



Instruções Gerais



- Use apenas a caneta para escrever. Sua calculadora deve ser não programável.
- Este caderno de exame teórico contém 65 páginas, sem incluir as instruções gerais.
- Este exame possui **9 problemas**.
- Você tem **5 horas** para resolver o exame.
- **Inicie** apenas quando o comando de iniciar (**START**) for dado.
- Todos os resultados devem ser escritos nos quadros apropriados, à caneta, nas áreas designadas nas **folhas de resposta**. Use o verso das folhas de exame se você precisar de papel para rascunho. Lembre-se que respostas escritas fora das caixas de resposta não serão pontuadas.
- Escreva os cálculos relevantes nos quadros apropriados, quando necessário. A pontuação total só é dada para respostas corretas quando seu trabalho é mostrado.
- O aplicador anunciará um aviso de **30 minutos** antes do comando de parar (Stop).
- Você **deve parar** de escrever quando o comando **STOP** for dado. Continuar escrevendo vai levar à anulação do seu exame.
- A versão oficial desse exame em inglês está disponível sob demanda para esclarecimentos.

- Você não está autorizado a sair de seu local de exame sem permissão. Se precisar de alguma assistência (calculadora quebrada, banheiro, etc), levante a mão e espere até que um aplicador chegue.

BOA SORTE!



Problemas e Informações sobre Pontuação

Problema n°	Título	Pontuação Total	% da Pontuação Total
1	Duas Belezas da Turquia: o gato Van Turco e o gato Angorá	24	8
2	Um conto de um Intermediário de Reação	77	10
3	(±)-Coerulescine	51	8
4	Simetria Importa!	66	10
5	Cônia, Cenoura, Beta-caroteno, Vitamina A, Sistema Imunológico, Visão	100	14
6	Termodinâmica através de uma jornada Interestelar	80	12
7	Ftalocianinas	85	12
8	Compostos de Boro e Armazenamento de Hidrogênio	58	14
9	Quantificação de íons de Metais Pesados	100	12
	TOTAL	641	100

Theory IChO 2020



G0-3

Português - BR (Brazil)

Autores

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Editor

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Constantes Físicas e Equações

Constante de Avogadro	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,3807 \times 10^{23} \text{JK}^{-1}$
Constante Universal dos Gases	$R = 8,3145 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{atm LK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Velocidade da luz	$c = 2,9979 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{Js}$
Constante de Faraday	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{C mol}^{-1}$
Massa do elétron	$m_e = 9,1093 \times 10^{-31} \text{kg}$
Pressão Padrão	$P = 1 \text{bar} = 10^5 \text{Pa}$
Pressão Atmosférica	$P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{Pa} = 760 \text{mmHg} = 760 \text{torr}$
Zero da escala Celsius	$273,15 \text{K}$
1 picômetro (pm)	$10^{-12} \text{m}; 1 \text{Å} = 10^{-10} \text{m}$
1 nanômetro (nm)	10^{-9}m
	$1 \text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{J}$
	$1 \text{cal} = 4,184 \text{J}$
Unidade de Massa Atômica (amu)	$1 \text{amu} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{kg}$
Carga de um elétron	$1,6021 \times 10^{-19} \text{C}$
Equação dos Gases Ideais	$PV = nRT$



Constantes Físicas e Equações

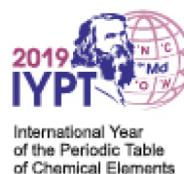
Entalpia	$H = U + PV$
Energia Livre de Gibbs	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Variação da Entropia	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, em que q_{rev} é o calor trocado em um processo reversível
Variação da Entropia	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (para a expansão isotérmica de um gás ideal)
Equação de Nernst	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidação}}{C_{redução}}$
Energia de um fóton	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Leis de velocidade integradas	
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	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Equação para curva de calibração linear	$y = mx + n$
Equação de Lambert-Beer	$A = \epsilon lc$

