



OBQ - 2007 Fase VI

Processo seletivo para as Olimpíadas Internacionais

26.04.2008

QUESTÃO 1

(15 PONTOS)

O etano é produzido em escala industrial a partir do gás natural e do refinamento do petróleo e pode ser usado em diversas reações.

a) Para o etano nas condições de temperatura no ponto crítico T_c e pressão no ponto crítico p_c predominam forças de atração ou de repulsão? Encontre o valor do coeficiente de compressibilidade z e a partir desse valor justifique esse desvio de idealidade.

b) Pode-se chegar às formulas molares de entalpia e entropia para gases reais a partir das suas definições e da equação de van der Waals. Encontre o valor da energia livre molar de gases reais em função de temperatura absoluta, pressão, energia livre molar de gibbs padrão e das constantes a , b e R .

c) Encontre o valor numérico para a energia livre do etano na temperatura e pressão críticas.

d) Sabe-se que a densidade de energia gravimétrica corresponde à energia livre por unidade de massa da substância, e a volumétrica por unidade de volume da substância. Assumindo essa definição para o etano em si, e não a uma reação particular em que esteja envolvido, calcule a densidade de energia gravimétrica e volumétrica do etano na temperatura e pressão críticas.

Dados para o etano	No ponto crítico			$G^\circ/\text{kJ.mol}^{-1}$
	$T_c/^\circ\text{C}$	p_c/atm	$\rho/\text{g.L}^{-1}$	
	32,1	48,8	$2,1 \times 10^2$	-34,82

$G = H - TS$ $z = \frac{V_{\text{real}}}{V_{\text{ideal}}}$ $z = p + \frac{a}{V^2} (V - b) = RT$ $S = S^0 - R \ln \left(\frac{p \text{ (atm)}}{1 \text{ (atm)}} \right) - \frac{ap}{RT^2}$ $H = H^0 + \left(b - \frac{2a}{RT} \right) p$ <p>1ª aproximação para:</p> $z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{p}{RT}$	<p>Onde:</p> <p>$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$</p> <p>$G =$ energia molar de Gibbs</p> <p>$\tilde{n} =$ densidade</p> <p>$p =$ pressão</p> <p>$T =$ temperatura</p> <p>a e $b =$ constantes da equação de van der Waals</p> <p>$S =$ entropia molar</p>
---	--

QUESTÃO 2

(15 PONTOS)

A reação de formação de nitrogênio a partir de NO e hidrogênio pode ser proposta em 4 etapas. A primeira etapa é a dimerização do NO, seguida da etapa em que a reação inversa ocorre. A 3ª etapa corresponde ao ataque do dímero pelo gás hidrogênio, formando peróxido de hidrogênio e nitrogênio. Esta etapa é seguida então pela decomposição do peróxido na presença de hidrogênio.

a) Escreva uma equação balanceada para reação global de formação de nitrogênio e escreva ainda cada uma das etapas mencionadas.

b) Sejam k_1 , k_2 , k_3 , e k_4 as constantes correspondentes às etapas 1, 2, 3 e 4 respectivamente.

Que espécies chegam a um estado quase-estacionário? Escreva a equação algébrica que calcula sua(s) concentração(ões) após um período inicial, quando se chega a esse estado.

c) Qual a lei de velocidade de formação do nitrogênio a partir das constantes mencionadas e concentrações dos reagentes da reação global?

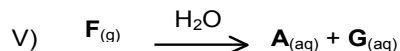
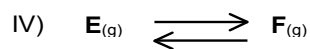
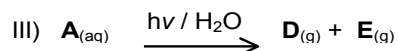
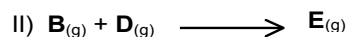
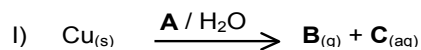
- d) Qual seria a ordem limite da lei encontrada em c em condições de baixas pressões de gás hidrogênio? E qual a ordem limite em altas pressões?
- e) Sejam as pressões de nitrogênio e hidrogênio iguais a x e dadas em uma unidade u de pressão. De acordo com os dados abaixo que relacionam para cada tempo t em segundos a pressão x, o que podemos afirmar sobre o valor x, é um valor correspondente a altas ou baixas pressões?

t / s	x / u
0	$6,62 \times 10^{-3}$
20	$4,74 \times 10^{-3}$
30	$4,15 \times 10^{-3}$
40	$3,70 \times 10^{-3}$
60	$3,01 \times 10^{-3}$

QUESTÃO 3

(15 PONTOS)

O nitrogênio forma uma diversidade de compostos com estados de oxidação entre -3 e +5. Alguns destes compostos foram observados nas reações de I a V. Na reação de oxi-redução I, A é um agente oxidante de importância industrial e B é um gás incolor e de efeito vasodilatador. O composto F é um gás incolor que possui uma ligação simples N-N. G ainda desproporciona formando o ânion de A e B.



- a) Identifique as substâncias de A a G e escreva todas as equações envolvidas.
- b) Identifique os compostos paramagnéticos.

c) Escreva as estruturas químicas dos compostos nitrogenados e encontre os ângulos aproximados das ligações envolvidas.

d) B é um ligante receptor p que ao reagir com o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, na ausência de oxigênio e em meio aquoso ácido, forma um íon complexo precursor da série de trans-compostos de rutênio de aplicação farmacológica. O ligante B quando se coordena ao metal forma uma espécie isoeletrônica com CO. Qual a função do ácido? Ilustre a reação principal.

