

**PROGRAMA NACIONAL
OLIMPIADAS DE QUIMICA**

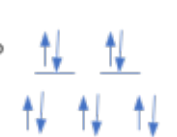
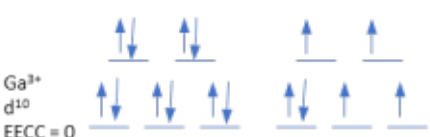
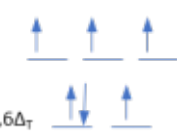
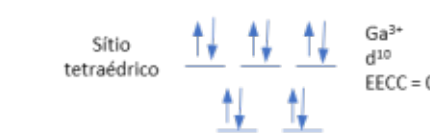
CADERNO DE RESPOSTAS

Nome:	
e-mail:	
Sigilo:	

Problema 1:**100 pontos**

1.1. (12 Pontos)

Resolução:

Espinélio normal	Espinélio invertido
Sítio octaédrico Ga^{3+} d^{10} $\text{EECC} = 0$ 	 Ga^{3+} d^{10} $\text{EECC} = 0$
Sítio tetraédrico Fe^{2+} d^6 $\text{EECC} = -0,6\Delta_T$ 	 Sítio tetraédrico Ga^{3+} d^{10} $\text{EECC} = 0$

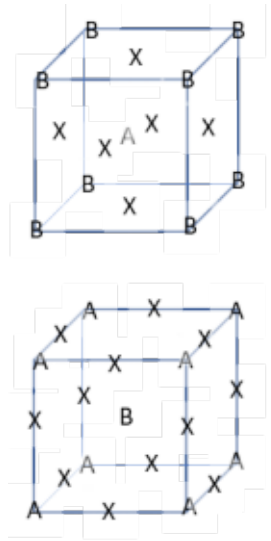
(3 pontos para cada sítio com configuração certa. Total 4 sítios = 12 pontos)

1.2. (10 Pontos)

Resolução: O mais estável é o invertido (3 pts). Justificativa: EECC do Ga^{3+} é sempre 0, do Fe^{2+} tetraédrico é $-0,6 \Delta_T$ e Fe^{2+} octaédrico $-0,4 \Delta_O$. $\Delta_T \sim 1/2\Delta_O$ EECC do espinélio invertido é maior. (2 pts pra cada EECC e 1 pt pela relação entre campo tetraédrico e octaédrico)

1.3. (10 Pontos)

Resolução: 5 pontos por estrutura



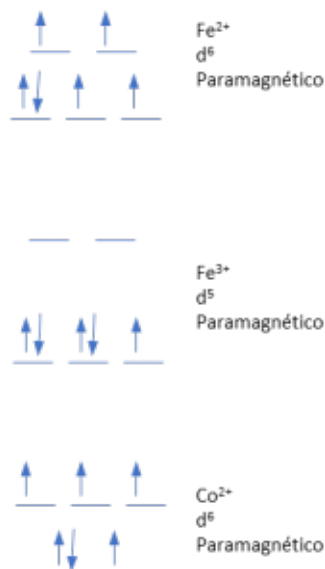
$A = 1$ sítio central (1) = 1 átomo por célula
 $B = 8$ sítios nos vértices (1/8) = 1 átomo por célula
 $X = 6$ sítios nas faces (1/2) = 3 átomo por célula
 ABX_3

$A = 8$ sítios nos vértices (1/8) = 1 átomo por célula
 $B = 1$ sítio central (1) = 1 átomo por célula
 $X = 12$ sítios nas faces (1/4) = 3 átomo por célula
 ABX_3

1.4. (10 Pontos)

Resolução: Massa molar 620 g/mol
 Massa de 1 célula = $1,030 \times 10^{-21}$ g
 V célula = $1,819 \times 10^{-22}$ cm³
 $d = 5,66$ g/cm³

1.5. (12 Pontos)

Resolução:

1.6. (15 Pontos) Sabendo que a força do campo cristalino varia na série $F^- < H_2O < CN^-$, **determine qual a cor de cada um dos complexos**. Justifique, explicando seu raciocínio.

