



## Instruções

- O caderno de problemas tem 22 páginas, e o caderno de respostas tem 26 páginas.
- As questões são idênticas nos textos do caderno de problemas e do de respostas.
- Certifique-se de inserir seu código em todas as folhas do caderno de respostas.
- Todos os resultados devem ser escritos nas caixas apropriadas no caderno de respostas. Caso o espaço não seja suficiente, utilize o verso das folhas do caderno de respostas.
- Escreva os cálculos relevantes nas caixas apropriadas quando necessário. Se você fornecer apenas o resultado final para questões complicadas, você não receberá pontos.
- Use o verso das folhas do caderno de problemas se você precisar de rascunhos.
- A pontuação discriminada na tabela em cada problema, no caderno de resposta, refere-se apenas ao peso relativo das questões (itens) do problema e não à pontuação absoluta de cada item. A pontuação de cada problema, para composição da nota final, é dada na forma de porcentagem referente à pontuação total.
- É permitido o uso de calculadora científica não programável.
- Esta prova tem duração de 5 horas.
- Você pode ficar com o caderno de problemas.

## Constantes físicas, Unidades, Fórmulas e Equações

Constante universal dos gases .....	$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Pressão padrão .....	$p^{\circ} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pressão atmosférica .....	$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
Pi .....	$\pi = 3,14$
Mudança de base em logaritmos .....	$\log x = \frac{1}{\ln 10} \ln x$
Zero na escala Celsius .....	$273,15 \text{ K}$
Angstrom .....	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
Massa do elétron .....	$m_e = 9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante de Avogadro .....	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Unidade de massa atômica .....	$1 \text{ uma} = 1,661 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Faraday .....	$F = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$
Elétron-volt .....	$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J} = 96.485 \text{ J mol}^{-1}$
Constante de Planck .....	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidade da luz .....	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante do produto iônico água a 25 °C .....	$K_w = 1,0 \times 10^{-14}$
Equação do gás ideal .....	$pV = nRT$
Equação de van der Waals para os gases reais .....	$p = \frac{nRT}{V-nb} - a \frac{n^2}{V^2}$
Primeira lei da termodinâmica .....	$\Delta U = q + w$
Potência de entrada para um dispositivo eletrônico .....	$P = UI$ , onde U é a voltagem e I a corrente elétrica
Entalpia .....	$H = U + pV$
Energia de Gibbs .....	$G = H - TS$
Energia de Gibbs .....	$\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln Q$
Energia de Gibbs .....	$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K = -nF E^{\circ}_{cel}$
Quociente da reação para uma reação $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Varição de entropia.....  $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ , onde  $q_{rev}$  é o calor para um processo reversível

Quantidade de calor para capacidade calorífica molar independente da temperatura  $q = nC_m\Delta T$

Equação de Van't Hoff.....  $\frac{d \ln K}{dt} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Equação de Clapeyron.....  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V}$

Equação de Clausius-Clapeyron .....  $\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Equação de Henderson-Hasselbach.....  $pH = pK_a + \log [A^-]/[HA]$

Equação de Nernst-Peterson .....  $E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^o - \frac{0.059 V}{n} \log Q$

Energia do fóton.....  $E = h c \lambda^{-1}$

Relação entre energia em eV e em J.....  $E[\text{eV}] = E[\text{J}]/q_e$

Lei de Lambert-Beer .....  $A = \log I_0/I = \varepsilon l C$

Número de onda .....  $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Massa reduzida,  $\mu$ , para uma molécula AX .....  $\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$

Leis integradas de velocidade:

Ordem zero .....  $[A] = [A]_0 + kt$

Primeira ordem .....  $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

Segunda ordem .....  $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Equação de Arrhenius.....  $k = A e^{-E_a/RT}$

Meia-vida para um processo de primeira ordem.....  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

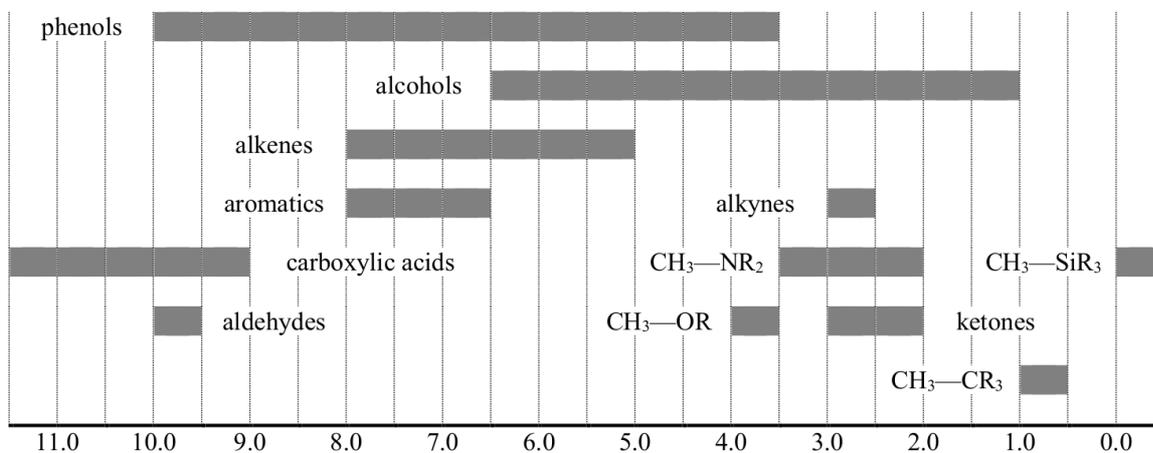
Massa molar numérica média .....  $M_n = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$

Massa molar ponderal média .....  $M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$

Índice de polidispersividade .....  $I_p = \frac{M_w}{M_n}$

## RMN $^1\text{H}$

Chemical shifts of hydrogen (in ppm /TMS)



## Constantes de acoplamento H-H (em Hz)

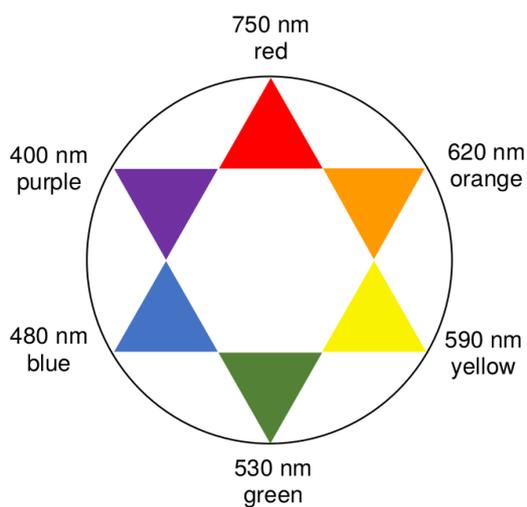
Hydrogen type	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2\text{H}_b$	2-12 if free rotation: 6-8 ax-ax (cyclohexane): 8-12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2-\text{CR}_2\text{H}_b$	if free rotation: < 0.1 otherwise (rigid): 1-8
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CRH}_b$	cis: 7-12 trans: 12-18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})-\text{CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}-\text{CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

