

Respostas aos recursos:

Questão 1:

Comentário geral do elaborador: Para qualquer uma das transformações apresentadas no problema, muitas outras opções de reagentes são possíveis. Apresentei no gabarito apenas o reagente efetivamente utilizado, uma vez que nem sempre um possível reagente efetivamente irá funcionar. Entretanto, para fins de correção, vou analisar as respostas em função das possíveis alternativas viáveis. Não faz sentido apresentar aqui todos os reagentes possíveis.

Item 1.1: Reagente 2: Pode ser usada outra forma de transformar o OH em bom grupo abandonador (mesilato, tosilato, triflato), seguido da reação com um sal de benzoato.

Resposta: Correto. Como mencionado no comentário geral acima, outras opções existem. Vou avaliar o que cada candidato escrever como resposta.

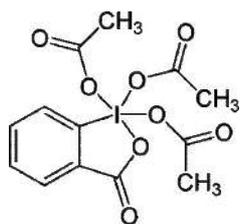
Item 1.1: Composto F: Estereoquímica não usual para Diels-Alder, pode gerar confusão.

Resposta: É uma questão difícil, concordo. Mas a resposta para a questão da estereoquímica é dada logo a seguir. Basta olhar a estrutura G.

Item 1.1: Reagente 2: (i)MsCl, Py; (ii)OH⁻, H₂O; (iii)BzCl, Py (Considerar esse procedimento como Reagente 2, visto que cumpre a inversão de centro esteriogênico seguido de proteção da hidroxila com Benzoila).

Resposta: Correto. Veja comentário geral acima.

Item 1.1: Reagente 3:



(Considerar Dess Martin Periodinano como reagente para 3, que não foi listado)

Resposta: Com certeza. Outros reagentes podem ainda aparecer e serão considerados, se forem viáveis.

Item 1.1: Intermediário F:

(Incluir centro esteriogênico, pedido no enunciado, nas respostas a partir do intermediário F). O composto F é formado como uma mistura de isômeros, sendo o composto principal isolado por cromatografia líquida de alto desempenho. Para este composto, represente apenas a fórmula do estereoisômero formado em maior quantidade.

Resposta: Não entendi o que se quer. O comentário não está claro. Para mim a questão está clara. Vários estereoisômeros podem ser formados. Nesse contexto, é solicitada a fórmula do isômero majoritário.

Item 1.1: Outra opção para o reagente 1 poderia ser o reagente de Luche ($\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$), ao invés dos apresentados.

Resposta: Correto.

Item 1.2: Outra opção para o reagente 6 seria utilizar uma hidrogenação com catalisador de platina (H_2 / Pt).

Resposta: Correto.

Item 1.2: Reagente 7: Ozonólise pode ser realizada para fazer essa transformação ($\text{O}_3, \text{Me}_2\text{S}$).

Resposta: Correto.

Item 1.2: Reagente 6: [Rh(norbornadieno)(DIPHOS-4)]BF₄, H₂, THF

Considerar o reagente acima, visto que ele cumpre o mesmo intuito do reagente proposto (H₂, Pd/C).

Resposta: É uma das muitas possibilidades. Será considerado, mas não faz muito sentido empregar um reagente desses nessa transformação simples. Ademais, acho pouco provável que algum aluno use esse reagente. Mas, como disse, qualquer reagente que fizer sentido, pelo menos na teoria, deve ser considerado.

Item 1.2: Reagente 7: O₃ - Ozonólise

Considerar o reagente acima, visto que o Pb(OAc)₂, CH₂Cl₂ atuaria como o Me₂S no mecanismo.

Resposta: Com certeza.

Item 1.8: Uso de LiAlH₄ não seria adequado. A redução da carbonila da cetona seria um problema importante nessas condições.

Resposta: Observação correta. Gabarito corrigido.