Resolução:Amarelo: $[Cr(CN)_6]^{3-}$ Violeta: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ Verde: $[CrF_6]^{3-}$

Justificativa: Como fluoreto possui o campo mais fraco, sua absorção será a de menor energia, seguido pela água e por fim pelo cianeto que possui absorção de maior energia (campo mais forte). Justifica-se portanto pelas ordem de energia das cores complementares (que é a luz absorvida): Vermelho (complementar do verde) < Amarelo (complementar do violeta < Violeta (complementar do amarelo)

1.7. (10 Pontos)

Resolução: (5 pontos para cada reação. Obs1: qualquer reação que esteja correta e que faça sentido químico serão consideradas; Obs2: As justificativas não eram

cobradas, encontram-se apenas a título de esclarecimento)

Reação 1: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{CN}^{-}(\text{aq}) \longrightarrow [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (produto violeta se torna amarelo, indicando que o violeta não é o complexo cianido)

Reação 2: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{F}^{-}(\text{aq}) \longrightarrow [\text{CrF}_6]^{3-}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (produto violeta se torna verde, indicando que o violeta não é o complexo fluorido)

1.8. (9 Pontos)

X: **TiCl₄** , Y: **CO** , Z: **MgCl₂**

1.9. (12 Pontos) Escreva as reações químicas I, II e III balanceadas.

Resolução:

Reação I: $\text{TiO}_2 + 2 \text{C} + 2 \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{TiCl}_4 + 2 \text{CO}$

Reação II: $2 \text{FeTiO}_3 + 6 \text{C} + 7 \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{TiCl}_4 + 6 \text{CO} + 2 \text{FeCl}_3$

Reação III: $\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg} \longrightarrow \text{Ti} + 2 \text{MgCl}_2$

Problema 2:**100 pontos**

2.1. (20 Pontos)

Resolução:

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + [H]\beta_1 + [H]^2\beta_2 + [H]^3\beta_3 + [H]^4\beta_4 + [H]^5\beta_5 + [H]^6\beta_6$$

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + (1 \times 10^{-5}) \times (10 \times 10^{10,4}) + (1 \times 10^{-10}) \times (10 \times 10^{16,5})$$

$$+ (1 \times 10^{-15}) \times (10 \times 10^{19,2}) + (1 \times 10^{-20}) \times (10 \times 10^{21,2})$$

$$+ (1 \times 10^{-25}) \times (10 \times 10^{22,7}) + (1 \times 10^{-30}) \times (10 \times 10^{23,0})$$

$$= 106,53 = 3\,388\,441,6 = 3,4 \times 10^6$$

Apenas o segundo e o terceiro termos podem ser calculados, uma vez que todos os outros são desprezíveis.

Pontuações:

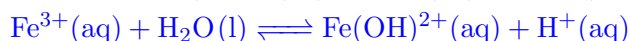
Mostrar a expressão completa e correta = 10 pontos

Expressar o valor correto = 10 pontos

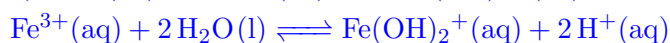
Serão avaliadas aproximações e aceitas respostas deixadas em base 10.

2.2. (10 Pontos)

Resolução: 1) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+}(\text{aq})$ ou



2) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^{+}(\text{aq})$ ou



Pontuações:

Cada reação correta vale 5 pontos;

Os índices devem estar corretos nas fórmulas, bem como as cargas, porém podem estar omitidas as fases de agregação.

2.3. (20 Pontos)

Resolução: Sejam:

$$\beta_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^{-}]} \text{ e } \beta_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^{-}]^2}$$

além disso:

$$\alpha_{\text{Fe}(\text{OH})} = \frac{[\text{Fe}']}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 1 + [\text{OH}^{-}]\beta_1 + [\text{OH}^{-}]^2\beta_2$$

Pontuações:

Cada expressão das constantes cumulativas vale 5 pontos, bem como a expressão correta para o coeficiente de reação paralela.

As etapas para a obtenção da expressão final serão avaliadas.

