



## Processo seletivo para as **Olimpíadas Internacionais** Exame aplicado em 16/04/2011, 9h.

### QUESTÃO 1

(10 pontos)

Uma alíquota de 5,00 mL de uma amostra de conhaque foi diluída para 1000,00 mL em balão volumétrico. Desta solução diluída, uma alíquota de 25,00 mL foi submetida a uma destilação. O etanol destilado foi recolhido em 50,00 mL de uma solução de dicromato de potássio  $0,02000 \text{ mol L}^{-1}$ . A oxidação do etanol leva a formação de ácido acético. Após resfriamento, foram adicionados 20,00 mL de uma solução de  $\text{Fe}^{2+}$   $0,1253 \text{ mol L}^{-1}$ . O excesso do  $\text{Fe}^{2+}$  foi titulado com 7,46 mL de uma solução padrão de dicromato de potássio  $0,02000 \text{ mol L}^{-1}$ .

- Escreva todas as reações químicas envolvidas na análise;
- Especifique os agentes oxidantes e redutores;
- Calcule a percentagem (m/v) de etanol no conhaque.

### QUESTÃO 2

(15 pontos)

A água presente nos poços de petróleo, denominada "água de formação" é uma solução salina muito concentrada que contém cloreto de sódio como sal majoritário e também outros íons, como:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , carbonato e hidrogênio carbonato. O pH da água de formação é 7,2.

Uma amostra de 1L de água de formação foi recolhida de um poço de petróleo e acidificada. A acidificação resultou na liberação de 1L de gás medido a  $27^\circ\text{C}$  e 1atm. Após a acidificação foi adicionado sulfato de sódio à amostra resultando em 5g de precipitado branco. A razão entre as concentrações dos íons  $\text{Ca}^{2+}:\text{Sr}^{2+}:\text{Ba}^{2+}$ , na água de formação é igual a 10.000:100:1.

- Escreva as reações que resultaram na liberação de gás pela acidificação da água de formação.
- Escreva as reações que resultaram na formação do precipitado branco.
- Calcule a concentração dos íons carbonato e hidrogênio carbonato presente na água de formação.  $\text{pK}_a \text{HCO}_3^- = 6,3$ .
- Calcule a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  na água de formação considerando que houve precipitação completa dos íons.
- Para os sais insolúveis dos íons cálcio, estrôncio e bário, que formam o precipitado branco, as constantes de solubilidade são respectiva-

mente:  $3 \cdot 10^{-5}$ ;  $3 \cdot 10^{-7}$  e  $10^{-10}$ . Calcule a razão entre as concentrações íons na solução após precipitação.

### QUESTÃO 3

**(10 pontos)**

O modelo atômico proposto por Bohr é limitado a sistemas hidrogenóides, cuja energia (em eV) do estado fundamental é dada por:

$$E_n = -13,6 Z^2 / n^2 \quad (1).$$

a) Calcule as  $1^{\text{a}}$  e  $2^{\text{a}}$  energias de ionização (em kJ/mol) para 1 mol de átomos de H e He, respectivamente.

b) Um átomo de H no estado fundamental absorve um fóton de luz de comprimento de onda igual a 97,2 nm. Ele então emite um fóton de comprimento de onda igual a 486 nm. Qual é o estado final do átomo em questão?

### QUESTÃO 4

**(15 pontos)**

**1)** Muitos compostos binários obtidos com halogênios e oxigênio são conhecidos apesar de alguns deles apresentarem instabilidade elevada. Dentre esses compostos, o difluoreto de oxigênio (PF =  $-224 \text{ }^\circ\text{C}$ , PE =  $-145 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e o difluoreto de dióxigênio (PF =  $-154 \text{ }^\circ\text{C}$ , PE =  $-57 \text{ }^\circ\text{C}$ ) são os únicos exemplos obtidos com fluor e também as únicas moléculas em que o elemento oxigênio apresenta um Nox positivo. O primeiro composto pode ser preparado através da reação entre gás fluor e uma solução aquosa alcalina. Já o segundo, apenas pela fotólise de uma mistura gasosa dos dois elementos.

a) Apresente as equações químicas globais que descrevem as sínteses dos dois compostos binários citados no texto.

b) Apresente as estruturas de Lewis, os números de oxidação e as cargas formais de ambos os compostos.

c) Apresente a geometria dos compostos e a hibridização em ambos os casos.