## Tabela de espectroscopia IV

Vibrational mode	$\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensity
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	strong
carboxylic acid O—H (stretching)	3600-2500	strong
N—H (stretching)	3500-3350	strong
$\equiv\text{C}-\text{H}$ (stretching)	3300	strong
$=\text{C}-\text{H}$ (stretching)	3100-3000	weak
C—H (stretching)	2950-2840	weak
—(CO)—H (stretching)	2900-2800	weak
$\text{C}\equiv\text{N}$ (stretching)	2250	strong

C≡C (stretching)	2260-2100	variable
aldehyde C=O (stretching)	1740-1720	strong
anhydride C=O (stretching)	1840-1800; 1780-1740	weak; strong
ester C=O (stretching)	1750-1720	strong
ketone C=O (stretching)	1745-1715	strong
amide C=O (stretching)	1700-1500	strong
alkene C=C (stretching)	1680-1600	weak
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	weak
CH <sub>2</sub> (bending)	1480-1440	medium
CH <sub>3</sub> (bending)	1465-1440; 1390-1365	medium
C—O—C (stretching)	1250-1050 (several)	strong
C—OH (stretching)	1200-1020	strong
NO <sub>2</sub> (stretching)	1600-1500; 1400-1300	strong

## Luz visível



# Problema 1

**15% do total**

Ciclopentadieneto de sódio ( $\text{NaC}_5\text{H}_5$ ) é um reagente comercialmente distribuído em solução de tetrahidrofurano (THF). Ele pode ser preparado pelo tratamento do ciclopentadieno com sódio metálico. Neste problema, estudaremos as propriedades relacionadas ao sistema de elétrons  $\pi$  do ânion orgânico associado, usualmente denominado ciclopentadienila,  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ .

**1.1. Escreva** a reação química balanceada de formação do  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  a partir de ciclopentadieno e de sódio metálico fundido.

**1.2. Indique** o número de elétrons  $\pi$  presentes no ânion ciclopentadienila.

De acordo com a regra de Hückel, uma molécula cíclica de estrutura plana é aromática desde que apresente  $4n+2$  elétrons  $\pi$ , em que  $n$  é um número inteiro e positivo.

**1.3.** Baseando-se na regra de Hückel, **indique** se o ânion ciclopentadienila é aromático ou não.

**1.4.** Baseando-se na sua resposta ao item anterior, **desenhe** as estruturas de ressonância mais prováveis para o ânion ciclopentadienila.

Matematicamente, de acordo com a teoria de ligação de valência, a função de onda da molécula de  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  pode ser expressa como uma combinação linear das suas estruturas de ressonância mais prováveis. Os coeficientes da combinação satisfazem os requerimentos:

$$\sum_{i=1}^N c_i^2 = 1 \quad ; \quad c_i > 0$$

Em que  $N$  é o número de estruturas de ressonância consideradas.

**1.5. Calcule** o valor de cada coeficiente  $c_i$  na expressão da função de onda total da molécula de  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ .

Um modelo simples para descrever energeticamente as ligações  $\pi$  entre os átomos de carbono no ânion  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  consiste em caracterizar a deslocalização eletrônica de um dado elétron por meio de um termo de energia  $t < 0$ .

**1.6. Forneça** a energia do sistema de elétrons  $\pi$  no ânion  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  em termos de  $t$ .

Partindo das estruturas de ressonância mais prováveis, a deslocalização eletrônica sobre os átomos de carbono pode ser descrita pela introdução de termos complementares de energia. De maneira simplificada, a energia  $E$  do híbrido de ressonância pode ser definida como:

$$E = \sum_{i=1}^N c_i^2 E_i + \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N c_j c_k H_{jk}$$

O termo  $H_{jk}$  varia entre  $t$  e 0.

**1.7. Escreva** uma expressão para a energia  $E$  do híbrido em termos da energia  $E_i$  de cada estrutura contribuinte, dos coeficientes  $c_i$ , e dos termos  $H_{jk}$ .

A energia de ressonância pode ser definida como  $\Delta E = E(H_{jk} = t) - E(H_{jk} = 0)$ .

**1.8. Calcule**  $\Delta E$  para o ânion ciclopentadienila como uma função do parâmetro  $t$  apenas.

**1.9. Escolha** a sentença correta dentre aquelas mostradas abaixo:

- Deslocalização eletrônica contribui para estabilizar o ânion ciclopentadienila.
- Deslocalização eletrônica contribui para desestabilizar o ânion ciclopentadienila.
- Deslocalização eletrônica não contribui para a energia do ânion ciclopentadienila.

De maneira alternativa, segundo a teoria dos orbitais moleculares, a energia associada aos elétrons  $\pi$  de um sistema formado por  $n$  átomos de carbono, pode ser avaliada a partir das ocupações dos orbitais moleculares. Além disso, é possível mostrar que a energia de um orbital molecular  $k$  em um sistema eletrônico cíclico composto de  $n$  átomos é dada por:

$$E_k = \alpha + x_k \beta$$

Em que  $\alpha$  representa a energia de um elétron em um orbital  $2p_z$  isolado,  $\beta$  representa a energia de interação de um elétron com os orbitais  $2p_z$  vizinhos, e:

$$x_k = 2 \cos \frac{2k\pi}{n} ; k \in \mathbb{N} ; k \in [0, n - 1]$$

**1.10. Calcule** a energia de cada orbital molecular para os elétrons  $\pi$  no ânion  $C_5H_5^-$  em termos dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ . Quando necessário, represente  $\cos 72^\circ$  como  $\cos \omega$ .

**1.11. Desenhe e preencha** o diagrama de orbitais moleculares dos elétrons  $\pi$  no  $C_5H_5^-$ .

Os orbitais moleculares  $\Psi_i$  do sistema de elétrons  $\pi$  podem ser construídos por meio de combinações lineares dos orbitais atômicos  $2p_z$  de cada átomo de carbono da molécula,  $\varphi_j$ :

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^5 c_{ij} \varphi_j$$

Expressões aproximadas para os orbitais moleculares são fornecidas a seguir.

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{5}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5)$$

$$\Psi_2 = \sqrt{\frac{2}{5}}(\varphi_1 + \varphi_2 \cos \omega + \varphi_3 \cos 2\omega + \varphi_4 \cos 2\omega + \varphi_5 \cos \omega)$$

$$\Psi_3 = \sqrt{\frac{2}{5}}(\varphi_2 \sin \omega + \varphi_3 \sin 2\omega - \varphi_4 \sin 2\omega - \varphi_5 \sin \omega)$$

$$\Psi_4 = \sqrt{\frac{2}{5}}(\varphi_1 + \varphi_2 \cos 2\omega + \varphi_3 \cos \omega + \varphi_4 \cos \omega + \varphi_5 \cos 2\omega)$$

$$\Psi_5 = \sqrt{\frac{2}{5}}(\varphi_2 \sin 2\omega - \varphi_3 \sin \omega + \varphi_4 \sin \omega - \varphi_5 \sin 2\omega)$$

**1.12. Desenhe** um esquema de cada orbital.

A carga  $q_j$  de cada átomo de carbono no ânion ciclopentadienila, relativa ao átomo no seu estado neutro, pode ser calculada por meio da distribuição de elétrons  $\pi$  como:

$$q_j = 1 - \sum_{i=1}^{occ} n_i c_{ij}^2$$

em que o somatório abrange todos os orbitais moleculares ocupados,  $n_i$  é o número de elétrons no orbital molecular  $i$ , e  $c_{ij}$  é o coeficiente do átomo de carbono  $j$  no orbital molecular  $i$ .

