problema você trabalhará com outros compostos dissacarídeos e com a síntese de aminoácidos.

#### Parte 1



As glicosidasas (também conhecidas como hidrolases de glicosídeos) são



enzimas que catalisam a hidrólise de ligações covalentes de glicosídeos para gerar glicídeos menores, um exemplo é a lactase, uma enzima do tipo  $\beta$ -galactosidase. A sua ação é fundamental no processo de conversão da lactose (dissacarídeo) nos seus componentes D-glicose e D-galactose.

Um dissacarídeo **X** ( $C_{11}H_{20}O_{10}$ ) é hidrolisado por ação da enzima  $\alpha$ -D-glucosidase, obtendo-se a D-glicose e D-pentose. O dissacarídeo **X** não reage com a solução de Fehling e o produto de metilação exaustiva de **X** com sulfato de dimetila em hidróxido de sódio, é o derivado hepta metil éter **Y** que, por hidrólise ácida, produz 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glicose e tri-O-metil pentose **Z**. Ao reagir **Z** com bromo em água obtém-se o ácido 2,3,4-tri-O-metil-D-ribônico (ácido aldônico derivado do epímero (isômero ótico) em relação ao carbono 3 da D-xilose).

1. Apresente as estruturas de **X** (fórmula em perspectiva (projeção) de Haworth), de **Y** (fórmula em perspectiva (projeção) de Haworth) e de **Z** (projeção de Fischer).

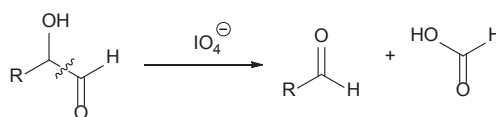
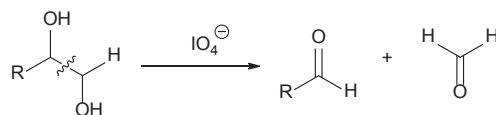
**X** (perspectiva de Haworth)

**Y** (perspectiva de Haworth)

**Z** (projeção de Fischer)

## Parte 2

A reação com periodato ( $IO_4^-$ ), é uma reação oxidativa conhecida por reação de Malaprade, em que a ligação carbono-carbono (C-C) dos monosacáridos é quebrada na presença do íon ( $IO_4^-$ ) quando ambos carbonos contêm grupos hidroxila, grupos carbonila ou um grupo hidroxila e um grupo carbonila adjacentes.



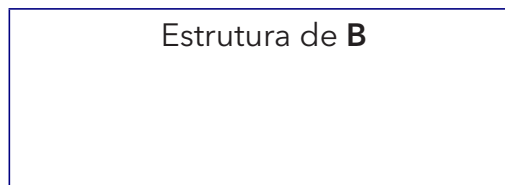
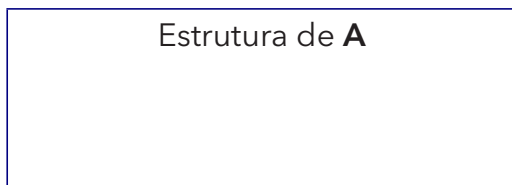
A reação de Malaprade do composto metil  $\alpha$ -D-glicopiranosídeo produz 1





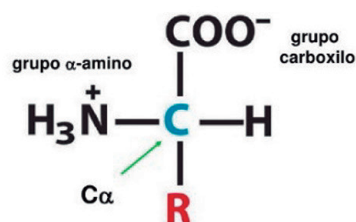
mol de ácido fórmico e um composto (A). Por outro lado, quando um metil glicosídeo (B) é tratado da mesma forma que o composto anterior, isto é reagindo com o periodato, é consumido somente 1 mol de ácido e não há formação de ácido fórmico, mas sim do composto (A).

2. Desenhe as estruturas dos compostos (A) e (B).



### Parte 3

#### FORMULA GENERAL DE LOS AMINOACIDOS



#### Ácido 2-aminoetanoico



Atualmente, aceita-se que os primeiros aminoácidos foram sintetizados na Terra a partir de formaldeído, cianeto de hidrogênio, amônia e água, compostos simples presentes na atmosfera primitiva. Uma possível reação envolve uma série de ataques nucleofílicos e de transferência de prótons.

3. Escreva as reações envolvidas na formação da glicina utilizando os compostos mencionados anteriormente.

i.

ii.

iii.





4. Escreva o mecanismo para a reação iii, na qual se obtém como produto final a **glicina**.

---

## PROBLEMA TEÓRICO 2 | 10,0%

---

### Pupusawa, a terra que nos sustenta



A gastronomia popular salvadorenha destaca-se pela sua variedade de sabores, incluindo pratos típicos doces, ácidos, salgados, amargos e pratos com sabores combinados. O prato popular por excelência dos salvadorenhos é “la pupusa”, palavra que deriva do pipil *pupusawa*, e que também pode ser designado *popotlax*, conjugação do Náhuatl “popotl” que significa recheado e “tlaxkalli” que significa tortilha. A pupusa é um alimento preparado à mão, a base de milho ou arroz, recheada geralmente de feijão frito, quesillo (um tipo de queijo) e *chicharrón* (proveniente do porco); a esta combinação se chama *pupusa revuelta*, apesar de a combinação de ingredientes poder variar.