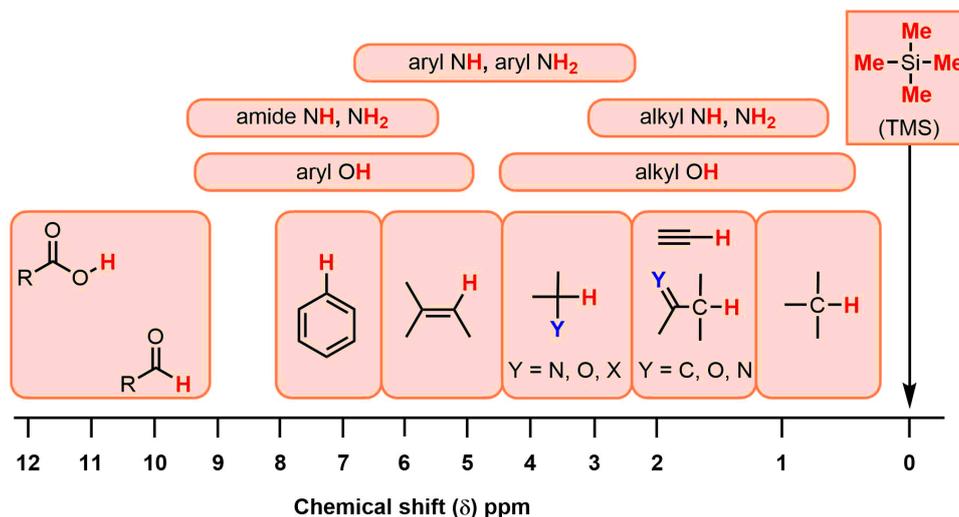


Tabela Periódica dos Elementos

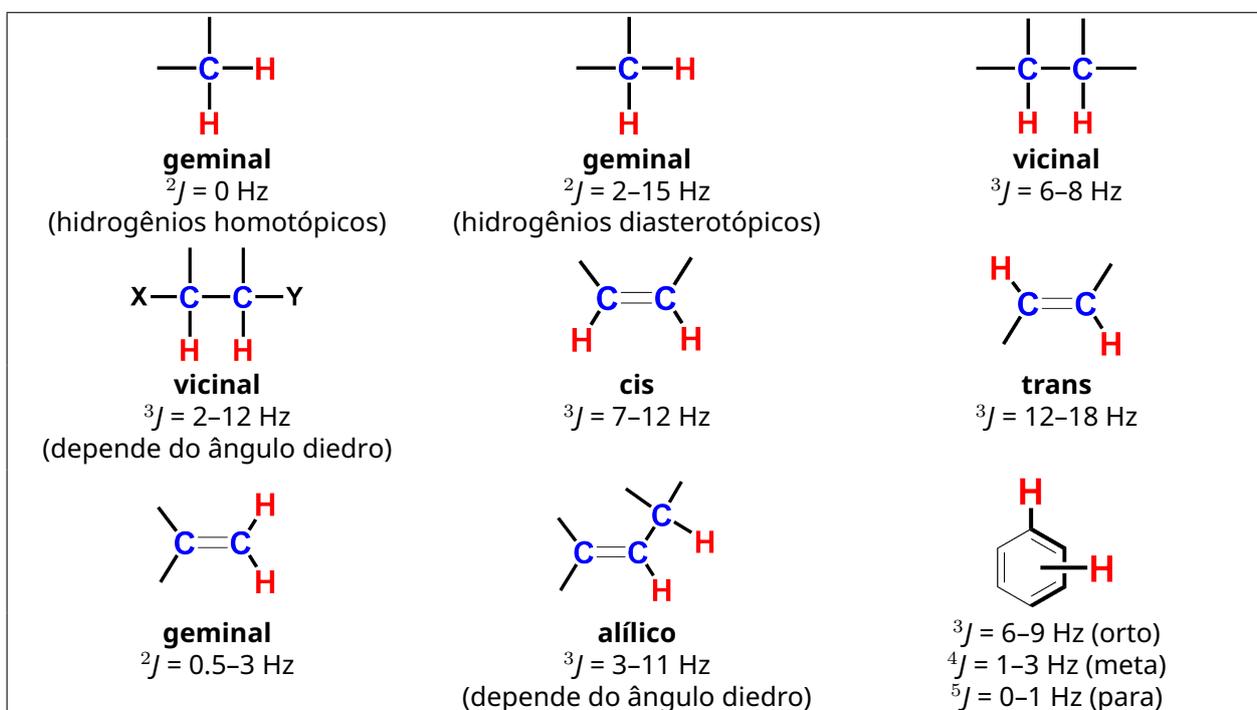
1																	18
1 H 1.008	2	atomic number Symbol atomic weight										13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Deslocamento Químico de RMN de ^1H 

Constantes de acoplamento típicas



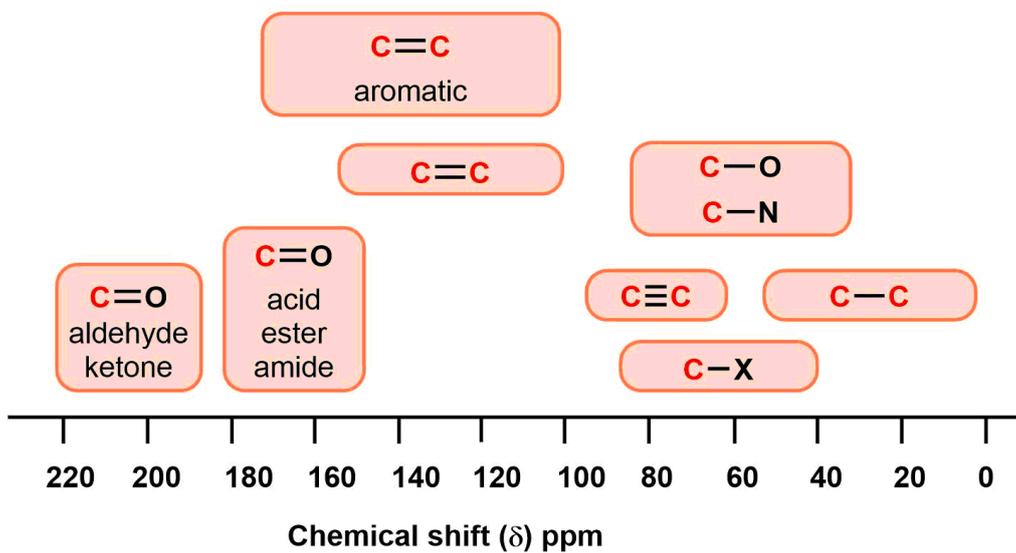
Deslocamento Químico de RMN de ^{13}C 



Tabela de Frequência de Absorção no Infravermelho

Grupo Funcional	Tipo de Vibração	Região da Frequência de absorção (cm^{-1})	Intensidade
Álcoois			
O-H	(estiramento, com ligação de hidrogênio)	3600-3200	forte, larga
	(estiramento, livre)	3700-3500	forte, fina
C-O	(estiramento)	1150-1050	forte
Alcanos			
C-H	estiramento	3000-2850	forte
	dobramento	1480-1350	variável
Alcenos			
=C-H	estiramento	3100-3010	média
	dobramento	1000-675	forte
C=C	estiramento	1680-1620	variável
Haleto de alquila			
C-F	estiramento	1400-1000	forte
C-Cl	estiramento	800-600	forte
C-Br	estiramento	600-500	forte
C-I	estiramento	500	forte
Alcinos			
C-H	estiramento	3300	forte, fino
$\text{C}\equiv\text{C}$	estiramento	2260-2100	variável, ausente em alcinos simétricos