**1.13. Calcule** a carga dos átomos de carbono em  $C_5H_5^-$ .

A ordem de ligação  $I$  é uma estimativa do número de elétrons  $\pi$  envolvidos na ligação química entre dois átomos. Uma ligação simples tem ordem de ligação igual a zero, enquanto que uma ligação dupla tem ordem de ligação igual a 1. A ordem de ligação  $I_{rs}$  entre dois átomos ligados  $r$  e  $s$  pode ser obtida por meio dos orbitais moleculares como:

$$I_{rs} = \sum_{i=1}^{occ} n_i c_{ir} c_{is}$$

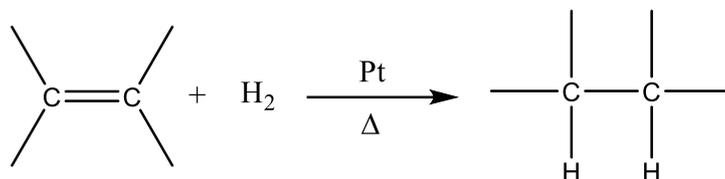
**1.14. Calcule** a ordem de ligação das ligações C–C consecutivas no anel do ânion  $C_5H_5^-$ . Quando necessário, represente  $\cos 72^\circ$  como  $\cos \omega$ .

## Problema 2

## 13% do total

Uma das formas de promover a saturação de um alceno é por meio da reação de hidrogenação catalítica. Há diferentes maneiras para se conduzir essa reação. Por exemplo, no laboratório, em um reator, um catalisador de platina metálica é inserido, na forma de limalha, em uma solução contendo o alceno, sendo esse sistema borbulhado com gás hidrogênio ( $H_2$ ).

A equação química abaixo representa a reação de hidrogenação catalítica de um alceno.



Em nível microscópico, a reação se processa com a adsorção da molécula de  $H_2$  na superfície do catalisador de platina. A ligação H–H é quebrada deixando átomos de hidrogênio na superfície, e esses irão se ligar ao alceno formando um alceno, como esboçado na Figura 2.1.

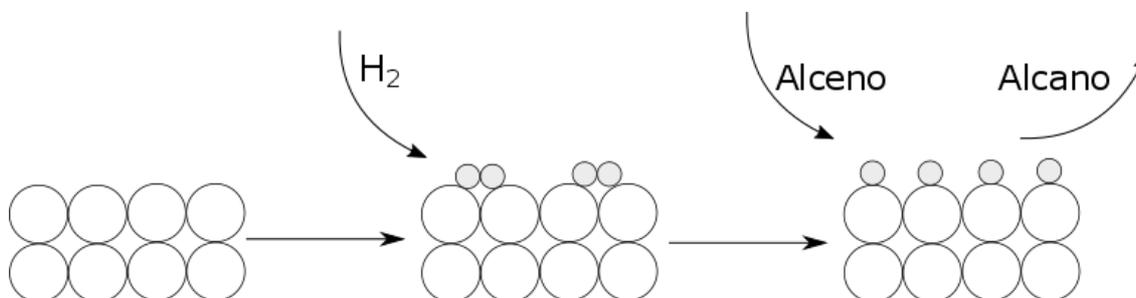


Figura 2.1: Esquema da hidrogenação catalítica de um alceno. As bolas grandes brancas representam átomos de platina e as bolas pequenas cinzas representam átomos de hidrogênio.

**2.1. Desenhe** o diagrama de energia de orbitais moleculares da molécula de  $H_2$  indicando claramente os nomes dos orbitais envolvidos, **faça** o seu preenchimento e **indique** a ordem de ligação H–H.

**2.2. Escreva** a configuração eletrônica da Platina e **represente** seus cinco orbitais  $d$ , rotulando-os apropriadamente.

**2.3. Explique** como a ligação H–H é quebrada na molécula de  $H_2$  quando ocorre a adsorção na superfície da platina.

Um processo alternativo para a realização da reação de hidrogenação catalítica é feito por meio da catálise homogênea. Nesse caso, uma possibilidade viável consiste na utilização do Catalisador de Wilkinson (complexo I). Neste processo, a reação segue o mecanismo esquematizado na Figura 2.2 a seguir: (Obs: os números de I a VI indicam os complexos envolvidos em cada etapa do ciclo).

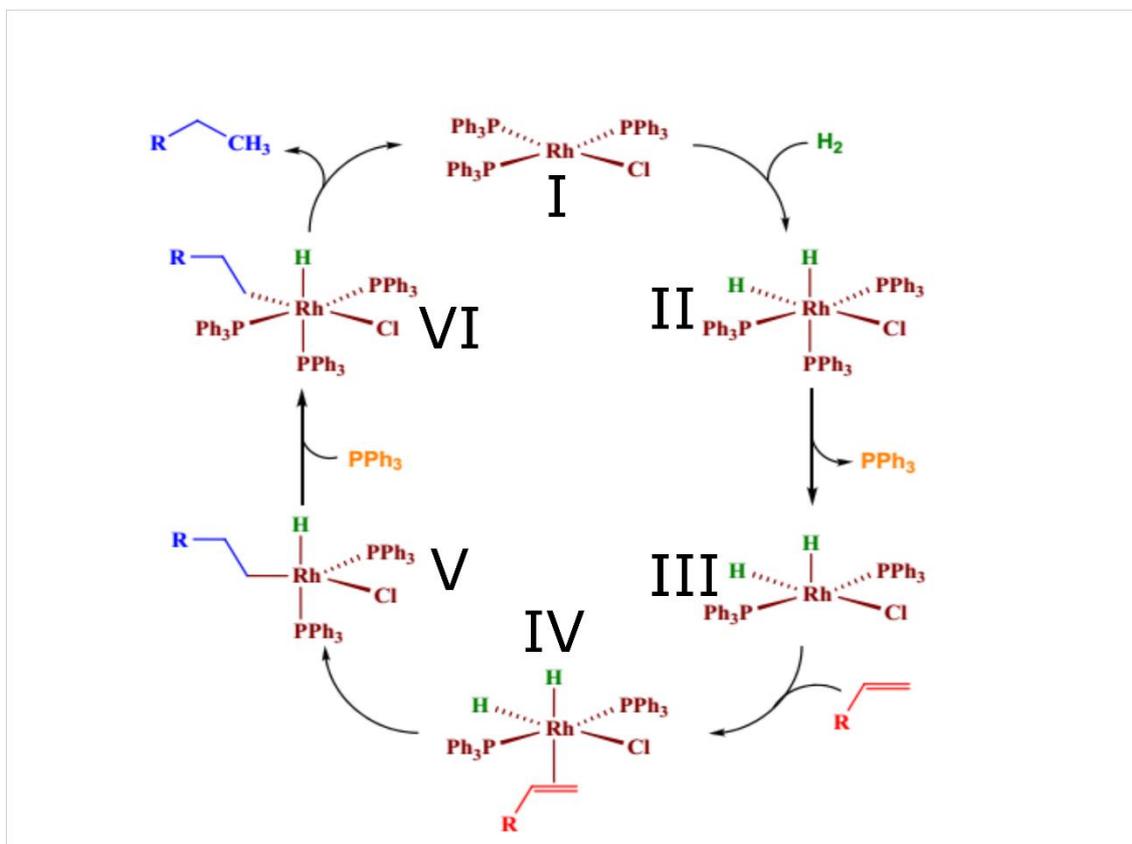


Figura 2.2: Mecanismo de hidrogenação catalítica de um alceno através de um catalisador de Wilkinson.