Item 1.9: Considerar nessa questão uma faixa, ao invés de uma opção só, visto que o ângulo diedro aproximadamente zero, na equação de Karplus resulta numa faixa de (8 ~ 13Hz)

Opções: 8,5Hz e 12Hz

Martin Karplus foi o primeiro a estudar a dependência da constante de acoplamento $^3J_{HH}$ pelo ângulo diedro α e desenvolveu uma equação (Equação 5.3) que se adequou bem aos dados experimentais apresentados no gráfico da Figura 5.7. A relação de Karplus tem a seguinte forma

$$^3J_{HH} = A + B \cos \alpha + C \cos 2\alpha$$

$$A = 7 \quad B = -1 \quad C = 5$$

Equação 5.3

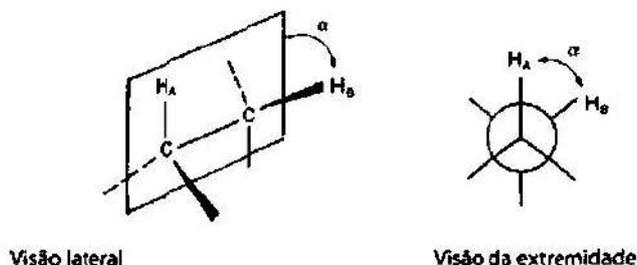


Figura 1 - Equação de Karplus, Donald L. Pavia - página 227

$J = 7 - 1 \cdot \cos(0) + 5 \cdot \cos(0) = 11\text{Hz}$, Recorte do Livro "Introdução à Espectroscopia" onde o valor da constante de acoplamento resulta em 11Hz, por exemplo.

Resposta: O valor de J mais comum nesse caso é em torno de 8 Hz, conforme a referência do Silverstein et al. Mas você tem razão quando aponta outra referência apresentando uma faixa. Isso ocorre em função da presença de grupos vizinhos aos hidrogênios sob análise, especialmente quando o grupo está em posição antiperiplanar em relação a um dos átomos de hidrogênio. No caso específico o valor exato do J é a resposta marcada no gabarito. Nesse caso, o valor de 12 Hz está errado. Caso na prova seja informado, no conjunto de dados fornecidos, o valor da faixa, entendo que o valor de 12 Hz poderá ser considerado.

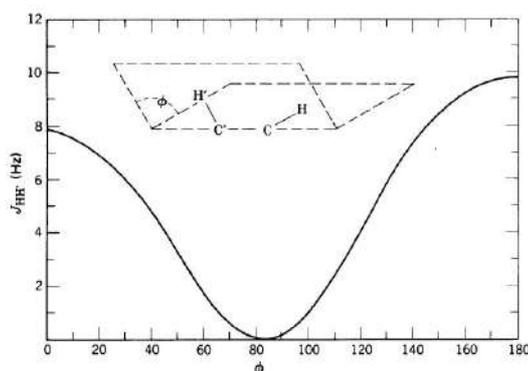


FIGURE 4.51. The vicinal Karplus correlation. Relationship between dihedral angle (ϕ) and coupling constant for vicinal protons.

Item 2.1.1: Na pergunta deste item somente pede o tipo da reação envolvida, não envolvendo nenhum aspecto estereoquímico, porém na resposta consta a estereoquímica da reação. Por isso deve-se considerar a resposta correta com pontuação máxima mesmo sem a estereoquímica.

Resposta: A estereoquímica está mostrada na questão. Se você se refere a dizer o movimento das orbitais fronteiras, supra- supra, considerarei correta, se não colocar.

Item 2.1.1: Considerar a resposta a seguir, visto que não foi especificado o “tipo” perguntado: Reação Pericíclica de Cicloadição [4+2] (Diels Alder)

Resposta: Procede. Será considerado: Reação Pericíclica de Cicloadição [4+2] (Diels Alder)

Item 2.1.1: Incluir mais um sinônimo: Diels-Alder.

Resposta: Procede. Incluir Diels-Alder.

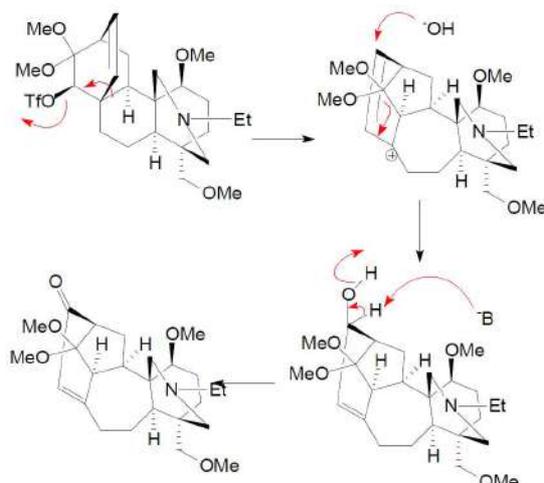
Item 2.1.1: Considerar a resposta a seguir, visto que não foi especificado o “tipo” a que se refere a pergunta, nem se era para incluir a classificação segundo simetria de orbitais: Reação Pericíclica de Cicloadição [4+2] (Diels Alder).