Tabela de Frequência de Absorção no Infravermelho

Aminas			
N-H	estiramento	3500-3300	média (aminas primárias possuem duas bandas; aminas secundárias possuem uma banda, normalmente muito fraca)
C-N	estiramento	1360-1080	média-fraca
N-H	dobramento	1600	média
Aromáticos			
C-H	estiramento	3100-3000	média
C=C	estiramento	1600-1400	média-fraca, múltiplas bandas
Carbonílicos			
C=O	estiramento	1820-1670	forte
Ácidos			
C=O	estiramento	1725-1700	forte
O-H	estiramento	3300-2500	forte, muito larga
C-O	estiramento	1320-1210	forte
Aldeídos			
C=O	estiramento	1740-1720	forte
C-H	estiramento	2850-2820 & 2750-2720	média, dois picos
Amidas			
C=O	estiramento	1690-1640	forte
N-H	estiramento	3500-3100	não substituídas têm duas bandas
	dobramento	1640-1550	

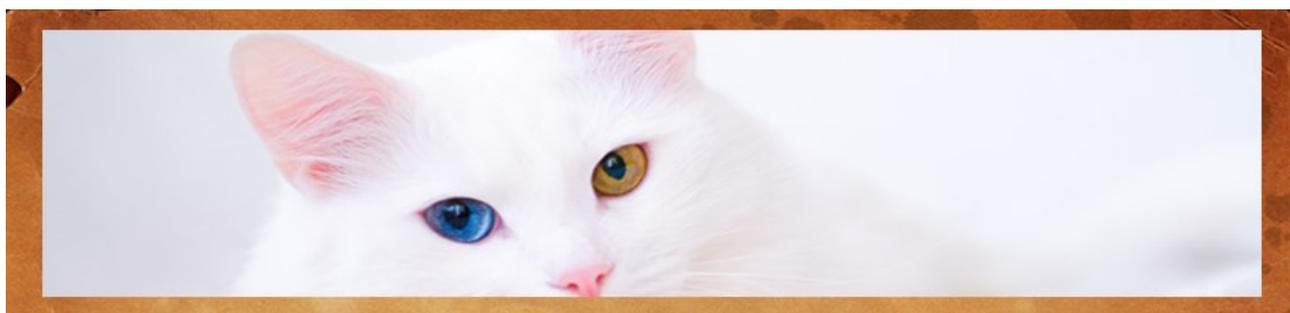


Tabela de Frequência de Absorção no Infravermelho

Anidridos			
C=O	estiramento	1830-1800 & 1775-1740	duas bandas
Ésteres			
C=O	estiramento	1750-1735	forte
C-O	estiramento	1300-1000	duas bandas ou mais
Cetonas			
acíclicas	estiramento	1725-1705	forte
cíclicas	estiramento	anel de 3 membros - 1850	forte
	estiramento	anel de 4 membros - 1780	forte
	estiramento	anel de 5 membros - 1745	forte
	estiramento	anel de 6 membros - 1715	forte
	estiramento	anel de 8 membros - 1705	forte
α, β -insaturadas	estiramento	1685-1665	forte
conjugação desloca a absorção para menores números de onda			
ketonas arílicas	estiramento	1700-1680	forte
Éteres			
C-O	estiramento	1300-1000 (1150-1070)	forte
Nitrilas			
C \equiv N	estiramento	2260-2210	média
Nitro			
N-O	estiramento	1560-1515 & 1385-1345	forte, duas bandas



Duas belezas da Turquia: o gato Van da Turquia e o gato Angorá



O mais bonito dos gatos, o gato Van da Turquia é uma raça pura que vive apenas na bacia do lago Van. Outra raça endêmica de gatos é o gato de Ancara. Eles são chamados de gato Angorá. A característica mais importante desses gatos são seus olhos, cada um de uma cor diferente.

Van cat

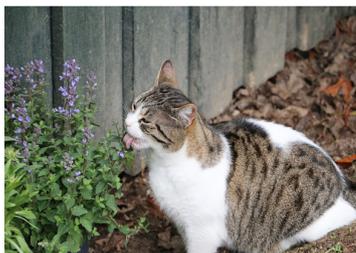


Ankara cat

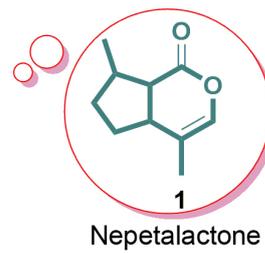
*Nepeta cataria* (catnip)

Semelhante aos humanos, os gatos podem algumas vezes ficar estressados ou raivosos. Assim como as pessoas ficam alegres através da ação da melatonina, o estresse dos gatos pode ser reduzido e eles podem se tornar felizes graças a um produto natural. Nepetalactona é um composto orgânico isolado da planta erva dos gatos (*Nepeta cataria*), que age como um atrativo para os gatos. A Nepetalactona é um composto monoterpênóide bicíclico com dez carbonos, derivado do isopreno com dois anéis fundidos: um ciclopentano e uma lactona.