**2)** Em oposição à restrição química dos compostos binários de fluor e oxigênio, os análogos de cloro apresentam-se em vários estados de oxidação e uma variedade de estruturas. O dióxido de cloro é o único produzido em larga escala e encontra aplicação como agente alvejante na indústria do papel-



celulose e também na desinfecção de águas para consumo. A obtenção industrial é realizada a partir da redução do íon clorato (de fonte mineral) em solução aquosa usando gás clorídrico ou dióxido de enxofre em meio fortemente ácido.

a) Apresente as equações químicas globais que descrevem as sínteses do dióxido de cloro a partir dos dois agentes redutores citados no texto.

b) Apresente as estruturas de Lewis, os números de oxidação e as cargas formais de todos os compostos (reagentes e produtos) envolvidos nas equações do item anterior.

c) Apresente a geometria dos compostos e a hibridização em todos os casos.

d) Apresente uma explicação para o fato do cloro apresentar mais compostos binários com o oxigênio do que o flúor.

## QUESTÃO 5

(10 pontos)

Considere os seguintes dados termodinâmicos:

Substância	$\Delta_f H^0_{298} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\bar{S}^0_{298} / (\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\bar{C}_p^0_{298} / (\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
Glicose(s)	1273,2	211,9	218,6
O <sub>2</sub> (g)	0	204,8	29,3
CO <sub>2</sub> (g)	393,1	213,4	37,1
H <sub>2</sub> O(l)	285,6	69,8	75,2
H <sub>2</sub> O(g)	241,6	188,5	33,5

Responda as seguintes questões:

a) Calcule o valor da variação de energia livre molar na temperatura de 298 K e 1 atm, para a reação de combustão completa para glicose.

b) Calcule a variação de entropia molar para a reação na temperatura de 298 K e 1 atm e justifique com base na reação o valor positivo da mesma.

c) Calcule o valor da variação de energia livre molar na temperatura de 400 K e 1 atm, para a reação de combustão completa para glicose.

**QUESTÃO 6**

**(15 pontos)**

O vírus da imunodeficiência humana (HIV) causa síndrome da imunodeficiência. O tratamento espectroscópico de ligações p pode ser feito de forma muito aproximada considerando-se um modelo denominado de "partícula na caixa". No modelo da partícula na caixa unidimensional, a energia de um determinado nível quântico para uma cadeia carbônica pode ser definida por:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

sendo  $h$  a constante de Planck,  $m$  é a massa da partícula,  $L$  é o tamanho da cadeia molecular e  $n = 1, 2, 3, \dots$

Este modelo pode ser aplicado considerando-se as seguintes condições:

- 1) Cada nível de energia da partícula na caixa só pode acomodar no máximo dois elétrons;
- 2) A energia total da distribuição eletrônica corresponde à soma da energia de cada um dos elétrons, por exemplo, para cinco elétrons ocupando os primeiros níveis de energia, a expressão será:

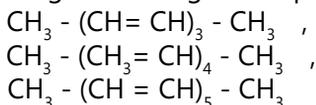
$$E_{total} = 2 \times \frac{h^2}{8mL^2} + 2 \times \frac{2^2 h^2}{8mL^2} + \frac{3^2 h^2}{8mL^2} = \frac{h^2}{8mL^2} [2 \times 1^2 + 2 \times 2^2 + 3^2]$$

- 3) A transição eletrônica do último nível ocupado para o primeiro nível vazio é definida como:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} (2n_{max} + 1) = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

sendo  $n_{max}$  o número quântico do último nível ocupado,  $c$  a velocidade da luz,  $\lambda$  o comprimento de onda e  $\nu$  a frequência da radiação.

Considere os três compostos orgânicos a seguir e responda os itens abaixo:



- a) Faça um desenho de cada uma das moléculas acima explicitando todas as



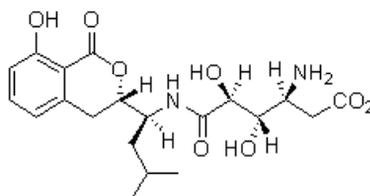
ligações químicas e indique quais são os átomos de carbono que possuem ligações  $\pi$ .

- b) Determine o número de elétrons  $\pi$  em cada molécula, faça um diagrama de energia qualitativo distribuindo esses elétrons para cada uma das três moléculas e determine o número  $n_{\max}$  do último nível de energia ocupado.
- c) Calcule a energia total  $\pi$  para o composto com fórmula  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CH}_3$ .
- d) Identifique qual das três moléculas deve apresentar a transição eletrônica com maior comprimento de onda e calcule o valor desse comprimento de onda em nm ( $10^{-9}\text{m}$ ) assumindo que o comprimento de cada uma das ligações C-C e C=C são iguais a  $1,40 \times 10^{-10}\text{m}$ .
- e) O valor experimental do comprimento de onda para a transição eletrônica  $\pi$  entre o último orbital ocupado e o primeiro orbital vazio para a molécula  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CH}_3$  é igual a 274 nm. Calcule o comprimento da cadeia carbônica  $\pi$  em nm utilizando o modelo da partícula na caixa a partir do comprimento de onda experimental. Qual deve ser a razão entre o comprimento da cadeia  $\pi$  estimada a partir do dado experimental em relação ao valor obtido como a soma dos comprimentos de ligação do item (d)?