Resposta: Procede. Considerar reação pericíclica de cicloadição [4+2] (Diels-Alder).

Item 2.1.3: Na questão é pedido uma esquematização do mecanismo de reação, não sendo pedido o estado de transição de cada um dos produtos. Por isso deve-se considerar a resposta correta com pontuação máxima sem os estados de transição.

Resposta: Procede. Estado de transição dispensado.

Item 2.2: Considerar o mecanismo a seguir também como correto:



Resposta: Não procede. O mecanismo entra OH e sai Hidreto? Nas condições da reação, não tem como perder hidreto.

Item 2.3.3: Incluir: de-acetilação e ataque à carbonila.

Resposta: Não procede, seria até o oposto, desacetilação.

Item 3.4: Não descontar ponto caso o estudante inclua o mio-inositol (fornecido na questão) entre os isômeros.

Resposta: Se, na resposta desse item, o estudante desenhar a estrutura do mio-inositol, já fornecida na questão, ela não será considerada para efeito de pontuação, nem, tampouco, será aplicada qualquer penalidade. Ela será simplesmente ignorada.

Item 4.5: Na pergunta foi solicitado somente a síntese dos isômeros, sem mencionar a necessidade da fórmula estrutural para os intermediários da síntese. Por isso deve-se considerar como resposta correta com pontuação máxima a síntese sem a fórmula estrutural dos intermediários.

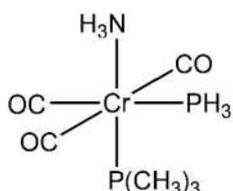
Resposta: A pergunta é sobre a síntese de isômeros cuja ordem de adição e a posição de adição são primordiais. A síntese sem a fórmula estrutural dos intermediários não é completa não permitindo avaliar o entendimento da questão. Portanto, a síntese sem fórmula estrutural

dos intermediários será considerada com pontuação parcial. Todo conceito correto na síntese será avaliado na correção.

Item 4.6: As estruturas de Lewis deveriam conter os elétrons não-ligantes dos átomos de cloro. É esperado que os alunos façam uso das estruturas de Lewis com rigor, então parte da pontuação deve ser atrelada a representação desses pares de elétrons.

Resposta: A banca concorda que o cloro possui 3 pares de elétrons não ligantes, mas que não são importantes para a determinação da geometria dessa molécula. A banca corrigirá conforme o gabarito enviado anteriormente. Os descontos em cada questão são de escolha exclusiva de cada corretor. Caso o aluno coloque os pares de elétrons, consideraremos a resposta correta também.

Item 4.8: São possíveis 4 isômeros de posição. Além dos representados no gabarito, é possível se desenhar um isômero com o $P(CH_3)_3$ trans ao NH_3 .



Resposta: Procede. Esse isômero também será considerado correto. E ainda mantém-se o critério “O aluno que escreve 2 isômeros corretos recebe a pontuação total. O aluno que afirma que existem 3(4) isômeros e mostra os 3(4) também recebe a pontuação total.”

Item 5.1: a degenerescência do nível 7 devia ser igual a 1, já que $n_1 = n_2 = 3$.

Resposta: Procede. A degenerescência do nível 7 foi alterada para 1.

Item 6.5: Para a resolução da questão, necessita-se do valor de $\Delta G(H_2)$. Esse valor não pode ser desprezado no cálculo de ΔG da reação, já seu valor é

diferente de 0 (somente o $\Delta H(\text{H}_2)$ é igual a 0). Sem esse valor, não é possível encontrar o ΔG da reação e o $K(298\text{K})$. Sendo assim, o item deve ser anulado.