Cat eating catnip in the garden

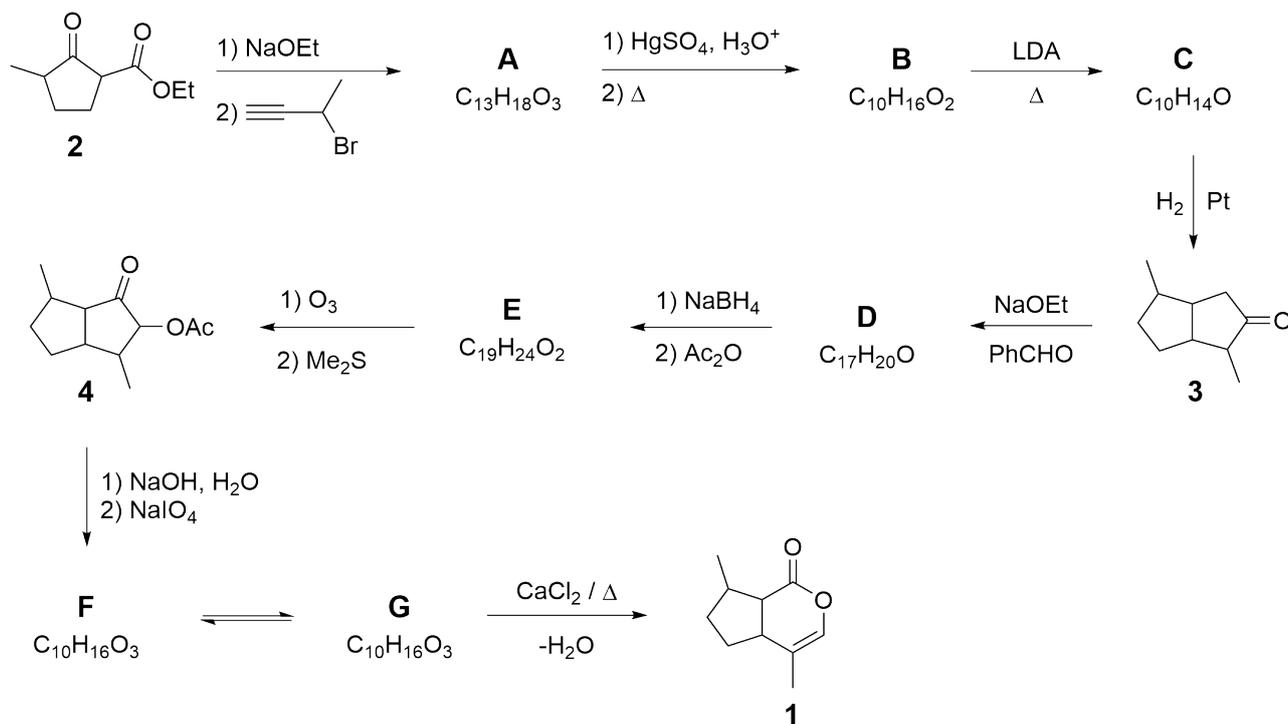


Cat's dream





Síntese total da Nepetalactona



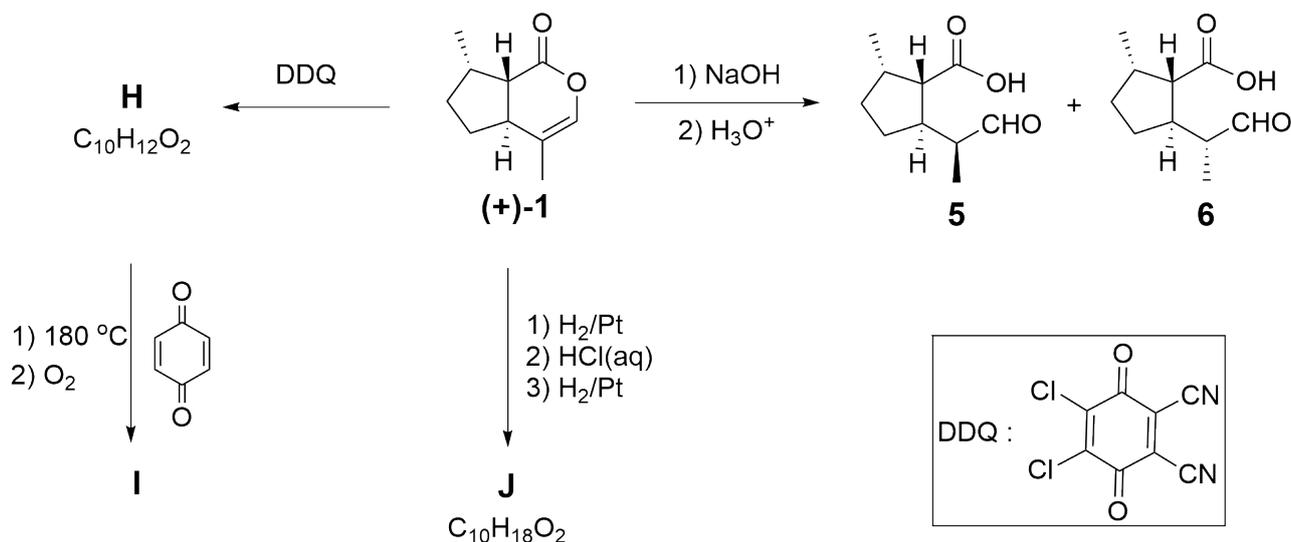
1.1 O esquema acima descreve a síntese total de nepetalactona. **Desenhe** as estruturas de **A-G**, sem os detalhes estereoquímicos. 14.0pt

Dicas:

- O composto **A** tem uma banda forte e estreita em 3300 cm^{-1} no espectro infravermelho.
- **A**, **B**, e **F** são monocíclicos, enquanto **C**, **D**, **E** e **G** são compostos bicíclicos.
- **F** tem um dubleto em 9,8 ppm no espectro RMN de 1H .



Reações da Nepetalactona



O esquema acima inclui algumas reações de um dos isômeros enantiopuros da nepetalactona **1**. Três dos produtos de reação (**5**, **6** e **J**) são utilizados como repelentes de insetos na indústria.

1.2 Para a relação entre **5** e **6**, qual das alternativas a seguir é/são verdadeiras? **4.0pt**
Marque nas caixas próximas à(s) resposta(s) correta(s) na sua folha de respostas.

A reação de **1** com DDQ produz um composto altamente conjugado **H**. Além disso, a reação térmica do composto **H** com a p-quinona produz **I** com massa molar de 226,28 g/mol.

1.3 Desenhe as estruturas de **H**, **I** e **J** indicando a estereoquímica. **6.0pt**

Dicas:

- Durante a formação de **I**, ocorrem reações sequenciais pericíclicas e uma reação de oxidação (devido à presença de O_2) e um gás bastante conhecido se forma durante a reação.
- **J** possui uma banda forte e muito larga entre 3300 e 2500 cm^{-1} no espectro de infravermelho.