## QUESTÃO 7

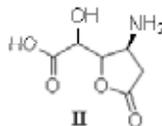
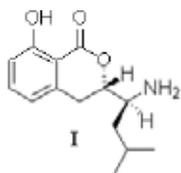
(15 pontos)

A substância denominada AI-77-B foi isolada do *Bacillus pumilus* e apresenta atividade antiinflamatória e gastroprotetora, o que a coloca em grande vantagem em relação aos antiinflamatórios tradicionais.



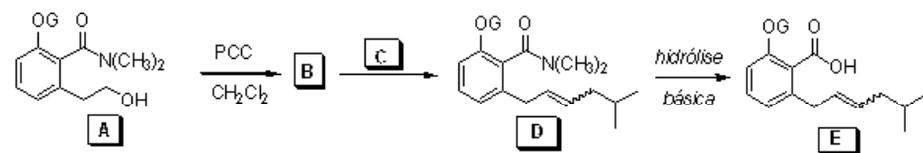
AI-77-B

Uma de suas sínteses envolve o acoplamento dos fragmentos I, que contém o anel aromático, e o fragmento II.

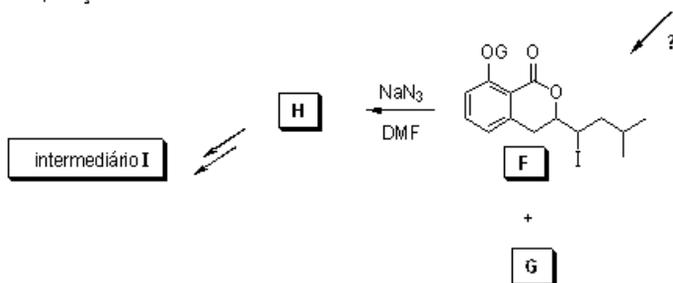


### Parte A: síntese do intermediário I

Na primeira síntese racêmica do intermediário I foi possível controlar a configuração relativa dos dois centros estereogênicos presentes. Esta síntese começa com o álcool A, que é transformado no intermediário B, após reação com PCC (clorocromato de piridínio). Este intermediário B será submetido a uma reação de Wittig com o reagente C para formar a olefina D, cuja configuração não está representada no esquema. Após a obtenção de D, a hidrólise da função amida em meio básico forma o ácido E, que em seguida sofre uma reação que forma predominantemente a lactona F, embora a G, também seja formada. A lactona F será convertida no intermediário H, que, após uma reação de hidrogenação e remoção do grupo de proteção da hidroxila fenólica produz o intermediário I.



G = grupo de proteção



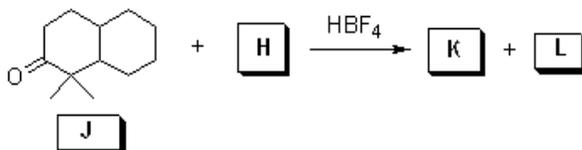
Pergunta-se:

- Qual é a estrutura do intermediário B?
- Qual é a estrutura do composto C, que irá reagir com B?



- c) Qual será a configuração da ligação dupla presente na olefina D?  
d) Que reagentes são utilizados para converter o ácido E nas lactonas F e G?  
e) Represente a estrutura do intermediário da reação que transforma o ácido E na lactona F?  
f) Represente corretamente a configuração relativa dos centros estereogênicos presentes na lactona F.  
g) Qual é a estrutura do produto H? Represente corretamente a configuração relativa dos seus centros estereogênicos.

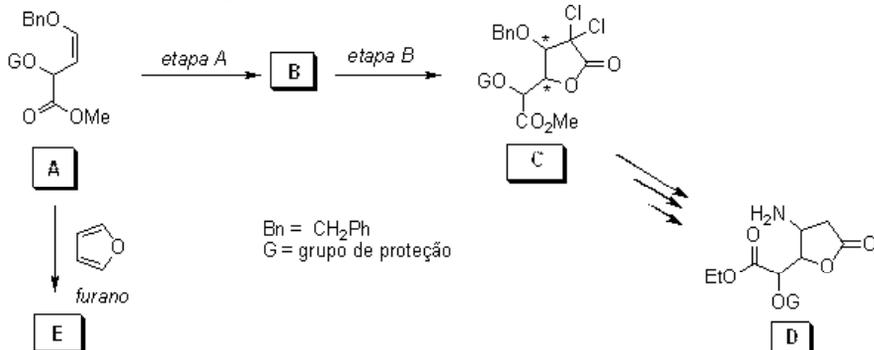
O composto H reage em meio ácido com a cetona J, para formar os produtos K e L.