Item 6.5: Nesse item ocorre um erro de definição no qual o $\Delta G^0_{\text{R}}(\text{H}_2)=0$, porém isso iria implicar que a entropia dele seria zero. Portanto, a questão deve ser anulada devido a falta de informações para calcular o $\Delta G^0_{\text{R}}(\text{H}_2)$.

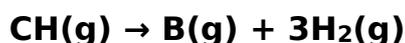
Resposta: Analisado os recursos apresentados no tocante a questão 6 item 5, vislumbro que os mesmos não merecem prosperar. Vejamos: As energias (entalpia ou energia livre de Gibbs), de modo geral, são grandezas relativas a um zero de energia. A escolha conveniente desse zero pode ser alcançada ajustando-se a zero os valores de energia para os elementos em sua forma mais estável a 1 bar de pressão e temperatura de interesse. Assim, por convenção, $\Delta_{\text{f}}H^{\circ}[\text{H}_2(\text{g})] = \Delta_{\text{f}}G^{\circ}[\text{H}_2(\text{g})] = 0$ a 298,15 K e pressão de 1 bar. Essa convenção é bastante difundida e pode ser encontrada em qualquer lugar, portanto, espera-se que o candidato já tivesse esse conhecimento. Adicionalmente, a terceira lei da termodinâmica nos fornece uma escala numérica para a entropia, permitindo assim que calculemos seus valores absolutos para as substâncias. Portanto, o fato do $\Delta_{\text{f}}H^{\circ}[\text{H}_2(\text{g})]$ e $\Delta_{\text{f}}G^{\circ}[\text{H}_2(\text{g})]$ serem iguais a zero não implica que a entropia (absoluta) dessa substância, nas mesmas condições de pressão e temperatura, seja zero e sim que a sua variação é $\Delta S^{\circ}[\text{H}_2(\text{g})]$ é 0, ou seja, a entropia é constante.

Item 7.4: Para o cálculo das duas constantes de velocidade nesse item necessita-se da equação do item anterior. Por isso deve-se considerar como resposta correta com pontuação máxima o cálculo das constantes de velocidade utilizando a equação encontrada no item anterior mesmo que ela estivesse errada e como consequência a energia de ativação encontrada para essas constantes.

Resposta: O item 7.4 não é dependente do item anterior, uma vez que não é necessário a equação obtida em 7.3 para resolvê-lo. O gabarito sugere que a equação torna a resposta mais rápida, mas cita que outros raciocínios serão considerados.

Mostramos:

Seja a reação abaixo, P_0 a pressão inicial e x o decréscimo da pressão P_0 devido a reação de $CH(g)$, temos:



Início:	P_0	0	0
Reage/Produz:	$-x$	$+x$	$+3x$
Final:	P_0-x	x	$3x$

Somamos esta última linha para obter a pressão total a qualquer tempo t : P_0+3x

Num tempo infinito, $CH(g)$ reage completamente e assim a pressão será: $4P_0$, pois $x = P_0$.

Em $450\text{ }^\circ\text{C}$, num tempo infinito $4P_0 = 30,06\text{ atm}$, e assim $P_0 = 7,52\text{ atm}$.

Após 13 minutos: $20,33\text{ atm} = P_0 + 3x$, e então: $x = 4,27\text{ atm}$, portanto neste tempo, $P_{CH(g)} = P_0 - x = 7,52 - 4,27 = 3,25\text{ atm}$.

Usando a conhecida equação para primeira ordem relativa à decomposição do $CH(g)$:

$$P_{CH(g)} = P_0 \cdot e^{-kt}$$

Substituindo:

$$3,25\text{ atm} = 7,52\text{ atm} \cdot e^{-k \cdot 13\text{ min}}$$

Resolvendo temos que $k = 0,06453\text{ min}^{-1}$, o que difere do resultado do gabarito oficial apenas devido a pequenas aproximações.

Repete-se os cálculos para a outra temperatura de $475\text{ }^\circ\text{C}$ e utiliza-se a equação de Arrhenius para calcular a energia de ativação.

Por fim, mostrou-se que a equação do item 7.3 era útil, porém não estritamente necessária. No entanto, vale ressaltar da equação “errada” usada de forma “correta” pode gerar alguma pontuação, mas não pontuação completa como sugerido no recurso.

Item 8.1: Conceder pontuação integral ao aluno que respondeu com a lei de Beer.