2.4. (20 Pontos)

Resolução: A reação é: $\text{Fe}^{3+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{FeY}^-$

A constante de formação absoluta é:

$$K_f = \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}]}$$

Mas

$$\alpha_{\text{Fe}} = \frac{[\text{Fe}']}{[\text{Fe}^{3+}]}; \alpha_{\text{Y}} = \frac{[\text{Y}']}{[\text{Y}^{4-}]}; \alpha_{\text{FeY}} = \frac{[\text{FeY}']}{[\text{FeY}^-]}$$

substituindo na expressão da constante de formação condicional:

$$K_f = \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{\alpha_{\text{FeY}}[\text{FeY}^-]}{\alpha_{\text{Fe}}[\text{Fe}^{3+}]\alpha_{\text{Y}}[\text{Y}^{4-}]}$$

assim:

$$K'_f = \frac{\alpha_{\text{FeY}}}{\alpha_{\text{Fe(OH)}}\alpha_{\text{Y(H)}}} \times K_f$$

Pontuações:

Expressar corretamente as constantes de formação valem 5 pontos cada.

Expressar corretamente os coeficientes de reação paralela vale 3 pontos cada.

A expressão final deve ter numerador e denominador expressos corretamente.

2.5. (30 Pontos)

Resolução: Temos:

$$K'_f = \frac{\alpha_{\text{FeY}}}{\alpha_{\text{Fe}}\alpha_{\text{Y}}} \times K_f \text{ ou } \frac{K'_f}{K_f} = \frac{1}{\alpha_{\text{Fe(OH)}}\alpha_{\text{Y(H)}}}$$

em $\text{pH} = 5$, $\alpha_{\text{Y(H)}} = 10^{6,53}$ e $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$

O valor de $\alpha_{\text{Fe(OH)}}$ é dado por:

$$\alpha_{\text{Fe(OH)}} = 1 + 10^{-9} \times 1 \times 10^{11,81} + 10^{-18} \times 1 \times 10^{23,4} = 2,52 \times 10^5 = 10^{5,40}$$

Desse modo

$$\frac{K'_f}{K_f} = \frac{1}{10^{5,40} \times 10^{6,53}} = 1,17 \times 10^{-12}$$

Pontuações:

Expressar corretamente as constantes de formação valem 5 pontos cada.
Expressar corretamente o valor do coeficiente de reação paralela do Fe vale 10 pontos.
Aproximações no valor final serão avaliadas.

Problema 3:**100 pontos**

3.1. (20 Pontos)

Resolução: Considerando o estudo termodinâmico em função do oxigênio molecular.

Equação química da combustão completa do gás metano:



Cálculo da variação de entalpia padrão de combustão:

$$\Delta_r H^\circ = \sum H_{\text{produtos}}^\circ - H_{\text{reagentes}}^\circ$$

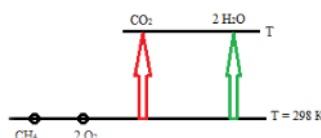
$$\Delta_r H^\circ = [1 \times H_{\text{CO}_2}^\circ + 2 \times H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ] - [1 \times H_{\text{CH}_4}^\circ + 2 \times H_{\text{O}_2}^\circ]$$

$$\Delta_r H^\circ = [1 \times (-393,5) + 2 \times (-241,8)] - [1 \times (-74,8) + 2 \times 0]$$

$$\Delta_r H^\circ = -802,30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5 pontos

Estudo do balanço térmico



Cálculo da temperatura adiabática de chama com a presença de O₂. Sabendo que o processo ocorre a pressão constante, então: $Q_p = \sum \Delta H$

$$Q_p = \Delta_r H^\circ + \Delta H_1 + 2 \times \Delta H_2 + \Delta H_3 + 2 \times \Delta H_4$$

$$Q_p = -802300 + \int_{298}^{298} 1 \times 35,30 \times dT + \int_{298}^{298} 2 \times 29,40 \times dT$$

$$+ \int_{298}^T 1 \times 37,10 \times dT + \int_{298}^T 2 \times 34,40 \times dT$$