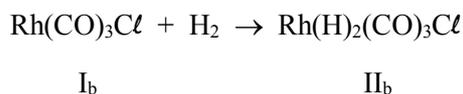
2.4. **Desenhe** o complexo I e **represente** todos os seus planos de simetria.

2.5. **Calcule** o número de oxidação dos átomos de Rh nos complexos I e IV.

2.6. **Represente** o diagrama de desdobramento dos orbitais  $d$  do Rh nos complexos I e II e **preveja** o comportamento magnético desses complexos.

2.7. As fosfinas ligadas ao íon Rh possuem papel importante na estabilização dos intermediários formados na reação. Suponha que os três grupos  $\text{PPh}_3$  em ( I ) sejam substituídos por  $\text{PF}_3$ . Ocorreria um aumento, diminuição ou não alteração da atividade catalítica? **Justifique** a sua resposta.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica espectroscópica que permite inferir sobre a força das ligações químicas. O estiramento da molécula de CO livre aparece em  $2143 \text{ cm}^{-1}$ . Considere a reação química representada abaixo, em que o complexo  $\text{I}_b$ , análogo ao complexo I, na qual as fosfinas são substituídas por carbonilas:



2.8. Sobre o complexo  $\text{I}_b$ , o estiramento da molécula de CO irá aparecer no espectro em número de onda maior, menor ou igual ao do CO livre? **Justifique** sua resposta.

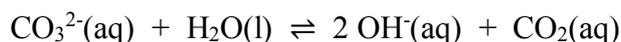
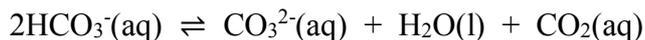
2.9. No complexo  $\text{II}_b$ , o estiramento da molécula de CO deve aparecer em maior, menor ou igual número de onda em relação ao grupo carbonila do complexo  $\text{I}_b$ ? **Justifique** sua resposta.

2.10. **Qual** é o nome da geometria do complexo  $\text{I}_b$ ? **Desenhe** todos os isômeros do complexo  $\text{II}_b$ .

## Problema 3

## 7% do total

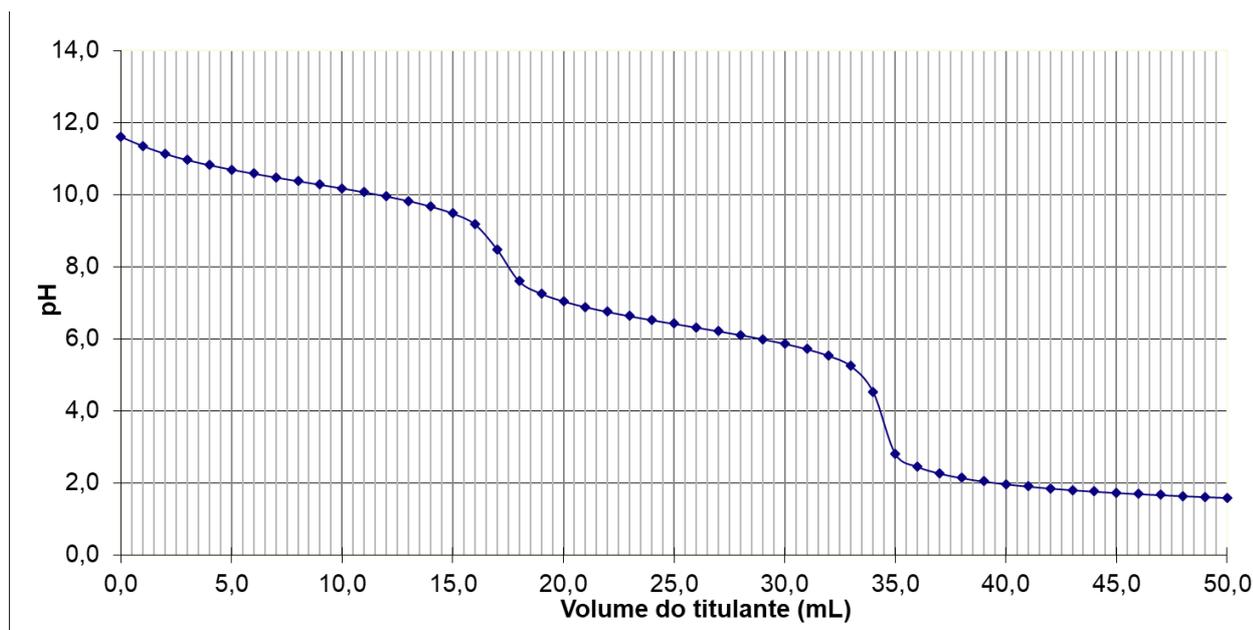
Muitas águas superficiais desenvolvem extensas florações de algas. Frequentemente é observado que essas águas atingem ou ultrapassam valores de pH de 10. As algas utilizam dióxido de carbono em sua atividade fotossintética, o que contribui para a elevação do pH. À medida que o pH aumenta, as formas de alcalinidade são alteradas, devido ao fato de que o dióxido de carbono também pode ser obtido para o crescimento das algas a partir de bicarbonatos e carbonatos, de acordo com as reações conforme representado a seguir:



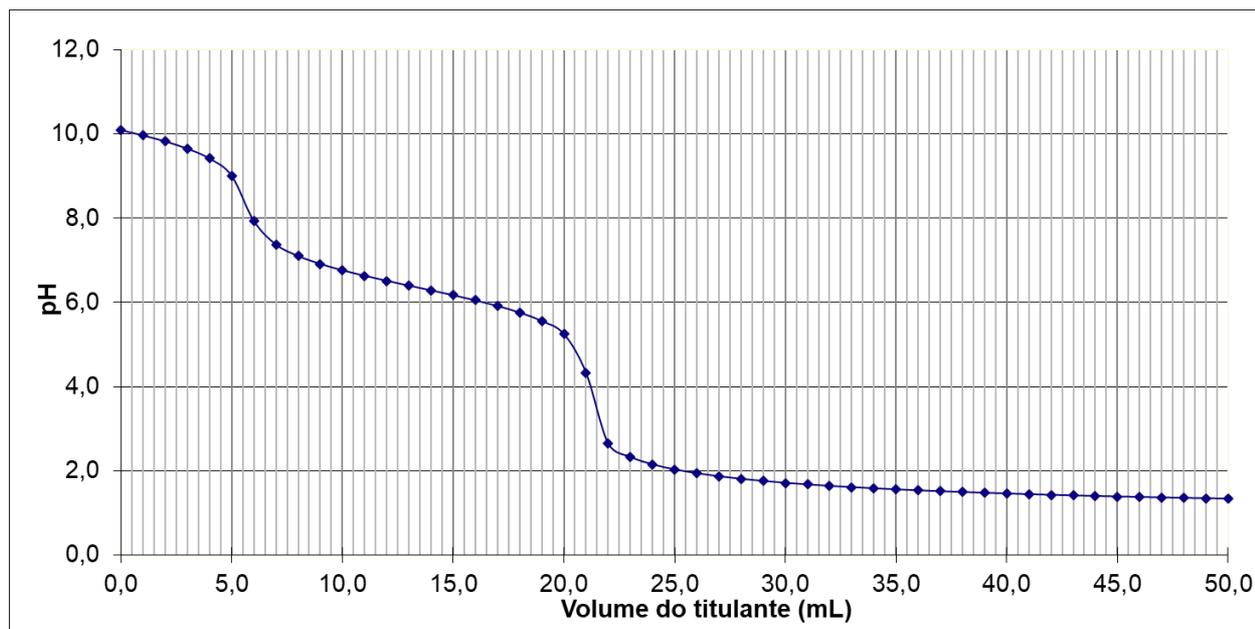
**3.1. Qual** efeito a remoção de dióxido de carbono das águas tem nas concentrações de carbonato, bicarbonato e hidróxido?