Uma pesquisa salvadorenha da Universidad Centroamericana “José Simeón Cañas”, com o apoio do Instituto de Nutrición de Centroamérica y Panamá, realizou um levantamento do conteúdo nutricional aproximado dos alimentos elaborados com matérias primas regionais, consumidos pela maioria da população salvadorenha na sua dieta usual e durante as festividades. Esta informação pode ser encontrada na obra publicada “Composición Química de Alimentos Populares en El Salvador”. Os dados relacionados à pupusa encontram-se na tabela abaixo:





Nome comum	Composição em 100 g de pupusa a base de milho						
	Valor energético (kcal)	Umidade (%)	Proteína (%)	Gorduras (g)	Fibra crua (g)	Carboidratos totais (g)	Cinzas (g)
<i>Pupusa de chicharrón</i>	245	46,3	10,5	11,0	1,1	30,8	1,4
<i>Pupusa de frijoles</i>	204	49,8	6,3	3,0	1,0	40,0	0,9
<i>Pupusa de queso</i>	189	53,8	11,9	6,1	0,9	26,2	2,0
<i>Pupusa de revueltas</i>	242	48,7	7,9	12,0	1,2	29,8	1,6

O corpo humano obtém energia a partir dos alimentos, metabolizando gorduras, carboidratos e outros nutrientes. Independentemente das condições do ambiente que o rodeia, o corpo humano realiza as suas funções anatómicas e fisiológicas a temperatura constante, pois possui mecanismos termorreguladores e troca constantemente calor com o ambiente. Quando a temperatura corporal sobe, o suor, que é basicamente água, é liberado para o ambiente por evaporação, processo que é resultado da transformação endotérmica de água líquida a vapor de água:



1. A quantidade de entalpia trocada nesta reação termorreguladora é 25,74% do valor absoluto ( $|\Delta_f H_{298,15K}^\circ|$ ) de um mol de  $\text{H}_2\text{O}(g)$ . Utilizando os valores de entalpia da tabela de dados, determine o  $\Delta H$  da reação de exsudação (evaporação de suor).

**Nota: A entalpia de ligação ou entalpia de dissociação de ligação define-se como a energia necessária para que ocorra a ruptura homolítica em fase gasosa. Por exemplo, para uma molécula diatómica:**



A massa média de uma pupusa tradicional é de 87,96 gramas. Se uma pessoa ingere 2 pupusas revueltas e 2 pupusas de chicharrón ao jantar, todas à base de milho e não se armazena nenhuma energia no seu corpo, estime o volume de água que teria que ser perdido na forma de suor a fim de manter





constante a sua temperatura corporal. (Se não conseguiu obter o valor de  $\Delta H_{\text{exsudação}}$ , utilize o valor de  $10,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

As *pupusas* são um prato de baixo custo de preparação, mas que requer certos conhecimentos para que possua um sabor único, pelo que se complementa com molho de tomate e um "curtido" de repolho para acentuar o seu sabor. O "curtido" é um preparado à base de vinagre que contém repolho, cenoura, cebola, pimentão a gosto e condimentos.

Submeteu-se 1 L de extrato de "curtido" a separação cromatográfica por coluna, obtendo-se água em sua maioria,  $55 \text{ cm}^3$  de ácido acético e  $3,25 \text{ cm}^3$  de um composto líquido desconhecido com densidade de  $0,789 \text{ g cm}^{-3}$ . Para identifica-lo realizou-se uma experiência onde o composto desconhecido foi colocado num dispositivo de válvula com capacidade de  $115,0 \text{ cm}^3$  o qual é submetido a um banho à temperatura constante de  $85^\circ\text{C}$ . O sistema encontrava-se inicialmente aberto sob pressão exterior de  $0,962 \text{ atm}$ . Observou-se que a substância entrou em ebulição a  $77^\circ\text{C}$ ; a válvula é fechada quando se alcança o equilíbrio com as vizinhanças e se deixa resfriar até à temperatura ambiente. O sistema sem o composto líquido pesava  $145,2335 \text{ g}$ , o sistema fechado ao finalizar o procedimento pesou  $145,4069 \text{ g}$  à temperatura ambiente. Os compostos possíveis por conta da origem do "curtido" são:

Fórmula	$\text{CH}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
Nome IUPAC	Metanol	Etanol	Etanal	Metanal	Propanona

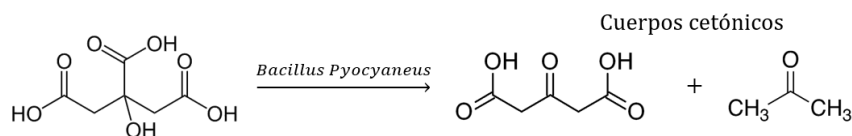
3. Assumindo condições ideais determine a identidade do líquido desconhecido.

Define-se como vida útil de um alimento o período em que ele mantém as suas características sensoriais e de segurança aceitáveis para o consumidor. No prato de *pupusa*, o molho de tomate (acompanhante) é o componente que tem um tempo de vida útil menor; para estender este período utiliza-se como conservante o ácido cítrico, que à temperatura ambiente fermenta em meio nutritivo na presença da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* (*Bacillus pyocyaneus*). Esta transforma o ácido cítrico em corpos cetônicos (ácido





3-oxoglutarato e acetona) fáceis de rastrear quimicamente; uma equação qualitativa da reação é:



Registaram-se as porcentagens de “corpos cetônicos” em diferentes intervalos de tempo, em relação à concentração inicial de 0,02 mol L<sup>-1</sup>, de uma solução nutritiva de ácido cítrico em molho de tomate.

Tempo de incubação / horas	4	13	19	27	55	72
Porcentagem de conversão do ácido cítrico em corpos cetônicos	24	57	71	82	97	99

Com os dados anteriores, determine a ordem da cinética de degradação (na forma  $r=k[R]^n$ ) do ácido cítrico como conservante do molho de tomate à temperatura ambiente (25 °C) pelo método de Powell, supondo uma relação 1:1 de corpos cetônicos:ácido cítrico.