$$Q_p = -802300 + 0 + 0 + \int_{298}^T 1 \times 37,10 \times dT + \int_{298}^T 2 \times 34,40 \times dT$$

$$Q_p = -802300 + 37,10 \times (T - 298) + 68,80 \times (T - 298)$$

Processo adiabático ($Q_p = 0$)

$$0 = -802300 + 37,10 \times (T - 298) + 68,80 \times (T - 298)$$

$$802300 = (37,10 + 68,80) \times (T - 298)$$

$$T = 7874,01 \text{ K}$$

15 pontos

3.2. (30 Pontos)

Resolução: Levando em consideração que o ar atmosférico apresenta 20% de $O_2(g)$ e 80% de $N_2(g)$.

Cálculo da quantidade de matéria de gás nitrogênio:

$$2 \text{ mol de } O_2 \text{ ————— } 20\%$$

$$n_{N_2} \text{ ————— } 80\%$$

$$n_{N_2} = 8 \text{ mol de } N_2(g)$$

Equação química com a presença de $N_2(g)$:

**2,5 pontos**

$$\Delta_r H^\circ = \sum H_{\text{produtos}}^\circ - H_{\text{reagentes}}^\circ$$

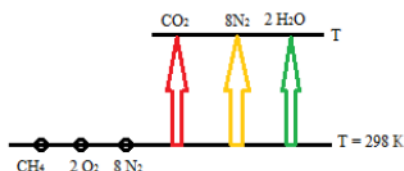
$$\Delta_r H^\circ = [1 \times H_{CO_2}^\circ + 2 \times H_{H_2O}^\circ + 8 \times H_{N_2}^\circ] - [1 \times H_{CH_4}^\circ + 2 \times H_{O_2}^\circ + 8 \times H_{N_2}^\circ]$$

$$\Delta_r H^\circ = [1 \times (-393,5) + 2 \times (-241,8) + 8 \times 0] - [1 \times (-74,8) + 2 \times 0 + 8 \times 0]$$

$$\Delta_r H^\circ = -802,30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2,5 pontos

Estudo do balanço térmico com a presença de nitrogênio gasoso:



Cálculo da temperatura adiabática de chama com a presença de ar atmosférico:

$$Q_p = \Delta_r H^\circ + \Delta H_1 + 2 \times \Delta H_2 + 8 \times \Delta H_3 + \Delta H_4 + 8 \times \Delta H_5 + 2 \times \Delta H_6$$

$$Q_p = -802300 + \int_{298}^{298} 1 \times 35,30 \times dT + \int_{298}^{298} 2 \times 29,40 \times dT + \int_{298}^{298} 8 \times 29,10 \times dT$$

$$+ \int_{298}^T 1 \times 37,10 \times dT + \int_{298}^T 8 \times 29,10 \times dT + \int_{298}^T 2 \times 34,40 \times dT$$

$$Q_p = -802300 + 0 + 0 + 0 + 37,10 \times (T - 298) + 68,80 \times (T - 298) + 232,8 \times (T - 298)$$

$$Q_p = -802300 + 37,10 \times (T - 298) + 68,80 \times (T - 298) + 232,8 \times (T - 298)$$

Processo adiabático: $0 = -802300 + 37,10 \times (T - 298) + 68,80 \times (T - 298) + 232,8 \times (T - 298)$

$$T - 298 = \frac{802300}{37,10 + 68,80 + 232,80}$$

$$T = 2666,76 \text{ K}$$

20 pontos

3.3. (30 Pontos)

Resolução: Equação química da combustão completa do gás metano:Cálculo da quantidade de matéria de O_2 (excesso):

$$2 \text{ mol de O}_2 \text{ ————— } 100\%$$

$$n_{\text{O}_2} \text{ ————— } 50\%$$

$$n_{\text{O}_2} = 1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2}^{\text{excesso}} = n_{\text{O}_2}^{\text{inicial}} + n_{\text{O}_2}^{\text{reagido}} = 2 \text{ mol} + 1 \text{ mol} = 3 \text{ mol}$$