A volumetria de neutralização permanece como um método padrão para a determinação da alcalinidade, acidez e teor de dióxido de carbono livre em águas naturais. Alcalinidade é a medida da capacidade de uma amostra de água de neutralizar um ácido, que é atribuída à presença de hidróxido, carbonato e bicarbonato, os quais podem estar presentes singularmente ou em combinação. Três amostras de águas naturais coletadas em regiões diferentes foram analisadas para determinação da sua forma de alcalinidade ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e/ou  $\text{CO}_3^{2-}$ ) e suas respectivas concentrações. Para cada caso, uma alíquota de 25,00 mL da amostra foi titulada com  $\text{HCl}$  0,1198 mol  $\text{L}^{-1}$ . As curvas de titulação são apresentadas abaixo.

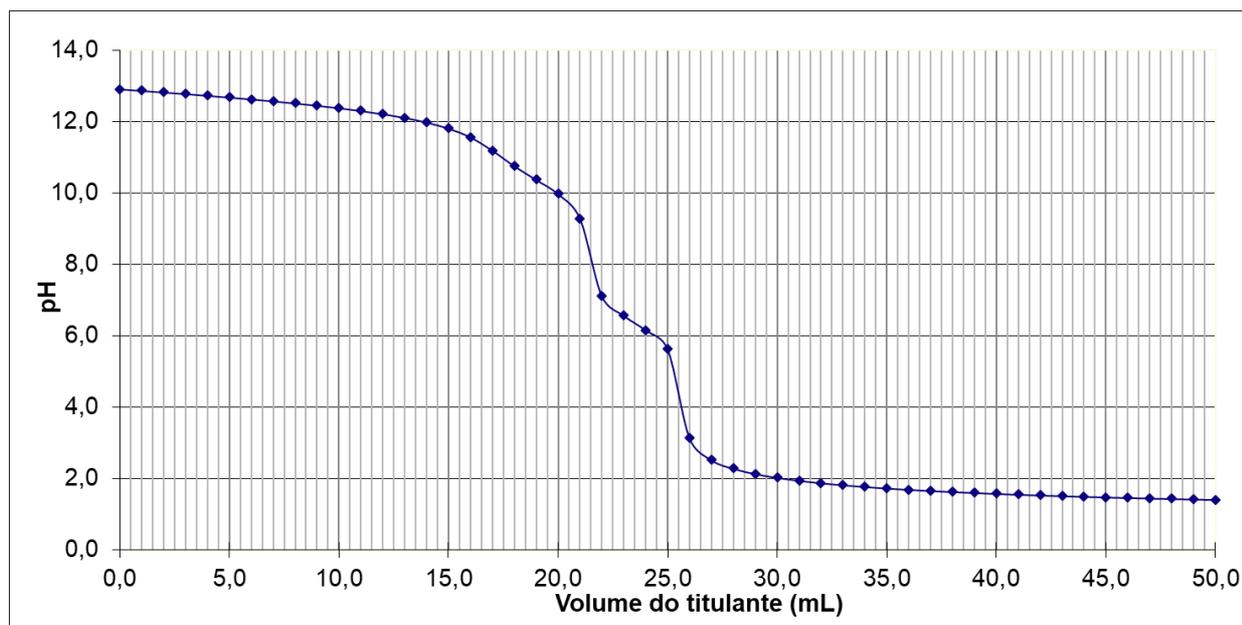
Curva A: Amostra 1



Curva B: Amostra 2



Curva C: Amostra 3



**3.2. Determine** a forma de alcalinidade em cada amostra de acordo com a curva de titulação.

**3.3. Calcule** as concentrações de  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e/ou  $\text{CO}_3^{2-}$  presentes em cada amostra.

**3.4. Explique** por que não é possível que uma amostra de água natural tenha simultaneamente hidróxido e bicarbonato como fonte de alcalinidade.

## Problema 4

## 12% do total

O armazenamento de hidrogênio implica em uma enorme redução de volume de hidrogênio gasoso. À temperatura ambiente e pressão atmosférica, 1 kg do gás ocupa um volume de 11 m<sup>3</sup>. Para aumentar a densidade do hidrogênio, trabalho deve ser aplicado para comprimir o gás, a temperatura deve ser reduzida para um valor abaixo da temperatura crítica ou a repulsão reduzida pela interação do hidrogênio com outro material.

Em temperaturas muito baixas (–262 °C), o hidrogênio é um sólido com densidade de 70,6 kg m<sup>-3</sup>. A temperaturas mais altas que essa ele é um gás, por exemplo, com densidade de 0,08989 kg m<sup>-3</sup> a 0 °C e 1 bar. O hidrogênio é líquido apenas em uma pequena região de seu diagrama de fases, localizada entre seu ponto triplo ( $p_3 = 70,75$  mbar e  $T_3 = -259,2$  °C) e seu ponto crítico ( $p_c = 13$  bar e  $T_c = -240,0$  °C). A densidade do hidrogênio líquido a –253 °C é 70,8 kg m<sup>-3</sup>, por exemplo.

**4.1. Analise** as afirmativas abaixo e **marque** a que estiver **correta**:

- A 40 K hidrogênio gasoso pode ser liquefeito por compressão isotérmica.
- A uma pressão de 50 mmHg não pode existir hidrogênio líquido.
- O fator de compressibilidade do gás hidrogênio a 0 °C e 1 bar é próximo de 1.

**4.2. Calcule** a temperatura abaixo da qual é possível armazenar hidrogênio líquido na pressão de 1 bar sabendo que  $\Delta_{vap}H_m^\circ = 897,38$  J mol<sup>-1</sup>.

O sistema mais comum de armazenamento de hidrogênio é em cilindros de gases a altas pressões, que costumam operar a uma pressão máxima de 20 MPa. No entanto, novos cilindros formados por materiais leves vêm sendo desenvolvidos e são capazes de suportar uma pressão bem mais elevada, de modo que o hidrogênio possa alcançar uma densidade de 36 kg m<sup>-3</sup>.