Duas belezas da Turquia: o gato Van da Turquia e o gato Angorá

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



1.2 (4.0 pt)

- Enantiômeros
- Diastereoisômeros
- Idênticos
- Estereoisômeros

1.3 (6.0 pt)

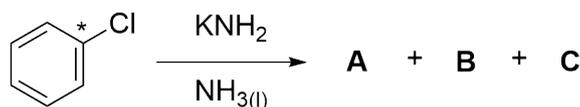
H	I
J	



Um conto de um Intermediário de Reação

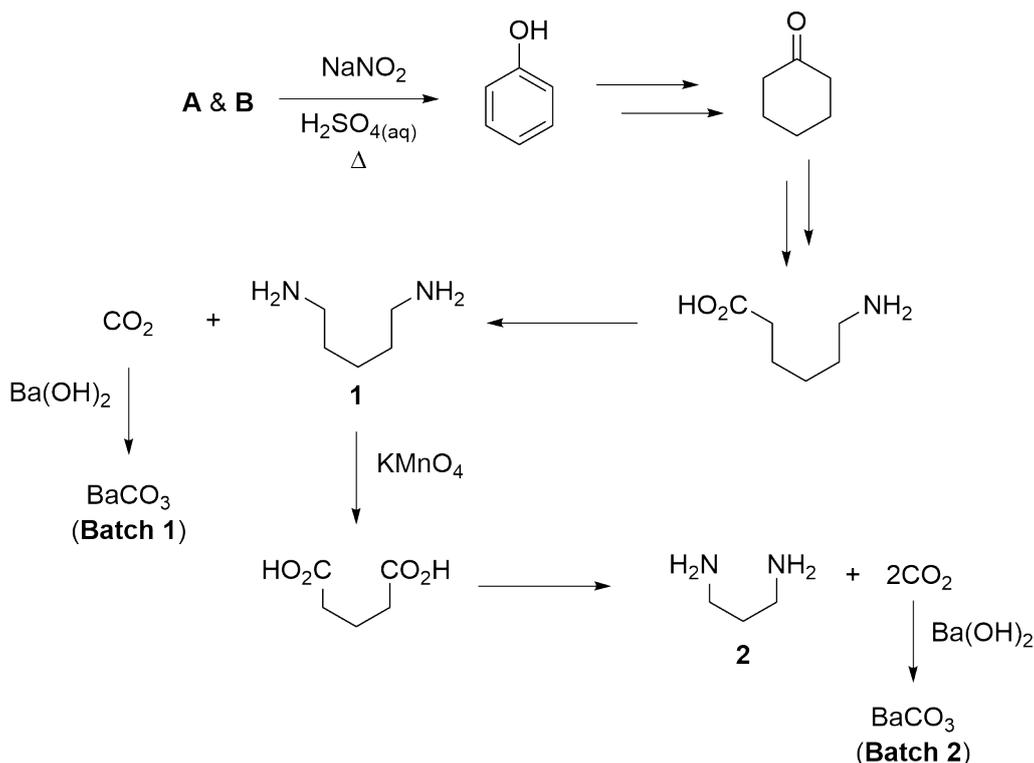
As arinas constituem uma classe especial de intermediários de reação. A primeira evidência experimental para a estrutura de uma arina (benzina) foi demonstrada em 1953 através dos elegantes experimentos de marcação por John D. Roberts e colaboradores.

Em um típico experimento, clorobenzeno, cujo carbono na posição 1 foi marcado com ^{14}C radioativo, reagiu com KNH_2 em NH_3 líquida para formar quantidades iguais dos isômeros isotópicos **A** e **B** juntamente com o sal inorgânico **C**. Esta reação ocorre por meio da formação de uma arina intermediária **D**.



2.1 **Desenhe** as estruturas de **A**, **B** e **D**, e forneça a fórmula de **C**. Indique a(s) posição(ões) do(s) carbono(s) marcado ^{14}C com um asterisco (*) quando aplicável. 7.0pt

A análise do(s) produto(s) marcados com ^{14}C foi realizada via experimentos de degradação (os carbonos marcados com ^{14}C não são mostrados nas estruturas). A radioatividade dos intermediários e dos produtos finais foi examinada.





2.5 **Determine** a estrutura do composto **L**.

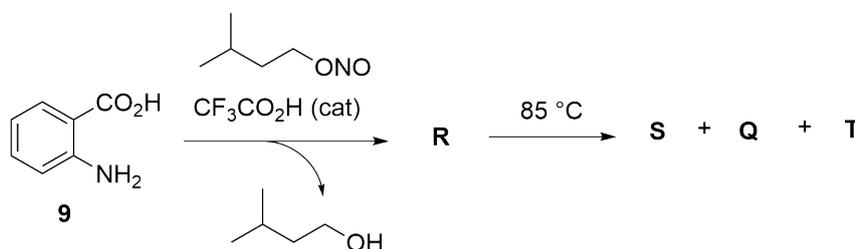
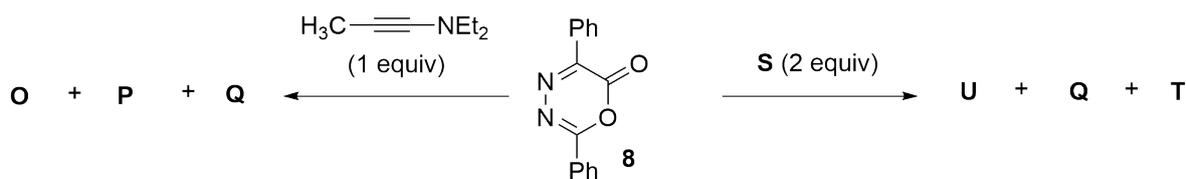
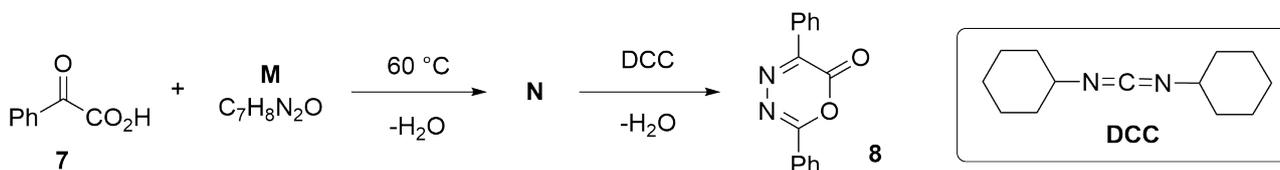
5.0pt

2.6 Na reação mostrada na tarefa **2.5**, qual(uais) afirmação(ões) na folha de respostas descreve(m) a(s) função(ões) do CsF? 4.0pt

- Os valores de pK_a do HF e do β -ceto-éster **6** em dimetilsulfóxido (DMSO) são em torno de 15 e 14, respectivamente.