2,5 pontosCálculo da quantidade de matéria de N_2 (g), considerando que o ar atmosférico apresenta 20% de O_2 (g) e 80% de N_2 (g):

$$3 \text{ mol de O}_2 \text{ ——— } 20\%$$

$$n_{\text{N}_2} \text{ ————— } 80\%$$

$$n_{\text{N}_2} = 12 \text{ mol de N}_2(\text{g})$$

2,5 pontosEquação química da combustão completa do gás metano com a presença de N_2 (g):

Cálculo da variação de entalpia padrão da reação de combustão do gás metano:

$$\Delta_r H^\circ = \sum H_{\text{produtos}}^\circ - H_{\text{reagentes}}^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = [1 \times H_{\text{CO}_2}^\circ + 2 \times H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + 12 \times H_{\text{N}_2}^\circ] - [1 \times H_{\text{CH}_4}^\circ + 3 \times H_{\text{O}_2}^\circ + 12 \times H_{\text{N}_2}^\circ]$$

$$\Delta_r H^\circ = [1 \times (-393,5) + 2 \times (-241,8) + 12 \times 0 + 1 \times 0] - [1 \times (-74,8) + 3 \times 0 + 12 \times 0]$$

$$\Delta_r H^\circ = -802,30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5 pontos

Cálculo da temperatura adiabática de chama com a presença de ar atmosférico:

$$Q_p = \Delta_r H^\circ + \Delta H_1 + 3 \times \Delta H_2 + 12 \times \Delta H_3 + \Delta H_4 + 2 \times \Delta H_5 + 12 \times \Delta H_6 + \Delta H_7$$

$$Q_p = -802300 + \int_{298}^{298} 1 \times 35,30 \times dT + \int_{298}^{298} 3 \times 29,40 \times dT + \int_{298}^{298} 12 \times 29,10 \times dT$$

$$+ \int_{298}^T 1 \times 37,10 \times dT + \int_{298}^T 2 \times 34,40 \times dT$$

$$+ \int_{298}^T 12 \times 29,10 \times dT + \int_{298}^T 1 \times 29,40 \times dT$$

$$Q_p = -802300 + 0 + 0 + 0 + 37,10 \times (T - 298) + 68,80 \times (T - 298)$$

$$+ 349,20 \times (T - 298) + 29,40 \times (T - 298)$$

$$Q_p = -802300 + 37,10 \times (T - 298) + 68,80 \times (T - 298)$$

$$+ 349,20 \times (T - 298) + 29,40 \times (T - 298)$$

Processo adiabático

$$0 = -802300 + 37,10 \times (T - 298) + 68,80 \times (T - 298)$$

$$+ 349,20 \times (T - 298) + 29,40 \times (T - 298)$$

$$802300 = (37,10 + 68,80 + 349,20 + 29,40) \times (T - 298)$$

$$T = 1953,93 \text{ K}$$

20 pontos

3.4. (10 Pontos)

Resolução: A temperatura máxima de chama é elevada, em comparação ao nitrogênio molecular, pelo fato do gás nitrogênio apresentar características inerte, saindo como um dos produtos da reação química, havendo o consumo da quantidade de calor em seu aquecimento.

Apresentar características com relação ao gás nitrogênio; (05 PONTOS)

Levar em consideração as consequências com a entrada de gás nitrogênio e consequentemente a diminuição da temperatura de saída dos gases, havendo consumo da quantidade de calor. (05 PONTOS)

3.5. (10 Pontos)

Resolução: A temperatura máxima de chama é inatingível pelo fato de inúmeras razões que podem enumeradas da seguinte maneira:

- Combustão incompleta do combustível, ou, no caso, em que se queira evita-la,

havendo a necessidade de utilizar o excesso de oxigênio.

- Pode, durante o processo termodinâmico, ocorrer a dissociação parcial do vapor d'água ou a dissociação parcial do dióxido de carbono; ambas as reações serem endotérmicas.
- Outro fator inevitável trata-se da impossibilidade de se ter uma transformação perfeitamente adiabática, uma vez que o processo adiabático não é um processo ideal. O processo adiabático sempre vai ocorrer dissipação de calor para o meio externo.