**(Nota: Não use o tempo zero ao traçar o gráfico e trabalhe em horas. Utilize a transparência)**

No método de Powell o parâmetro do eixo “x”,  $\log_{10} \phi$ , é definido como  $\log_{10}(k[R]_0^{n-1}t)$ . Uma vez que os dados experimentais são representados por  $\log_{10}t$ , o gráfico experimental difere do gráfico universal (presente na transparência) por um valor constante de  $\log_{10}(k[R]_0^{n-1}t)$ . Isso implica que para fazer coincidir os gráficos deve-se deslocar arbitrariamente a representação universal para esquerda ou para direita, enquanto os eixos “x” se mantêm sobrepostos e os eixos “y” permanecem paralelos.

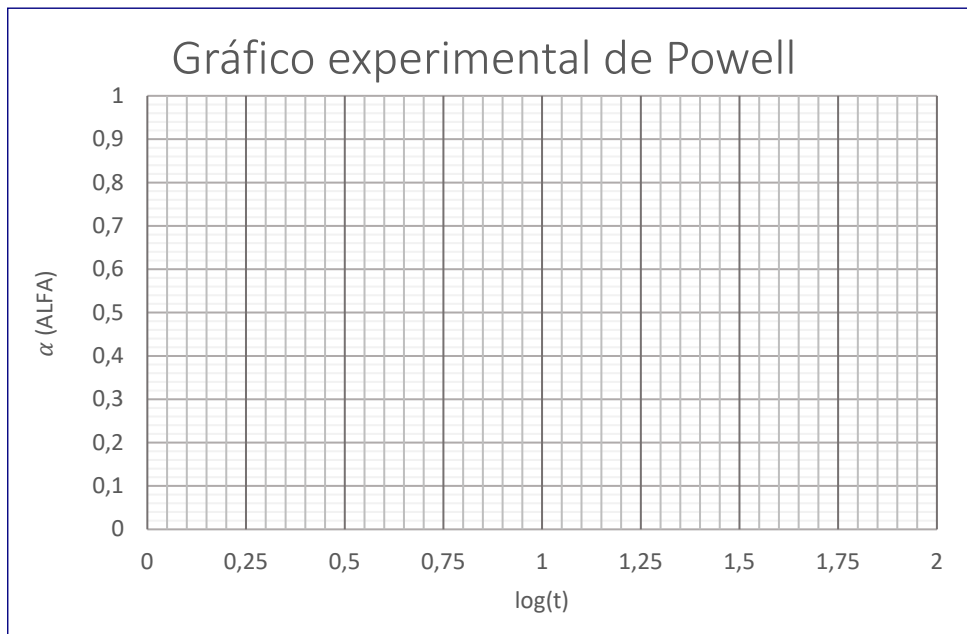
Espaço de cálculos e/ou deduções.

Complete:

Tempo / horas	4	13	19	27	55	72
Concentração de ácido cítrico / mol L <sup>-1</sup>						

$\log_{10}t$	4	13	19	27	55	72
$\alpha / ([R]_0)$						

Localize os pontos:



5. Comprovou-se que quando 55% da concentração do conservante é consumida, o molho de tomate é acidificado de tal maneira que o seu prazo de validade é considerado terminado.

Estime o prazo de validade do molho de tomate quando é refrigerado a 5 °C com uma concentração inicial de conservante de 0,02 mol L<sup>-1</sup>, considerando que para cada 10 °C de aumento de temperatura, a constante de velocidade duplica. O valor da constante de velocidade (a 25 °C) da degradação pelo conservante, de acordo com os dados anteriores, é de 0,0636 (as unidades são aquelas correspondentes à ordem de reação encontrada).

**Nota: Se não conseguiu encontrar a ordem de degradação do conservante, escolha uma ordem de reação.**





---

## PROBLEMA TEÓRICO 3 | 10,0%

---

### El Salvador é Terra de Vulcões I: Parque dos Vulcões



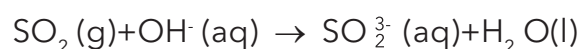
O Parque Nacional dos Vulcões de El Salvador conta com uma extensão de 4500 hectares, entre terras estatais, municipais e privadas que são administradas pelo Ministério do Meio Ambiente e Recursos Naturais; inclui os Vulcões de Santa Ana, Izalco e o lago de Coatepeque. Tanto o lago de Coatepeque como os Vulcões de Santa Ana e Izalco apresentam atividade vulcânica e fumarólica.

Os gases vulcânicos emitidos pelo complexo anteriormente citado são principalmente vapor de água ( $H_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e dióxido de enxofre ( $SO_2$ ). Os gases são liberados através de fumarolas ou na forma difusa através do solo.

As emissões do vulcão de Santa Ana são compostas majoritariamente de vapor de água; muitas vezes emite dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) com fluxos compreendidos entre 130 e 390 toneladas por dia. Além disso, nos últimos 25 anos foram relatados três períodos de intensa desgaseificação (durante os anos 1992, 2000 e 2004), onde as emissões de  $SO_2$  alcançaram as 600 toneladas por dia.

O Grupo de Pesquisa em Vulcanologia da Universidade de El Salvador (GIV-UES) faz medições periodicamente nos principais parâmetros associados à atividade vulcânica na zona do Parque Nacional dos Vulcões.

Um dos principais gases de origem vulcânica que os membros do GIV-UES medem é o  $SO_2$ , para o qual um fluxo de  $2,5 L \text{ min}^{-1}$  da mistura de gases é passada através de uma solução de hidróxido de sódio durante um período total de 59 min. O  $SO_2$  da mistura fica retido na forma de ânion sulfito de acordo com a seguinte equação:





Depois da acidificação com HCl, a solução de sulfito foi titulada com 5,15 mL de solução de  $\text{KIO}_3$   $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Os pares redox envolvidos são  $\text{IO}_3^-/\text{ICl}_2^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ .

1. Escreva a equação química balanceada.

2. Considere que a densidade da mistura é  $1,2 \text{ g L}^{-1}$  e calcule a concentração de  $\text{SO}_2$  em ppm ( $\text{mg kg}^{-1}$  de mistura gasosa).

Concentração de  $\text{SO}_2$  em  $\text{mg kg}^{-1}$

Por vezes a concentração de  $\text{SO}_2$  pode ser determinada borbulhando-se a amostra, proveniente das fumarolas, por uma solução com peróxido de hidrogênio. A oxidação do  $\text{SO}_2$  pelo peróxido de hidrogênio produz ácido sulfúrico, cuja concentração se determina por titulação com hidróxido de sódio, utilizando fenolftaleína como indicador.

3. Para uma determinada amostra, fez-se borbulhar um fluxo de gás a  $1,25 \text{ L min}^{-1}$  proveniente das fumarolas durante 60 min e gastaram-se 10,10 mL de NaOH  $2,44 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para alcançar o ponto final. Calcule a concentração de  $\text{SO}_2$  (em  $\mu\text{L L}^{-1}$  de gás fumarólico) na amostra. Considere que a densidade do  $\text{SO}_2$  é de  $2,86 \text{ g L}^{-1}$  à temperatura da amostra.

Concentração de  $\text{SO}_2$  em  $\mu\text{L L}^{-1}$

Como mencionado anteriormente, o lago de Coatepeque faz parte do Parque dos Vulcões. A caldeira de Coatepeque está situada junto do complexo vulcânico de Santa Ana e o seu nome significa na língua Nahuatl "Colina das serpentes". Tem uma extensão de 25,3 quilómetros quadrados e uma profundidade máxima de 115 metros.

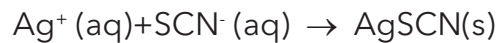
Nos terrenos adjacentes encontram-se as plantações de café, onde os pesticidas são usados para proteger as plantações e produzir boas colheitas. Suspeita-se que alguns desses pesticidas contenham arsênio que, por escoamento, é lavado para as águas dos lagos.

Para verificar se um pesticida específico constitui uma fonte de contaminação de arsênio, uma amostra de 1,01 g de pesticida foi recolhida e o arsê-





nio presente na amostra, convertido em  $H_3AsO_4$ , por tratamento adequado. Posteriormente neutraliza-se o ácido e adiciona-se exatamente 40,00 mL de  $AgNO_3$   $6,22 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para precipitar quantitativamente o arsênio sob a forma de  $Ag_3AsO_4$ . O excesso de  $Ag^+$  presente no filtrado e nas águas de lavagem do precipitado são titulados com 10,80 mL de  $KSCN$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . A equação que representa a reação da titulação é:



4. Calcule a porcentagem de arsênio, expressa como  $As_2O_3$ , presente na amostra de pesticida escrevendo as equações químicas envolvidas nesses cálculos.

Porcentagem de  $As_2O_3$  na amostra

Em outubro de 2005, devido à atividade do vulcão de Santa Ana, houve uma erupção que ejetou toneladas de cinzas e rochas, causando o aparecimento de chuvas ácidas nas áreas ao redor do vulcão.

A chuva ácida (água com pH entre 3,5 e 5,5) possui quantidades variáveis de ácido sulfúrico e ácido nítrico dissolvidos (juntamente com pequenas quantidades de  $CO_2$  dissolvido). Ambos os ácidos formam-se pela oxidação do dióxido de enxofre e do dióxido de nitrogênio pelo ozônio ou oxigênio atmosférico (catalisado por aerossóis) e sua posterior dissolução em água, cujo pH é inferior ao pH normal da água, que é de aproximadamente 6,5.

5. Determine o valor de pH em uma gota de água que possui uma concentração de ácido sulfúrico de  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido nítrico  $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $CO_2$  dissolvido de  $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

pH da gota de água

A chuva ácida é capaz de modificar o pH dos lagos, afetando consideravelmente os componentes iônicos destes. Isto pode influenciar a solubilidade das espécies químicas que fazem parte dos sedimentos e os equilíbrios iônicos presentes no referido ecossistema marinho.

6. Suponha que o lago Coatepeque foi atingido por quantidades consideráveis de água provenientes da chuva ácida e o seu pH diminuiu para um valor de 5,8. Determine a solubilidade (em  $g L^{-1}$ ) do carbonato de cálcio presente nos sedimentos do lago de Coatepeque neste pH, assu-





mindando que não há presença de outros íons que influenciem o equilíbrio da solubilidade do carbonato de cálcio.

Solubilidade de  $\text{CaCO}_3$  em  $\text{g L}^{-1}$

## PROBLEMA TEÓRICO 4 | 10,0%

### El Salvador é Terra de Vulcões II: Vulcão de Izalco



#### Parte 1

O vulcão de Izalco é um dos mais jovens vulcões de El Salvador e um dos mais jovens do continente americano. Durante o período de 1966 a 1988, descobriu-se nas fumarolas (fissura ou greta em um terreno vulcânico de onde saem os vapores) do vulcão Izalco uma série de elementos que formam compostos inorgânicos únicos. O composto **A** desperta a curiosidade por ser o mesmo composto usado industrialmente como catalisador. **A** é composto pelo metal vanádio e oxigênio.

1. O composto **A** é submetido a uma eletrólise por 20 min a 100 mA depositando 0,317 g de vanádio metálico em um dos eletrodos. Qual o número de oxidação do vanádio no composto **A**? Qual é o composto **A**? Mostre seus cálculos.