QUESTÃO 4

(10 PONTOS)

Dissolvem-se 235 mg de ácido benzóico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$) em água suficiente para preparar 100 cm^3 de solução e depois titula-se com uma solução de NaOH $0,108\text{ mol dm}^{-3}$. Quais as concentrações dos íons: Na^+ , H_3O^+ , OH^- e $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ no ponto de equivalência? Qual o pH da solução no PE? (Dado K_a do $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} = 6,3 \times 10^{-5}$, $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$)

QUESTÃO 5

(15 PONTOS)

As rotações ópticas para os anômeros a e b de um monossacarídeo A ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) são $+29,3^\circ$ e $-17,0^\circ$, respectivamente. Em solução aquosa estas formas sofrem mutarrotação, apresentando, no equilíbrio, uma rotação óptica de $+14,2^\circ$.

O monossacarídeo A ao ser tratado com ácido nítrico diluído forma um diácido B opticamente ativo, cuja molécula, na configuração de Fischer, apresenta um eixo próprio de ordem 2 (C_2);

O monossacarídeo A, por degradação de Ruff, é transformado numa aldopentose C cujo carbono 2 apresenta configuração S;

A aldopentose C ao ser tratado com ácido nítrico diluído forma um novo diácido D, também, opticamente ativo;

O composto E, epímero em C-4 da aldopentose C, ao ser tratado com ácido nítrico diluído forma um novo diácido F, agora, opticamente inativo;

A aldopentose C, por degradação de Ruff, é transformado numa aldotetrose G que apresenta configuração ERITRO.

a) Calcule as porcentagens de cada anômero no equilíbrio.

b) Desenhe a estrutura, na forma de cadeira, do anômero mais abundante e indique o número de hidroxilas axiais e equatoriais

- c) Quantos acetonídeos isômeros podem ser formados a partir desse anômero?
- d) Em quantos confôrmeros (em cadeira) esses isômeros podem existir?
- e) Desenhe as projeções de Fischer dos compostos de A a G.

QUESTÃO 6
(15 PONTOS)

A reação do malonato de dimetila ($C_5H_8O_4$) com acetaldeído (etanal), em meio básico, fornece um composto com fórmula molecular $C_7H_{10}O_4$. O espectro de RMN 1H (300 MHz) deste composto apresenta quatro sinais em δ 1,95 (d, $J=7$ Hz, 3H), 3,75 (s, 3H), 3,84 (s, 3H) e 7,15 (q, $J=7$ Hz, 1H). Os resultados dos espectros de RMN ^{13}C totalmente desacoplado e DEPT estão apresentados no quadro apresentado a seguir.

RMN ^{13}C normal (δ)	DEPT 135	DEP 90
16	Positivo	Não há pico
52,2	Positivo	Não há pico
52,3	Positivo	Não há pico
129	Não há pico	Não há pico
146	Positivo	Positivo
164	Não há pico	Não há pico
166	Não há pico	Não há pico

- b) Atribua os sinais do espectro de RMN 1H à estrutura proposta.

Observação: sinais com valores de δ muito próximos podem ser permutados;

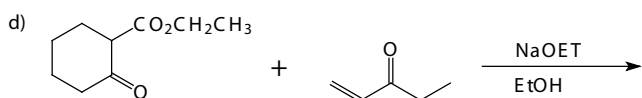
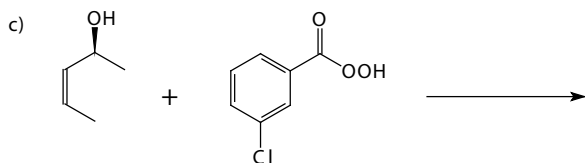
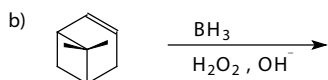
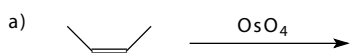
- c) Atribua o sinal em δ 146 ao respectivo carbono na estrutura proposta e justificar o porquê deste carbono ser bastante desblindado; Esquematize o mecanismo da reação que leva à formação do produto.

Deslocamentos químicos de RMN ^1H e ^{13}C

Hidrogênio	dH (ppm)	dC (ppm)
$\text{CH}_3\text{-C}$	0,8-1,0	5-40
$\text{CH}_3\text{-C=C}$	1,6-2,0	10-30
$\text{CH}_3\text{C=O}$	1,9-2,4	23-48
$\text{CH}_2\text{C=O}$	2,1-2,5	23-48
CH-C=O	2,4-2,8	23-48
$\text{CH}_3\text{-O}$	3,3-4,0	50-65
$\text{CH}_2\text{-O}$	3,5-4,5	58-72
CH-O	3,8-5,2	65-85
Alcenos	4,5-8,0	95-155
Aromático	6,5-8,0	106-167
C=O	-	150-220

QUESTÃO 7
(15 PONTOS)

Desenhe as estruturas (incluindo a estereoquímica, quando for o caso) dos compostos formados nas reações apresentadas a seguir:



Na reação "d" indique o nucleófilo formado (enol ou enolato), o produto da adição conjugada (reação de Michael) e o produto da ciclização (anelação)