O candidato apresentando qualquer uma dessas características obtém nota máxima.

Problema 4:**100 pontos**

4.1. (10 Pontos)

Resolução: Para o 1,3,5-hexatrieno temos 6 átomos de carbono. Logo, $N = 6$. Como o sistema tem 6 elétrons π , o HOMO é o orbital quando $n = 3$ e o LUMO é o orbital quando $n = 4$. Como essa molécula tem cadeia linear temos

$$E_{HOMO} = E_3 = \alpha + 2\beta \cos \frac{3\pi}{7}$$

$$E_{HOMO} = \alpha + 0,445\beta$$

$$E_{LUMO} = E_4 = \alpha + 2\beta \cos \frac{4\pi}{7}$$

$$E_{LUMO} = \alpha - 0,445\beta$$

4.2. (10 Pontos)

Resolução: Para o benzeno também temos 6 átomos de carbono e $N = 6$. No entanto, o benzeno é cíclico. Nesse caso, precisamos calcular as energias e identificar quem é o HOMO e quem é o LUMO.

Para $n = 0$

$$E_0 = \alpha + 2\beta$$

Para $n = 1$

$$E_{\pm 1} = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{6} = \alpha + \beta$$

Para $n = 2$

$$E_{\pm 2} = \alpha + 2\beta \cos \frac{4\pi}{6} = \alpha - \beta$$

Cálculo das energias 5 pontos

Assim, o HOMO é um dos orbitais com $n = \pm 1$ e o LUMO um dos orbitais com $n = \pm 2$. Portanto

$$E_{HOMO} = \alpha + \beta$$

$$E_{LUMO} = \alpha - \beta$$

4.3. (20 Pontos)

Resolução: Para o 1,3-butadieno $N = 4$ e ele tem 4 elétrons π .

$$E_{HOMO} = E_2 = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{5} = \alpha + 0,618\beta$$

$$E_{LUMO} = E_3 = \alpha + 2\beta \cos \frac{3\pi}{5} = \alpha - 0,618\beta$$

Cálculo das energias: 5 pontos

Logo

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

$$\Delta E = 1,236\beta$$

$$\Delta E = 1,236 \times (-75 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta E = 92,71 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cálculo do ΔE : 5 pontos

Assim, a energia absorvida por um elétron na transição HOMO \rightarrow LUMO é dada por

$$E = \frac{92,71 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,539 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Cálculo da energia por elétron: 5 pontos

O comprimento de onda máximo da absorção é dado por

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

$$\lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,539 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

$$\lambda = 1,290 \times 10^{-6} \text{ m} = 1290 \text{ nm}$$

4.4. (20 Pontos)

Resolução: O 1,3-butadieno possui 2 elétrons π no primeiro nível de energia e 2 no segundo nível. Como a energia do primeiro nível é $\alpha + 1,618\beta$ e a do segundo nível é $\alpha + 0,618\beta$, temos

$$E_{\pi}(\text{butadieno}) = 2 \times (\alpha + 1,618\beta) + 2 \times (\alpha + 0,618\beta)$$

$$E_{\pi}(\text{butadieno}) = 4\alpha + 4,472\beta$$

Cálculo da energia dos elétrons π do butadieno: 10 pontos

Assim, a energia de deslocalização do 1,3-butadieno é dada por

$$E_{desloc} = E_{\pi}(\text{butadieno}) - 2E_{\pi}(\text{eteno})$$

$$E_{desloc} = 4\alpha + 4,472\beta - 2 \times (2\alpha + 2\beta)$$

$$E_{desloc} = 0,472\beta$$

$$E_{desloc} = 0,472 \times (-75 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$E_{desloc} = -35,41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.5. (40 Pontos)