<b>A</b>	Número de oxidação do vanádio





**Nota: A partir de agora, em todos os compostos que contenham vanádio, utilize o número de oxidação de vanádio que encontrou para o composto A**

Uma possível explicação para a presença do metal vanádio indica que esse metal, presente dentro da cratera, reage com as correntes de flúor gasoso,  $F_2$ , formando o composto volátil **F**. Esse composto volátil sobe até a superfície da fumarola e se hidrolisa com o vapor de água para formar, como únicos produtos, o composto **A** e fluoreto de hidrogênio, HF.

2. Escreva as equações químicas que indiquem a síntese do composto **F** e sua posterior hidrólise para formar o composto **A**.

Síntese de **F**

Hidrólise de **F**

Os minerais únicos foram analisados por captura de nêutrons; um processo onde os núcleos estáveis da amostra absorvem um nêutron para gerar núcleos instáveis que decaem naturalmente, liberando energias características que são utilizadas na identificação dos elementos. Através dessa análise se confirmou a presença de vanádio e se descobriu a presença dos metais **Y** e **W**.

O isótopo de maior abundância do metal **Y** captura um nêutron com liberação de energia gama e então de um decaimento beta negativo, formando um dos isótopos naturais mais abundantes, **Z**. A nucleossíntese do isótopo **Z** é produto da união de um núcleo de Ca-40 com seis partículas alfa e dois decaimentos beta positivos (pósitron) posteriores.

3. Escreva as reações nucleares da nucleossíntese de **Z**.

**Z**

4. Escreva as reações nucleares envolvidas na identificação de **Y** por ativação de nêutrons.

**Y**

O metal **W** possui diversos tipos de organização cristalina em diferentes temperaturas: à temperatura ambiente, apresenta uma forma cúbica de corpo centrado ( $\rho = 7,882 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ); enquanto que em temperaturas acima dos  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , apresenta uma forma cúbica de face centrada ( $\rho = 8,591 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). A mudança da temperatura ambiente para uma superior a  $900^\circ\text{C}$ , gera uma





expansão do volume da célula unitária de 83,49%, em relação ao volume inicial.

5. Identifique o metal **W**; sabendo que, para a distribuição cúbica de corpo centrado, o parâmetro de cela é  $a_0 = 0,2866 \text{ nm}$ .

	<b>W</b> <input style="width: 100px; height: 20px;" type="text"/>
--	---

## Parte 2

Os compostos **B** e **C** também presentes nas fumarolas do vulcão apresentam propriedades magnéticas únicas. Para sua identificação, realiza-se uma análise por microsonda eletrônica. Os resultados são apresentados na tabela a seguir:

Compostos	Concentração (% Massa / Massa)		
	<b>A</b>	<b>H*</b>	<b>I**</b>
<b>B</b>	49,44	21,62	28,94
<b>C</b>	53,34	46,66	0,00

\***A** é o mesmo composto de vanádio da parte I.

\*\***H** é o óxido mais estável do metal cobre presente na natureza.

\*\*\***I** é o óxido mais estável do metal ferro presente na natureza.

6. Determine a fórmula empírica dos compostos **B** e **C**.

Determine a fórmula empírica dos compostos **B** e **C**.

<b>B</b>	
----------	--

<b>C</b>	
----------	--







7. Desenhe as fórmulas estruturais correspondentes aos ânions dos compostos **B** e **C** (ambos são oxoânions do metal vanádio). Não se esqueça de incluir a geometria em cada uma das fórmulas solicitadas.

Oxoânion de <b>B</b>	Oxoânion de <b>C</b>
----------------------	----------------------

Os minerais encontrados possuem propriedades eletromagnéticas que na atualidade são motivo de pesquisa. Por exemplo o  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$  pode formar uma bateria reversível com Li; a qual, durante seu processo de descarga, gera uma reação de óxido-redução de intercâmbio catiônico entre Li e o cátion do composto  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ .

8. Escreva a reação de descarga da bateria Li- $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ .

--

9. Identifique o cátodo e o ânodo para os processos de carga da bateria Li- $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ .

Carga. Li-Cu <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
Cátodo	Ânodo

10. Determine a massa ativa ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) da bateria Li- $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ ; a qual se define como a massa envolvida na transferência de 1 mol de elétrons entre os eletrodos.

Massa Ativa



## PROBLEMA TEÓRICO 5 | 10,0%

### Química Orgânica de Medicamentos e Drogas

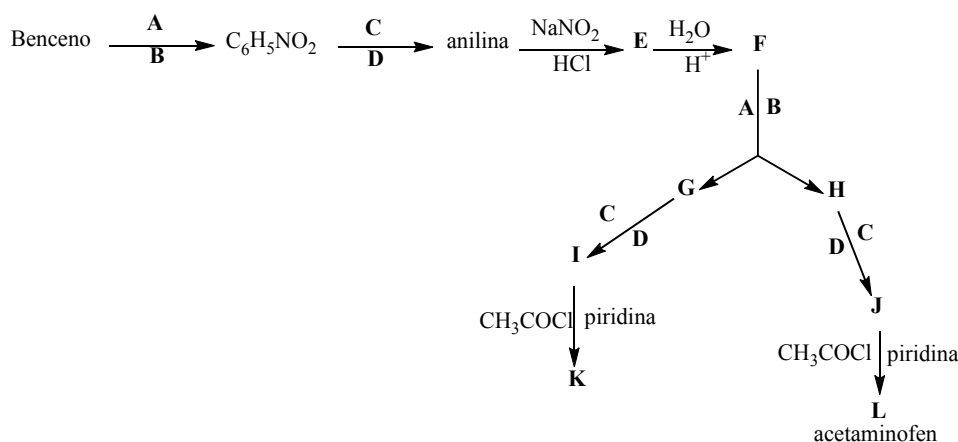


Uma das aplicações mais importantes da Química Orgânica é a síntese de fármacos que permitem aliviar diversas doenças que podem fazer o nosso organismo pode sofrer. Da mesma maneira, pode-se sintetizar substâncias nocivas para nossa saúde e que em muitas ocasiões podem levar a dependência. Neste problema, ambos os tipos de substâncias estarão envolvidos.