O derivado diazopirona **8** mostrou-se útil como reagente para a construção de uma variedade de redes cíclicas. Sua preparação a partir do ácido fenilgloxílico (**7**) e seu uso em duas diferentes reações é descrito a seguir.

- Q** e **T** são gases nas condições ambientes.
- O** e **P** são isômeros constitucionais.
- Q** não apresenta nenhum sinal no espectro de infravermelho.
- O aquecimento de 1 mol de **R** a 85 °C gera 1 mol do reagente intermediário **S**.
- A reação do composto **8** com dois equivalentes de **S** forma os compostos **U**, **Q** e **T**.

**Nota:**

equiv= equivalente

cat= catalisador

2.7 **Determine** as estruturas dos compostos **M-U**.

28.0pt

**Um conto de um Intermediário de Reação****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

Considerando apenas A :	Considerando apenas B :
<input type="checkbox"/> Composto 1	<input type="checkbox"/> Composto 1
<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (Batch 1)	<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (Batch 1)
<input type="checkbox"/> Composto 2	<input type="checkbox"/> Composto 2
<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (Batch 2)	<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (Batch 2)



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- F^- hidrolisa o grupo trifluorometanosulfonato (O_3SCF_3) do composto **5**.
- F^- ataca o grupo $-\text{SiMe}_3$ do composto **5**.
- F^- como base para deprotonar o composto **6**.
- F^- atua como nucleófilo e ataca o grupo éster do composto **6**.



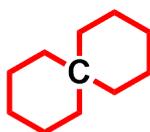
2.7 (28.0 pt)

M	N
O e P	Q
R	S
T	U



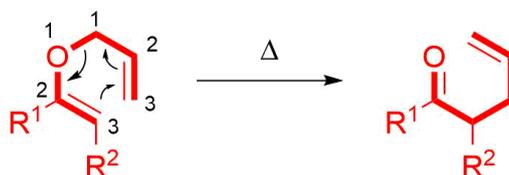
(±)-Coerulescine

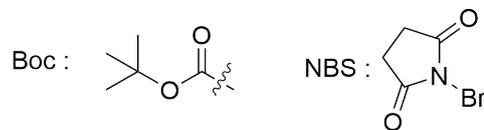
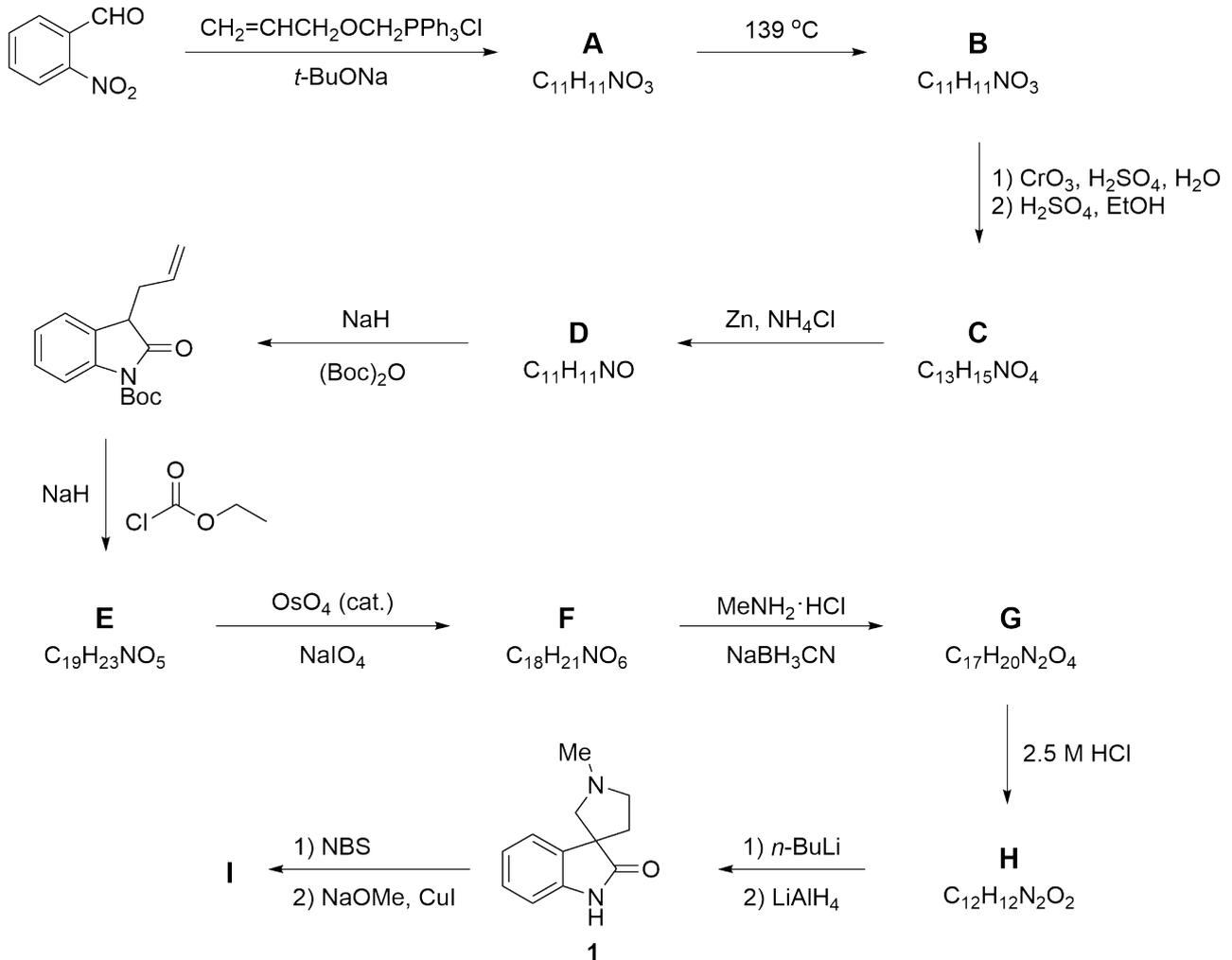
Um composto *spiro* é tipicamente um composto orgânico contendo anéis ligados por um átomo comum (spiro-átomo) como o átomo de carbono em negrito na figura abaixo. O sistema spiro[pirrolidina-3,3'-oxindol] é um esqueleto orgânico incorporado em diversos alcaloides citostáticos e outros compostos artificiais. Coerulescina (**1**) e horsfilina são os membros protótipos mais simples desta subfamília que demonstram atividade biológica diversa e podem ser sintetizados pela rota mostrada abaixo.