- h) Dê as estruturas de K e L. Qual deles será o predominante?

## Parte B: síntese do intermediário II

As duas primeiras etapas da síntese do intermediário II são transformações sucessivas do éter de enol A. Na primeira etapa (etapa A) temos uma reação de cicloadição para formar o intermediário B, que depois é convertido na lactona C. Após sucessivas interconversões de grupos funcionais, chegamos à lactona D, cuja hidrólise levará ao precursor imediato do intermediário II, após a remoção do grupo protetor da hidroxila secundária.



## Seletiva - Fase VI

Pergunta-se:

- Quais são os reagentes da etapa A e qual é a estrutura da espécie que reagirá com o éter de enol A?
- Dê reagentes para a etapa B.
- Qual é a configuração relativa dos centros estereogênicos assinalados (\*) na estrutura do composto C?
- Qual é o produto formado na reação do éter de enol A com o furano?

### QUESTÃO 8

(10 pontos)

1) Escreva as estruturas e os nomes do par de isômeros (A e B), de fórmula  $C_5H_9BrO_2$ , cujos sinais dos espectros de RMN  $^1H$  estão listados abaixo. Os espectros de infravermelho destes isômeros não apresentam sinais de absorvância de OH.

**Isômero A:**

Sinais em  $\delta$  (ppm) = 4,4 (q, 1H); 4,2 (q, 2H); 1,8 (d, 3H) e 1,3 (t, 3H)

**Isômero B:**

Sinais em  $\delta$  (ppm) = 4,2 (q, 2H); 3,6 (t, 2H); 2,9 (t, 2H) e 1,3 (t, 3H)

2) No espectro de RMN  $^1H$  do composto C, de fórmula  $C_{10}H_{10}O_2$ , observam-se os seguintes sinais:

$\delta$  ppm) = 1,4 (t, 3H); 4,3 (q, 2H); 7,4 (t, 2H); 7,5 (t, 1H); 8,0 (d, 2H).

E no espectro de RMN  $^{13}C$ , do mesmo composto, observam-se 7 (sete) sinais em:

$\delta$  ppm) = 14,4 ( $CH_3$ ); 60,8 ( $CH_2$ ); 128,4 (CH); 129,7 (CH); 130,9 (C); 132,8 (CH) e 166,3 (C).

Escreva a estrutura e o nome do composto C

**Obs:**

- Ao lado de cada sinal de RMN  $^1H$ , estão apresentadas, entre parêntesis, as letras referentes às multiplicidades desses sinais (d=duplete, t=triplete, q=quarteto) e o número de hidrogênios relacionados aos mesmos (1H, 2H ou 3H).
- As multiplicidades apresentadas para os sinais na região entre 7,0 e 8,0 ppm estão levando em conta apenas os acoplamentos "orto".

Valores aproximados de faixas de deslocamentos químicos de RMN  $^1H$  e  $^{13}C$



Hidrogênio/Carbono	$\delta_H$ (ppm)	$\delta_C$ (ppm)
<b>CH<sub>x</sub>-C</b>	0,8 - 1,6	5 - 40
<b>CH<sub>x</sub>-C=C</b>	1,6 - 2,3	10 - 30
<b>CH<sub>x</sub>C=O</b>	1,9 - 3,0	23 - 48
<b>CH<sub>x</sub>-O</b>	1,9 - 3,0	50 - 85
Alcenos	4,5 - 8,0	95 - 155
Aromáticos	4,5 - 8,0	95 - 155
<b>H-C=O</b>	9,0 -10,0	190 - 220
<b>COOH</b>	10,0 -12,0	160 - 185
C=O (cetonas)	-	190 - 220
C=O (ésteres)	-	160 -185
<b>CH<sub>x</sub>-Br</b>	3,0 - 4,5	20 - 40

**CH<sub>x</sub>** → x = 1, 2 ou 3

-----  
Constantes Fundamentais e Fatores de Conversão:

$h = 6,62 \times 10^{-34}$  J.s;  $NA = 6,02 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>;  
 $= 1,602 \times 10^{-19}$  J

$c = 3,00 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>; 1 eV