#### Parte 1

O paracetamol (acetaminofeno) com propriedades analgésicas e antipiréticas, derivado da acetanilida, é um fármaco muito utilizado há várias décadas e sua fórmula molecular é  $C_8H_9NO_2$ .

O composto mencionado pode ser sintetizado a partir do benzeno, seguindo o esquema apresentado a seguir:





1. Desenhe as estruturas dos compostos orgânicos e as fórmulas para as espécies químicas inorgânicas em A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K e a do acetaminofeno.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>
<b>J</b>	<b>K</b>	<b>Acetaminofeno</b>

2. Calcule o grau de insaturação do acetaminofeno

3. Sublinhe a resposta correta para cada uma das seguintes perguntas:

- I. A reação em que **E** participa para formar **F** se chama

- a) Substituição aromática eletrofílica
- b) Adição eletrofílica
- c) Hidrólise
- d) Substituição nucleofílica

- II. O nome do mecanismo da reação que forma **G** e **H** a partir de **E** é:

- a) Substituição nucleofílica
- b) Substituição aromática eletrofílica
- c) Substituição eletrofílica
- d) Hidrólise

- III. A reação que acontece quando **I** se converte em **K** é chamada de:

- a) Hidrólise
- b) Substituição aromática eletrofílica
- c) Diazotização
- d) Substituição nucleofílica





IV. A reação da anilina com  $\text{NaNO}_2/\text{HCl}$  é conhecida com o nome de:

- a) Aaminação redutiva
- B) Substituição aromática eletrofílica
- C) Hidrólise
- D) Diazotização

4. Escreva o mecanismo da formação dos intermediários da reação de obtenção dos produtos **G** e **H** e faça um círculo no intermediário mais estável, que justifica a formação de apenas dois produtos principais disubstituídos (**G** e **H** da reação de **F** com **A** e **B**, dentre três possíveis).

5. Escreva o mecanismo para a formação do produto principal **M**, da reação entre o acetaminofeno e o 2-metil-1-clorobutano na presença de  $\text{AlCl}_3$ .

6. Ao reagir o acetaminofeno com o 2-metil-1-clorobutano na presença de  $\text{AlCl}_3$ , adicionalmente ao produto "**M**", também se forma seu isômero "**N**". Quando "**K**" é submetido à mesma reação, pode formar quatro produtos "**O**", "**P**", "**Q**" e "**R**". Desenhe as estruturas dos produtos **N**, **O**, **P**, **Q** e **R**.

N

O

P

Q

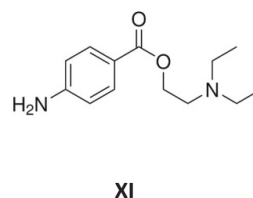
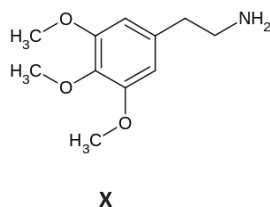
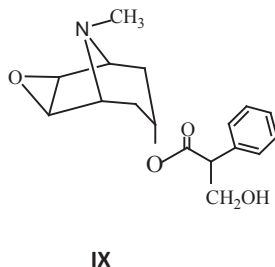
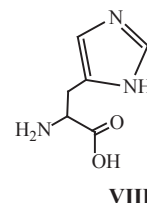
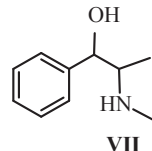
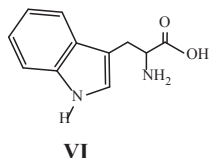
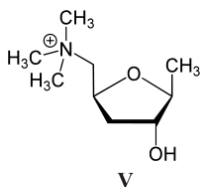
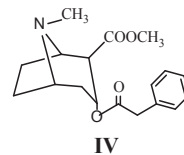
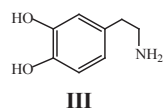
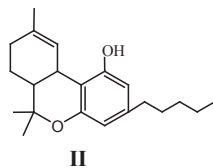
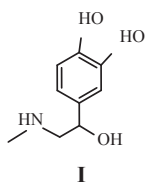
R

## Parte 2

Cinco das estruturas apresentadas a seguir correspondem a:

- a) Dopamina
- b) Efedrina
- c) Cocaína
- d) Epinefrina
- e) Triptofano





7. Escreva o número romano da estrutura correspondentes a cada uma das cinco substâncias levando em consideração as seguintes afirmações:

Informação	Estrutura
Dopamina: reage com NaOH, com anidrido acético forma uma amida N-substituída e sua estrutura não contém carbonos quirais (assimétricos).	
Efedrina: reage com $\text{KMnO}_4$ , com anidrido acético forma uma amida N, N-disubstituída e sua estrutura contém dois carbonos quirais (assimétricos).	
Cocaína: Apresenta reações de hidrólise, não sofre adição de $\text{H}_2\text{O}$ em meio ácido, tem 4 carbonos quirais (assimétricos).	
Epinefrina: reage com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e calor, com cloreto de acetila forma uma amida N, N-disubstituída. A epinefrina tem um carbono quiral (assimétrico).	
Triptofano: apresenta um comportamento anfótero, pode formar amidas e ésteres, possui um número de insaturações igual a sete e possui um carbono quiral (assimétrico).	