O rearranjo de Claisen, que é um rearranjo sigmatrópico-[3,3], é uma poderosa reação envolvendo formação de ligações carbono-carbono, na qual um éter alil vinil é convertido termicamente em um composto carbonílico insaturado, como mostrado no Esquema abaixo. Quando o composto **A** é aquecido, ele sofre o rearranjo de Claisen para formar o composto carbonílico **B**.

Para esta tarefa, as suas respostas podem ser dadas sem indicação estereoquímica.







- 3.1 **Desenhe** as estruturas dos compostos **A** e **B**. 8.0pt
- **A** é uma mistura inseparável de isômeros *cis/trans*.
 - **B** tem uma absorção no espectro de infravermelho em 1726 cm^{-1} .

- 3.2 **Desenhe** as estruturas dos compostos **C**, **D**, **E**, e **F**. 16.0pt
- **D-F** têm uma estrutura bicíclica.

- 3.3 **Escolha** a ordem correta das etapas para a transformação de **F** em **G**. 4.0pt

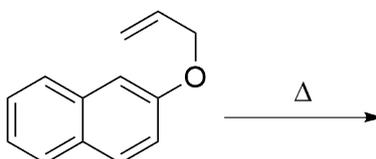
- 3.4 **Desenhe** as estruturas dos compostos **G** e **H** (ambos compostos *spiro*). 8.0pt

- 3.5 **Desenhe** a estrutura do intermediário produzido pelo tratamento com *n*-BuLi no passo **H** → **coerulescine (1)**. 5.0pt

Coerulescine (1), quando tratada com *N*-bromosuccinimida (NBS), produz o derivado bromado, que sob aquecimento com metóxido de sódio na presença de iodeto cuproso forma **horsfilina (I)** com um rendimento de 60%.

- 3.6 **Escolha** a estrutura correta para o composto **I** consistente com os seguintes dados de RMN de ^1H : δ 7,05 (d, $J = 1,4\text{ Hz}$, 1H), 6,78 (d, $J = 8,0\text{ Hz}$, 1H), 6,72 (dd, $J = 8,0, 1,4\text{ Hz}$, 1H) ppm. 5.0pt

- 3.7 Quando o alil éter do 2-naftol é aquecido, um rearranjo sigmatrópico é provocado. **Escreva** a estrutura do produto majoritário isolado a partir desta reação. 5.0pt





(±)-Coerulescine

3.1 (8.0 pt)

A	B
----------	----------

3.2 (16.0 pt)

C	D
E	F



3.3 (4.0 pt)

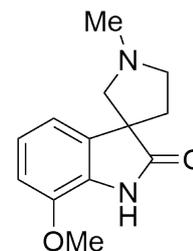
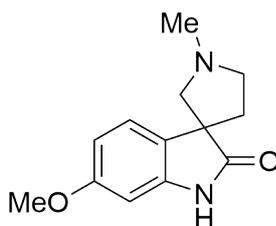
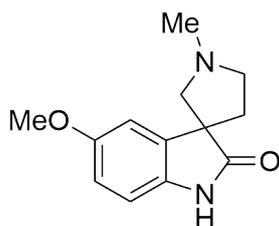
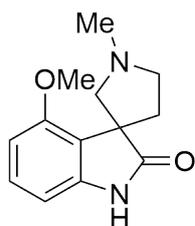
- Formação de imina, depois redução, depois amidação
- Amidação, depois formação de imina, depois redução
- Redução, depois amidação, depois formação de imina

3.4 (8.0 pt)

G

H

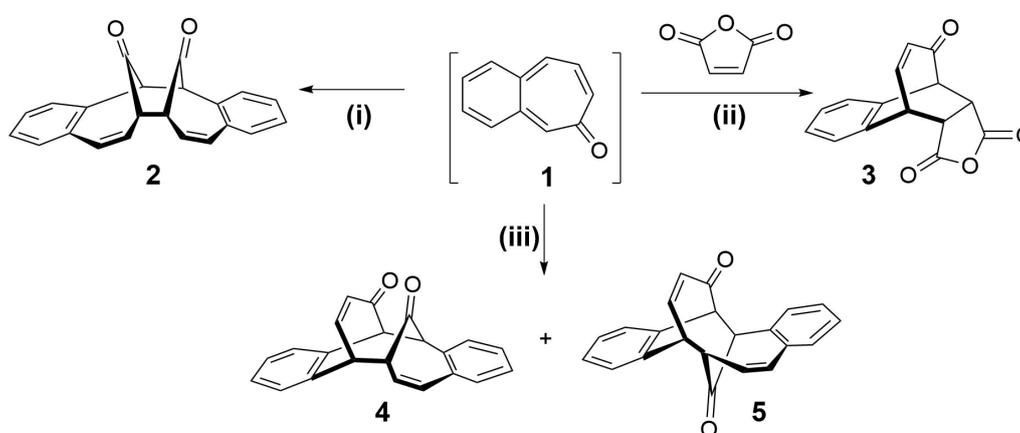
3.5 (5.0 pt)

**3.6** (5.0 pt)**3.7** (5.0 pt)



Simetria importa!