Sabendo que o hidrogênio obedece à equação de van der Waals e que as constantes de van der Waals estão relacionadas com as constantes críticas por meio das equações

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, T_c = \frac{8a}{27bR}, V_c = 3b$$

**4.3. Determine** a pressão que esse cilindro pode suportar para armazenar o hidrogênio com a densidade mencionada.

Outra maneira de se armazenar hidrogênio é por meio da fisissorção das moléculas do gás na superfície de um sólido. A energia potencial da molécula adsorvida atinge um mínimo quando ela se encontra à distância de aproximadamente um raio molecular do adsorbato (gás hidrogênio). Uma vez que uma monocamada de moléculas de adsorbato é formada, as moléculas gasosas interagem com a superfície do adsorbato líquido ou sólido. A energia de ligação da segunda camada de moléculas de adsorbato é, portanto, similar ao calor latente de sublimação ou vaporização do adsorbato. Consequentemente, uma monocamada é adsorvida a uma temperatura maior ou igual ao ponto de ebulição do adsorbato a uma dada pressão. Para estimar a quantidade de adsorbato em uma monocamada, a densidade do adsorbato líquido e o volume da molécula são necessários. Se o líquido é considerado uma estrutura de empacotamento cúbica de face centrada, a área superficial mínima,  $S_{ml}$ , para um mol de adsorbato em uma monocamada em um substrato pode ser calculada a partir da densidade do líquido na temperatura de ebulição,  $\rho_{liq}$ , e da massa molar do adsorbato,  $M_{ads}$ :

$$S_{ml} = \frac{\sqrt{3}}{2} \left( \sqrt{2N_A} \frac{M_{ads}}{\rho_{liq}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

em que  $N_A$  é a constante de Avogadro e  $M_{ads}$  é a massa molar do adsorbato. A área superficial da monocamada para o hidrogênio é  $S_{ml}(H_2) = 85917 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ . A fração em massa de adsorbato,  $m_{ads}$ , em um substrato com área superficial específica  $S_{esp}$ , é dada por  $m_{ads} = M_{ads}S_{esp}/S_{ml}$ . No caso do carbono como substrato e o hidrogênio como adsorbato, a área superficial específica de carbono é  $S_{esp} = 1315 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$  (folha de grafeno).

**4.4. Determine** a porcentagem máxima de hidrogênio que pode ser adsorvido ( $m_{ads}$ ) em uma folha de grafeno.

O hidrogênio reage, a elevadas temperaturas, com muitos metais de transição e suas ligas para formar hidretos. A estrutura reticular é a estrutura típica de um metal com átomos de hidrogênio nos sítios intersticiais. A reação do gás hidrogênio com um metal é chamada de processo de absorção. Os aspectos termodinâmicos da formação de um hidreto a partir de hidrogênio gasoso são descritas pelas chamadas isotermas pressão-composição. A pressão de equilíbrio,  $p_{eq}$ , está relacionada às variações de entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ), respectivamente, como função da temperatura por meio da equação de van't Hoff:

$$\ln \left( \frac{p_{eq}}{p_{eq}^0} \right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R}$$

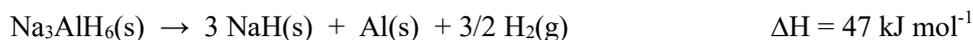
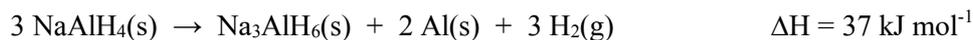
Em que  $p_{eq}^0$  é a pressão padrão. A variação de entropia desse processo corresponde à variação observada na mudança de hidrogênio molecular para hidrogênio sólido dissolvido, ou seja, é o oposto da entropia padrão do gás hidrogênio, cujo valor é  $130 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

**4.5. Determine** a variação de entalpia do processo de absorção de 1 mol de  $H_2$  em uma quantidade suficiente de hidreto a 300 K e pressão de 1 bar.

Um dos compostos com maior densidade gravimétrica de hidrogênio ( $\rho_g$ , definida como a razão entre a massa de hidrogênio absorvido e a massa do hidreto) é o  $LiBH_4$ .

**4.6. Determine** a densidade gravimétrica de hidrogênio no  $LiBH_4$ .

O processo de dessorção do hidrogênio armazenado no hidreto  $NaAlH_4$  ocorre em duas etapas de acordo com as equações:

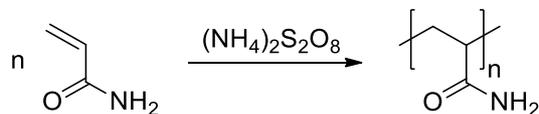


**4.7. Determine** a energia que deve ser absorvida para que 1 kg de gás hidrogênio sofra dessorção a partir de  $NaAlH_4$ .

## Problema 5

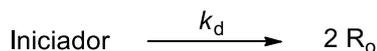
## 15% do total

A poliacrilamida é um polímero não-iônico utilizado no tratamento de água, recuperação de óleos, dentre outras aplicações. Esse polímero é obtido da polimerização da acrilamida na presença de persulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , como agente iniciador (In), conforme representado a seguir:

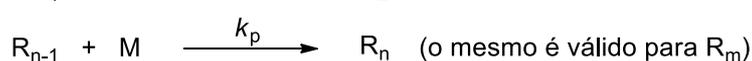
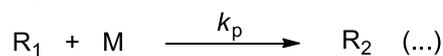


A síntese envolve três estágios via radicais livres (R) conforme o esquema abaixo:

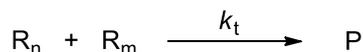
### Estágio de iniciação



### Estágio de propagação



### Estágio de terminação



**5.1.** Na ausência de catálise ou de qualquer outro agente externo, a dissociação de 5% do iniciador persulfato de amônio leva 680 min em água a 50 °C. **Calcule** a constante de velocidade ( $k_d$ ) sob as mesmas condições e a energia de ativação ( $E_a^d$ ). Considere um fator pré-exponencial para o estágio de dissociação ( $A_d$ ) de  $4,4 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ .

**5.2. Mostre** que a expressão de velocidade de polimerização ( $v_p$ ) pode ser escrita da seguinte forma em relação à velocidade de iniciação ( $v_i$ ),  $k_p$ ,  $k_t$  e  $[\text{M}]$ :

$$v_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} v_i^{1/2} [\text{M}]$$

**5.3.** Uma forma conveniente de acompanhar o desaparecimento do monômero (M) em função do tempo é seguir a reação em condições adiabáticas. **Apresente** uma expressão para a velocidade de desaparecimento do monômero (M) como uma função da concentração de iniciador, de  $[\text{M}]$ , da temperatura (T), dos fatores pré-exponenciais (A) de cada etapa e da  $E_a^{\text{global}}$ , dada por:

$$E_a^{\text{global}} = E_a^p - \frac{E_a^t}{2} + \frac{E_a^d}{2}$$

**5.4.** O progresso da reação em condições adiabáticas pode ser facilmente seguido pela medição da variação da temperatura (T) em função do tempo (t),  $(dT/dt)$ , que é uma função linear do produto de  $\gamma$  e da velocidade de desaparecimento do monômero (M). O valor de  $\gamma$  é uma função do sistema igual a  $8,9 \text{ dm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ .

**Apresente** uma relação para  $dT/dt$  como uma função da concentração de iniciador, de  $[\text{M}]$ , da temperatura (T), dos fatores pré-exponenciais (A) de cada etapa e da  $E_a^{\text{global}}$ .

Agora considere os seguintes parâmetros experimentais:

$$[\text{Iniciador}]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{M}]_0 = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$A_d = 4,4 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{A_p}{A_t^{1/2}} = 52,8 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2}$$

$$E_a^p - \frac{E_a^t}{2} = 6,27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

onde,  $A_d$ ,  $A_p$  e  $A_t$  são os fatores pré-exponenciais dos estágios de iniciação, propagação e terminação, respectivamente.

**5.5. De quanto** será a variação de temperatura quando a concentração inicial de monômero cair pela metade?

**5.6. Quanto** tempo será necessário para que o aumento de temperatura requerido na questão anterior seja atingido em um experimento com temperatura inicial ( $T_0$ ) de 50 °C?

## Problema 6

**10% do total**

A hollandita é um mineral preto acinzentado com brilho metálico, cujo nome foi dado em homenagem a Sir Thomas Henry Holland, geólogo e administrador educacional. Hollandita é um óxido de fórmula  $A_xB_yO_{16}$ . Esse mineral possui o sistema cristalino monoclinico com os seguintes parâmetros de célula unitária:  $a = 1,002 \text{ nm}$ ,  $b = 0,287 \text{ nm}$ ,  $c = 0,972 \text{ nm}$ ,  $\beta = 91,0^\circ$  e  $Z = 1$ . A densidade desse mineral é  $4,95 \text{ g cm}^{-3}$ .



*Hollandite de Königsberg, Wolfstein, Palatinado,  
Renânia-Palatinado, Alemanha*

Com o objetivo de demonstrar a composição química da hollandita, um fragmento do mineral foi completamente dissolvido em ácido nítrico e então diluído com água. Persulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , e algumas gotas de solução de nitrato de prata (que age como um catalisador) foram adicionados a uma alíquota dessa solução diluída. Em ebulição, uma solução vermelho-violeta foi formada, evidenciando o principal elemento constituinte, **B**.

**6.1. Qual** elemento foi identificado usando esse procedimento? **Escreva** a equação balanceada para a reação correspondente à mudança de cor observada.

Para uma análise quantitativa desse elemento, exatamente 50,0 mg do mineral hollandita foram completamente dissolvidos em ácido nítrico. A solução foi transferida para um frasco volumétrico de 250,0 mL e o volume completado com água destilada. Uma alíquota de 25,0 mL dessa solução foi tratada com excesso de bismutato de sódio ( $\text{NaBiO}_3$ , um agente oxidante), que em temperatura ambiente resulta em uma solução vermelho-violeta. O bismutato que não reagiu permaneceu sem se dissolver. O analito foi separado do resíduo sólido por filtração, seguida de lavagem com uma solução de ácido nítrico. O líquido filtrado foi transferido para um frasco de titulação e um excesso de iodeto de potássio (KI) foi adicionado. O iodo liberado ( $\text{I}_2$ ) foi imediatamente titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )  $0,125 \text{ mol L}^{-1}$ . Um método amperométrico (*'dead-stop'*) foi usado para uma medida precisa do ponto de equivalência, indicado pela adição de 19,10 mL de solução padrão de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**6.2. Escreva** as equações das reações envolvidas na preparação e titulação da alíquota.

**6.3.** Considerando o volume da célula unitária monoclinica  $V = a b c \sin \beta$ , e o resultado da análise quantitativa, **calcule** a fórmula química da hollandita.

**Dicas:**  $n = m / M$ ,  $n = Z / N_A$  and  $\rho = m / V$ , em que  $n$  é a quantidade de matéria,  $m$  é a massa,  $M$  é a massa molar,  $Z$  é o número unidades de fórmula por célula unitária,  $N_A$  é a constante de Avogadro,  $\rho$  é a densidade e  $V$  o volume.

A partir da fórmula calculada para a hollandita, pode-se inferir a valência média do elemento  $B$ . Ela não é um número inteiro, o que indica uma mistura de diferentes estados de oxidação  $B^{4+}$  e  $B^{3+}$ .

**6.4. Represente** a fórmula da hollandita indicando os índices estequiométricos para os diferentes estados de oxidação de  $B$ ,  $A_x(B_z^{4+}B_w^{3+})O_{16}$ .

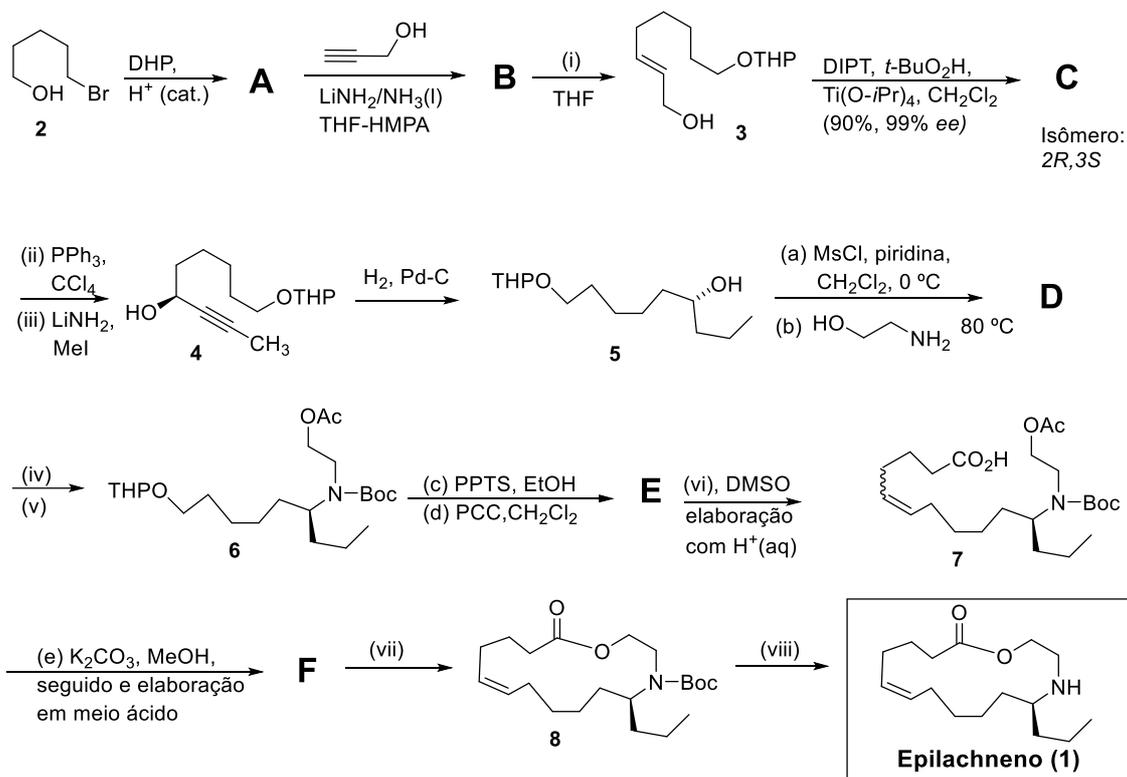
Na natureza, a hollandita é algumas vezes modificada pela presença do elemento  $E$ , que substitui  $A$  ( $A_{x-z}E_zB_yO_{16}$ ), resultando em soluções sólidas com o mineral Coronadita,  $E_xB_yO_{16}$ . Uma análise dessa hollandita modificada foi realizada dissolvendo-se 2,000 g desse mineral em ácido nítrico. A solução resultante foi neutralizada com solução de hidróxido de sódio, ajustando-se a  $\text{pH} \approx 5$ . Um excesso de solução saturada de KI foi usado para precipitação quantitativa de um sólido amarelo brilhante. O sólido foi removido por filtração, lavado com água e seco até uma massa constante de 1,032 g.