8. Assinale com um asterisco em cada uma das cinco estruturas os carbonos quirais (assimétricos) e escreva a estrutura enantiômeros para a epinefrina e efedrina, indicando a configuração (R) ou (S) de seus carbonos quirais (assimétricos).

Enantiômeros epinefrina

Enantiômeros epinefrina

9. Quantos estereoisômeros têm cada um dos seguintes compostos?

Dopamina:

Efedrina:

Epinefrina:

Triptofano:

10. Escreva as equações químicas das reações que são pedidas a seguir:

a) Reação da dopamina com anidrido acético.

b) Reação da efedrina com  $\text{KMnO}_4$ .





c) Reação de hidrólise da cocaína

d) Reação da epinefrina com cloreto de acetila.

e) Esterificação do triptofano com etanol e ácido sulfúrico

---

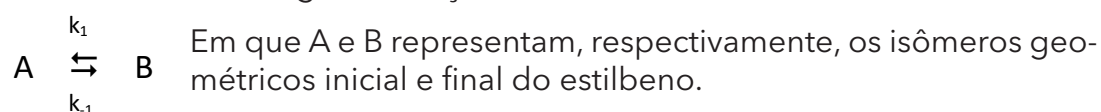
## PROBLEMA TEÓRICO 6 | 10,0%

---

### Experimentos com Estilbeno



O estilbeno é um hidrocarboneto aromático que existe em duas formas isoméricas, *cis* e *trans*, cuja fórmula molecular é  $C_{14}H_{12}$  e é capaz de descolorir água de bromo em tetracloreto de carbono. Certo dia no laboratório, Andrea, uma jovem técnica em química salvadorenha, tinha em sua posse uma amostra de estilbeno de concentração  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  da qual não conhecia a forma isomérica. Esta amostra foi submetida a uma isomerização a  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando benzeno como solvente, até que se alcançou o equilíbrio de acordo com a seguinte reação:





Mediante o experimento comprovou-se que a lei cinética que rege a relação da concentração do estilbena na amostra com o tempo obedece à seguinte equação matemática:

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{8,00 \times 10^{-5}} (k_{-1} + k_1 e^{-8,00 \times 10^{-5} t})$$

Em que  $[A]_0$  e  $[A]_t$  são, respectivamente, as concentrações de estilbena inicial e depois de transcorrido um tempo "t" em segundos.

$k_1$  e  $k_{-1}$  representam as constantes de velocidade da reação direta e da reação inversa respectivamente.

Durante o experimento também se registrou as concentrações de estilbena produzido ao longo do tempo de acordo com a seguinte tabela.

Tempo/min	Concentração / (mol L <sup>-1</sup> )
10	0,0961
200	0,0488
400	0,0292

1. Encontre os valores de  $k_1$  e  $k_{-1}$  com suas respectivas unidades

$k_1 =$	$k_{-1} =$
---------	------------

2. Se as leis cinéticas relativas tanto à reação direta quanto à reação inversa são de ordem 1, determine o valor da constante de equilíbrio durante a isomerização (caso não tenha encontrado no item anterior considere que  $k_1 = 7 \times 10^{-5}$  e  $k_{-1} = 1 \times 10^{-5}$ )

$k =$
-------

3. Com base nos resultados obtidos anteriormente, escreva a reação química de isomerização do estilbena desenhando cada estrutura com a representação da respectiva isomeria geométrica e nomes IUPAC. (caso não tenha calculado no item 2 considere  $K=6$ )

--







4. Encontre as concentrações de ambas as espécies em equilíbrio (caso não tenha calculado no item 2 considere  $K=6$ )

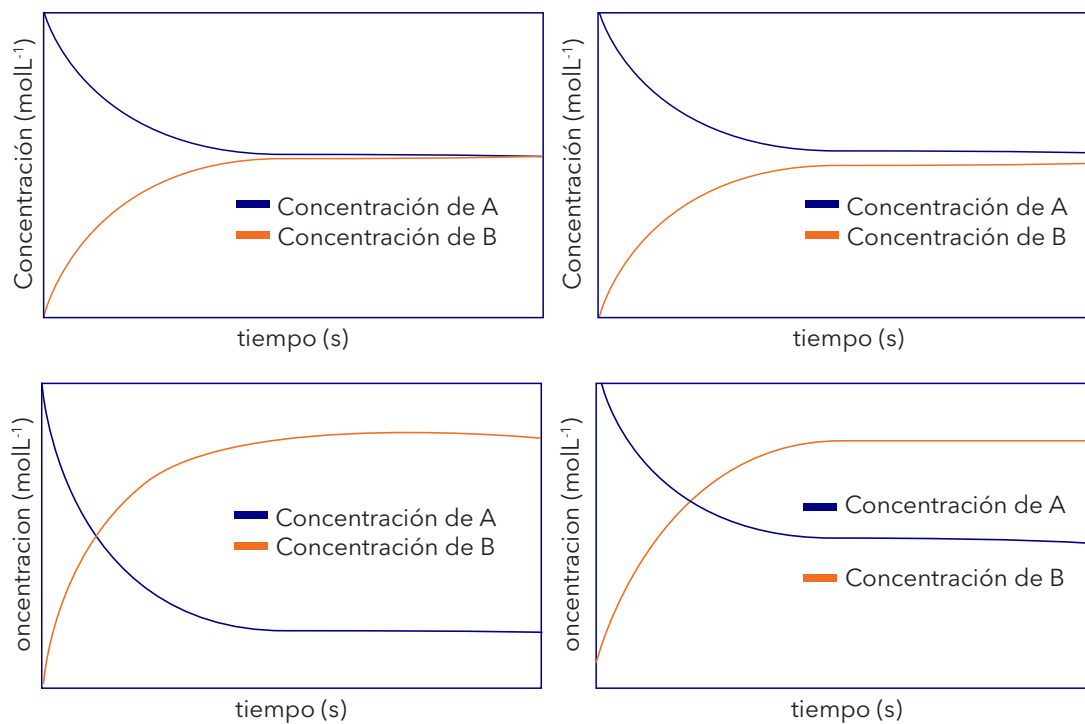
Além deste experimento, Andrea determinou o valor da constante de equilíbrio da reação em duas temperaturas diferentes utilizando um catalisador de iodo e uma mistura de t-butilbenzeno com benzeno como solvente. Os resultados obtidos por ela são apresentados na tabela à direita.