Resposta: Deferido. Será concedido pontuação integral ao aluno que utilizou a lei de Beer na resolução do item, conforme já consta no gabarito. Além disso, a unidade de H e o valor de G foram corrigidos.

Item 8.6: Na resolução do item ocorre um erro nas unidades do ΔH^0 , já que por ser no S.I sua unidade deveria se J/mol e não kJ/mol, ocorrendo um erro então na resolução.

Item 8.6: O valor encontrado para o ΔH deve ser $10,8 \text{ J mol}^{-1}$, e ,não, $10,8 \text{ kJmol}^{-1}$, que é apresentado pela resolução da chave de respostas. Uma vez que a equação da reta do gráfico é dada por $\ln(K) = (\Delta S/R) - (\Delta H/R) \times (1/T)$, os coeficientes lineares e angulares, o intercepto e a inclinação da curva, respectivamente, são valores plotados em obediência ao Sistema Internacional de Unidades (SI). Portanto, ao realizar os cálculos, ambos os valores de ΔH e ΔS devem apresentar como unidade J mol^{-1} e $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivamente. Por conseguinte, é impossível prever que a inclinação da curva apresenta o valor de ΔH em kJ ,e ,não, em J, tendo em vista que não houve nenhuma indicação anterior, dada na própria questão, para que fosse possível afirmar essa unidade de kilojoule e, não, o Joule, que é o convencional do SI.

Item 8.6: A ordem de grandeza do ΔH e o valor do ΔG estão incorretos. A equação fornecida para o gráfico é:

$$y = 1,299x - 4,691$$

A reta é a linearização da equação de Van't Hoff, então y é $\ln K$ e x é $1/T$.

Portanto:
$$-\frac{\Delta H^0}{R} = 1,299K; \frac{\Delta S^0}{R} = -4,691;$$

$$\Delta H^0 = -1,299K \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -10,8 \text{ J/mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= -4,691 \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -39 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

O ΔG pode ser obtido de duas maneiras:

i) Pela substituição direta do ΔH e ΔS calculado:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -10,8 \text{ J/mol} - 298,15\text{K} \times (-39) \text{ J/molK} = 11617 \text{ J/mol}$$

$$= 11,617 \text{ kJ/mol}$$

ii) Pelo cálculo de $\ln K$ a partir da equação da reta:

$$\ln K = \frac{1,299}{298,15} - 4,691 = -4,69$$

Substituindo na expressão do ΔG :

$$\Delta G = -RT \ln K = -8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298,15\text{K} \times (-4,69) = 11,626 \text{ kJ/mol}$$

Item 8.6: Além do gráfico dado não ter os seus eixos especificados, os valores da regressão estão errados, visto que, para encontrar a resposta do gabarito, haveria de se considerar a unidade de “a” sendo Joule, e a unidade de “b” sendo Kilo Joule, o que é impossível. Dessa forma, o item deve ser anulado.

Item 8.6: Pede-se que aceite a resposta de quem entendeu os pontos da equação $y=1.299x-4.691$ como sendo vírgulas, e de quem entendeu como sendo o ponto que divide os milhares. Pois o R^2 é representado com vírgula (como é mais comum no Brasil), mas todos os outros valores do problema foram representados como a vírgula sendo um ponto (como ocorre fora do Brasil), e isso abriu margens para os alunos usarem os valores da equação das duas formas. O valor do ΔG está com o sinal trocado no gabarito.

Resposta: Deferido. A unidade de ΔH foi corrigida para J mol^{-1} .

Resposta: Deferido. Será aceito a resposta de quem entendeu os pontos da equação como sendo vírgulas, e de quem entendeu como sendo ponto o que divide os milhares. Em relação ao ΔG , o sinal foi corrigido.

Resposta: Indeferido. Apesar dos eixos não estarem especificados no gráfico, a linearização da equação $\Delta G^0 = RT \ln K$ mostra que o eixo y se refere a “ $\ln K$ ” e o eixo x a “ $1/T$ ”. Como a interpretação dos valores de regressão pode ser diferente para quem entendeu os pontos como

virgulas e de quem entendeu como sendo ponto o que divide os milhares, as duas repostas serão consideradas como corretas na correção da questão.