**6.5. Identifique** o elemento  $E$ , **indicando** o produto amarelo formado. Use essa informação para **calcular** a fórmula química da hollandita modificada ( $A_{x-z}E_zB_yO_{16}$ ).

# Problema 7

# 15% do total

O epilachneno (**1**) é um dentre os diversos alcaloides isolados da pupa do besouro mexicano *Epilachna varivestis*. Esses compostos são responsáveis pela defesa da pupa ao ataque de formigas. As estruturas de **1** e de seus análogos foram deduzidas a partir de dados espectroscópicos, sendo posteriormente confirmadas por meio de suas sínteses totais. Uma dessas sínteses, realizada por Rao e colaboradores, é apresentada no esquema 1.



## Siglas:

DHP – Diidropirano

HMPA – Hexametilfosforamida

DIPT – Tartarato de diisopropila

DMAP – 4-(*N,N*-dimetilamino)piridinaPPTS – *para*-toluenosulfonato de piridínio

PCC – Clorocromato de piridínio

DMSO – Dimetilsulfóxido

THF – Tetraidrofurano

Boc – *tert*-butoxicarbonilDTBMP - 2,6-di-*tert*-butil-4-metilpiridina

**7.1. Forneça** as fórmulas estruturais dos compostos **A-F**.

**7.2. Escreva** as fórmulas dos reagentes **(i)**, **(iv)**-**(viii)**.

**7.3.** Faça o que se pede em cada item a seguir.

i. **Represente** a fórmula estrutural do reagente gerado pela mistura do álcool propargílico com amideto de lítio, empregado na conversão de **A** para **B**.

ii. **Represente** a fórmula estrutural do produto obtido pela reação do álcool **C** com o reagente (ii).

iii. **Represente** a fórmula estrutural do intermediário formado pela reação do produto da questão acima (3b) com um equivalente de  $\text{LiNH}_2$ .

**7.4. Indique** as configurações absolutas (*R* ou *S*) para os centros assimétricos dos compostos **4**, **5** e **8**.

**7.5. Mostre** como o reagente **(vi)**, utilizado na transformação de **F** em **7**, é formado a partir do ácido 5-bromopentanóico.

**7.6.** Para o composto **7** a estereoquímica da ligação dupla não foi indicada. Sabendo que a constante de acoplamento entre os átomos de hidrogênio da ligação dupla é  $J \approx 10,5$  Hz, **represente a fórmula** deste composto com a estereoquímica correta.

**7.7. Indique** outro reagente que poderia ter sido utilizado no lugar de PCC na conversão de **6** em **F**.

**7.8.** Observe que o composto **8** tem o fragmento  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ . O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  desse composto, dentre outros, apresenta os seguintes sinais:  $\delta = 4,33$  (1H), 3,98 (1H), 3,00 (1H), 2,79 (1H).

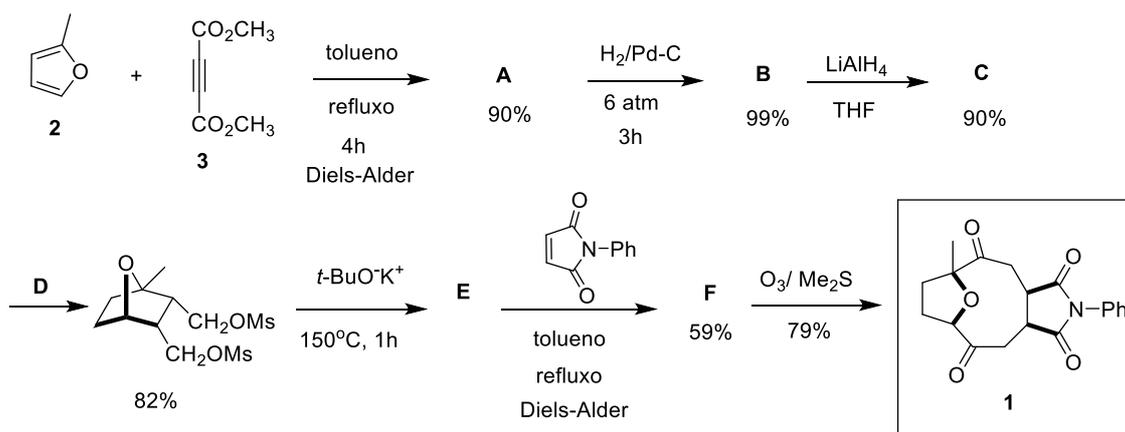
i. **Correlacione** os sinais acima com os átomos de hidrogênio do fragmento mostrado.

ii. **Explique** por que cada átomo de hidrogênio dos grupos  $\text{CH}_2$  apresenta um sinal distinto.

# Problema 8

# 13% do total

Os furanoeliangolídeos são uma classe de metabólitos secundários isolados de várias espécies de plantas da família *Lychnophora*, conhecida popularmente como “amica” ou “falsa amica” ou “amica da serra”. Estas espécies são usadas na medicina popular como agentes analgésicos e anti-inflamatórios. Vários grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo de métodos sintéticos para a preparação dos furanoeliangolídeos, mais especificamente os goiazensolídeos, como a substância **1**. A síntese desta substância foi realizada por Valquíria Aragão, no seu trabalho de doutorado, do grupo do professor Maurício Gomes Constantino (*Tetrahedron Lett.* 2008, 49, p 1393-1395). A seguir é representada a síntese da substância **1**.



Observação: o rendimento de 59% para o composto **F** foi calculado a partir do composto **D**.

**8.1. Represente** as fórmulas estruturais dos compostos **A-C** e **E-F**.

**8.2. Escreva** as fórmulas dos reagentes **D**.

**8.3. Calcule** o rendimento global da rota de síntese para a obtenção da substância **1**.

**8.4.** A reação de conversão de **E** em **F** pode conduzir a dois produtos diastereoisoméricos, sendo **F** o produto majoritário. **Represente** a fórmula estrutural do produto minoritário.

**8.5.** No espectro na região do infravermelho da substância **C** não foi observada a banda de estiramento entre 1720 a 1750  $\text{cm}^{-1}$ , presente no espectro da substância **B**. **Justifique**.

**8.6. Escreva** no círculo abaixo a configuração absoluta (*R* ou *S*) para o centro assimétrico, indicado pela seta, do composto representado a seguir.