T / °C	Keq
30,0	1086,96
60,0	617,28

5. Determine o valor de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  supondo que estes se mantêm constantes neste intervalo de temperatura.

$\Delta H^\circ =$	$\Delta S^\circ =$
--------------------	--------------------

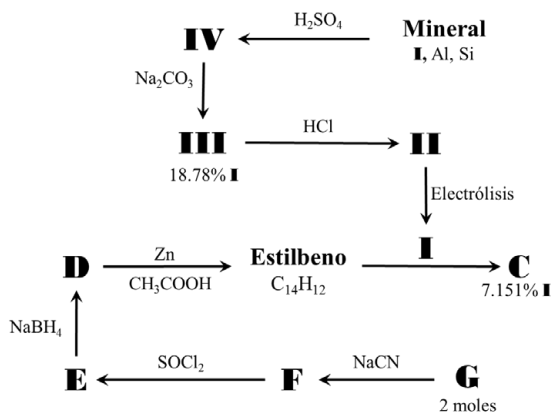
6. Marque com um "xis" (X) o gráfico correspondente ao processo de isomerização do estilbeno.





Andrea também descobriu que o estilbena pode ser utilizado para a determinação quantitativa de pesticidas halogenados ao sintetizar um composto organometálico derivado dele. Para isso, propôs a seguinte rota sintética:

O composto organometálico **C** (resultado da reação entre o estilbena e o metal **I**) é utilizado para reações de transferência de elétrons como a desalogenação redutiva de herbicidas. O esquema de reações para a síntese do metal **I** e o estilbena é apresentado a seguir:



O mineral é um silicato de **I** e alumínio. O procedimento de extração do metal **I**, é dado por uma dissolução do mineral em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seguida de reação com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para separar o silício e o alumínio do composto **III** (que contém 18,78% do metal **I**) na forma de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , respectivamente. Posteriormente, **III** é convertido e purificado em **II** para ser fundido e reduzido eletroquimicamente ao metal **I**.

7. Identifique e escreva o nome IUPAC dos compostos **IV**, **III**, **II** e do metal **I**.

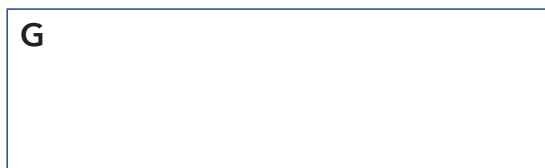
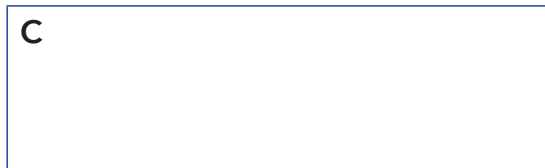
<b>I</b>
<b>II</b>
<b>III</b>
<b>IV</b>

A síntese do estilbena parte da reação de dimerização de **G**, para produzir o composto **F**; este produto reage com  $\text{SOCl}_2$  para formar **E**, um composto com um total de nove insaturações; o composto (**E**) é submetido a uma redução com  $\text{NaBH}_4$  resultando em **D** e a redução de **D** com  $\text{Zn}$  em  $\text{CH}_3\text{COOH}$  gera o estilbena.

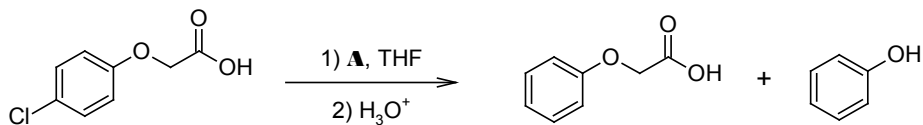




8. Desenhe as estruturas dos compostos **C**, **D**, **E**, **F** e **G**. Não haverá penalização pela estereoquímica incorreta dos compostos.



Andrea avaliou a desalogenação reductiva de **A** com o ácido 4-clorofenoxiacético (4-CPA) em THF por 12h. Os produtos da reação são representados por meio da seguinte equação química:



0,4 g de 4-CPA (186,59 g mol<sup>-1</sup>) em 10 mL de THF são resfriados a 0 °C e são adicionados 2 mmol de **A**. A mistura é agitada vigorosamente em temperatura ambiente por 12 h. Posteriormente, a reação é interrompida com a adição lenta de 15 mL de água. A mistura é diluída a um volume final de 250 mL com a adição de água e 1 mL da solução resultante é utilizado para análise. A concentração do fenol é medida fazendo-o reagir com aminoantipirina para formar um composto colorido, de absorvidade molar  $\epsilon = 2393 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , o qual é extraído em 25 mL de clorofórmio. A absorvância obtida, em uma cubeta com um caminho óptico  $l = 1 \text{ cm}$  e a 460 nm, é de 0,329.

9. Determine a porcentagem de fenol formado na reação.

	Porcentagem de fenol