Resolução: Tanto para o C_4H_4 quanto para o $\text{C}_4\text{H}_4^{2+}$, $N = 4$ e as energias dos primeiros níveis são dadas por

$$E_0 = \alpha + 2\beta \cos 0 = \alpha + 2\beta$$

$$E_{\pm 1} = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{4} = \alpha$$

O C_4H_4 tem 4 elétrons π nos dois primeiros níveis de energia e sua energia de deslocalização é dada por

$$E_{desloc} = 2 \times (\alpha + 2\beta) + 2 \times \alpha - 2 \times (2\alpha + 2\beta)$$

$$E_{desloc} = 0$$

Cálculo da energia de deslocalização do C_2H_4 : 10 pontos

O $\text{C}_4\text{H}_4^{2+}$ tem apenas 2 elétrons π no primeiro nível de energia. Assim, a sua energia de deslocalização é calculada em relação a apenas uma molécula de eteno. Assim temos

$$E_{desloc} = 2 \times (\alpha + 2\beta) - (2\alpha + 2\beta)$$

$$E_{desloc} = 2\beta$$

$$E_{desloc} = -150 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cálculo da energia de deslocalização do $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$: 20 pontos

Assim, como apenas o $\text{C}_4\text{H}_4^{2+}$ é estabilizado por uma energia de deslocalização, ele é o composto que tem caráter aromático.

Problema 5:**100 pontos**

5.1. (10 Pontos)

Criptoficina A: _____ 7 _____	Criptoficina D: _____ 5 _____
--------------------------------------	--------------------------------------

5.2. (5 Pontos) Assinale a alternativa a seguir que apresenta grupos funcionais presentes na estrutura da criptoficina A:

Éter, lactona, lactama, alqueno, cloreto de arila

Éter, éster, amina, enona, grupo aromático

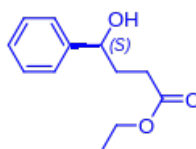
Epóxido, éster, lactama, cetona, amina, grupo aril

Éter, anidrido, amida, alqueno, cetona, aromático

Oxetana, éster, amida, alqueno, cloreto de arila

5.3.

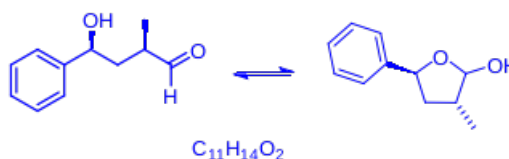
a) (10 Pontos)

Resolução:b) (5 Pontos) S

c) (10 Pontos)

Resolução:

5.4. (10 Pontos)

Resolução:

5.5. (5 Pontos) Quais dos seguintes reagentes podem ser usados nas etapas **iii)** e **v)** para fornecer os produtos **6** e **7**, respectivamente?

iii) MeLi, $(CH_3)_2SO_4$; **v)** $Ph_3P=CHCO_2CH_3$

iii) LiHMDS, CH_3I ; **v)** $Ph_3P=CHCO_2CH_3$

iii) BuLi, CH_3I ; **v)** $BrCH_2CO_2CH_3$

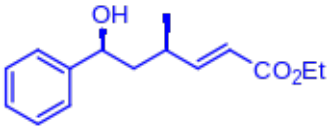
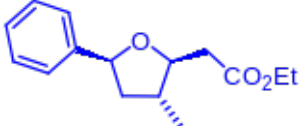
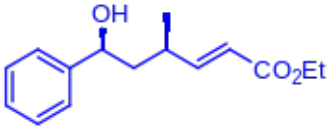
iii) BuLi, CH_3I ; **v)** $Ph_3P=CHCO_2CH_3$

iii) LiHMDS, CH_3I ; **v)** $Ph_3P=CHCO_2Et$

5.6. (5 Pontos) Quais dos seguintes reagentes podem ser usados na etapa **vii**) (conversão de **8** em **9**):

- vii)** Ac_2O , ZnCl_2
- vii)** ZnCl_2 , NaOH
- vii)** Ac_2O , KOH aquoso (excesso)
- vii)** EtOH , Zn
- vii)** EtOH , ZnCl_2

5.7. (40 Pontos)

<p>Composto 7</p> 	<p>Composto 8</p> 
<p>Composto 10</p> 	<p>Enantiômero de 9</p> 