Existem inúmeras reações na química orgânica, que ocorrem via estados de transição cíclico e são classificadas como reações pericíclicas. As regras de Woodward – Hoffmann, desenvolvidas por Robert B. Woodward e Roald Hoffmann, são usadas para racionalizar aspectos estereoquímicos e a energia de ativação de reações pericíclicas.



Regras de Woodward–Hoffmann				
Número de elétrons	Reações eletrocíclicas		Cicloadições	
	Térmica (Δ)	Fotoquímica ($h\nu$)	Térmica (Δ)	Fotoquímica ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Conrotatória (con)	Disrotatória (dis)	Desfavorável	Favorável
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotatória (dis)	Conrotatória (con)	Favorável	Desfavorável

4.1 Preencha a tabela para as reações (i)-(iii) ou produtos 2-5

12.0pt

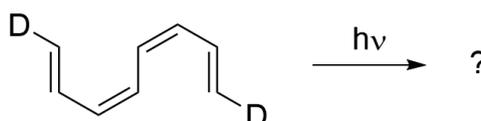
Existem três possíveis isômeros de benzotropona. Embora dois dos isômeros da benzotropona tenham sido isolados, o 3,4-benzotropona (1) não foi isolado. Sua instabilidade é atribuída à estrutura o-quinoidal de 1 porque não possui um sistema de sexteto de elétrons no anel benzeno.

4.2 Desenhe as estruturas dos isômeros estáveis da benzotropona **A** (que apresenta 6 sinais em seu espectro de RMN de ^{13}C) e **B** (que apresenta 11 sinais em seu espectro de RMN de ^{13}C).

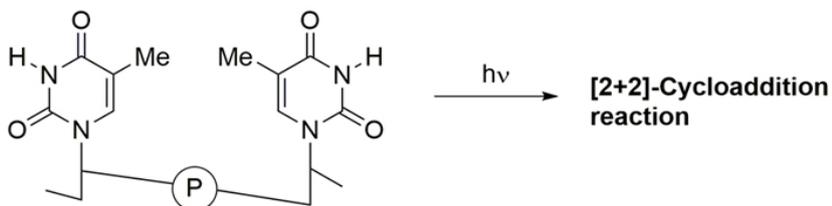
6.0pt



- 4.3 Quando o tetraeno abaixo, reage sob condições fotoquímicas, o(s) produto(s) permitidos por simetria, para três tamanhos diferentes de anel, podem se formar de acordo com as Regras de Woodward-Hoffmann. **Marque** a resposta correta em cada linha. 6.0pt



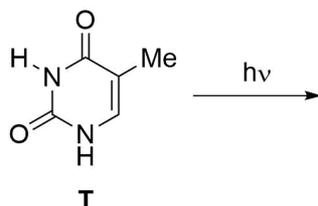
Prof. Dr. Aziz Sancar



O Prêmio Nobel de Química de 2015 foi concedido, em conjunto, ao cientista turco Aziz Sancar, ao cientista sueco Tomas Lindahl e ao cientista americano Paul Modrich por seus "estudos mecanísticos de reparo do DNA".

Bases pirimídicas encontradas no DNA podem sofrer uma **reação de cicloadição fotoquímica [2 + 2]** (ver figura acima) com a luz UV que atinge a pele de uma pessoa, causando danos ao DNA, o que pode levar ao câncer de pele. A pesquisa do professor Aziz Sancar concentrou-se no mecanismo de reparo do DNA para esse tipo de dano.

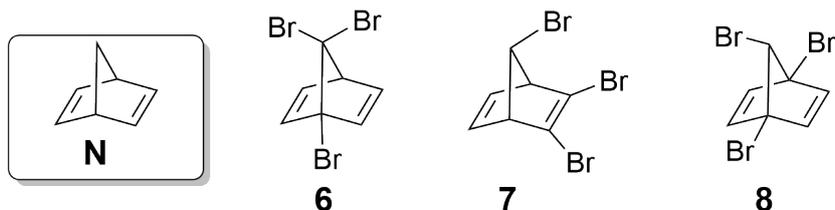
A timina (**T**) é uma das nucleobases que pode sofrer uma reação fotoquímica com a luz UV. Vamos supor que temos uma solução de timina livre que foi submetida à irradiação UV



- 4.4 Considerando a estereoquímica, **desenhe** as estruturas de **todos os produtos possíveis** desta reação entre duas moléculas livres de timina (**T**). **Circule** o(s) composto(s) que é(são) quiral(is). Desenhar apenas um enantiômero de um par enantiomérico é suficiente. Por favor, note que somente ligações C=C participam dessa reação. 16.0pt



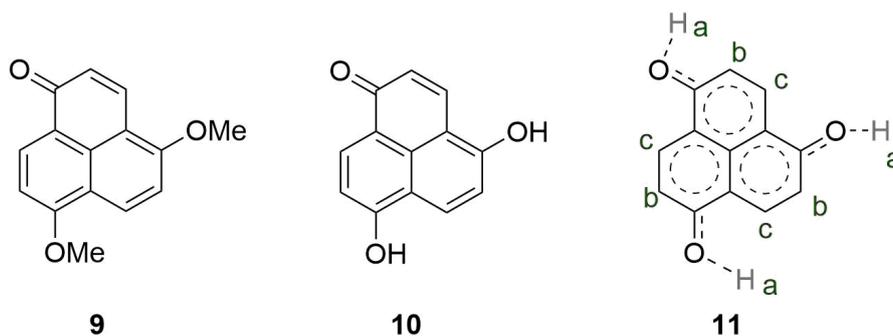
Uma ampla gama de derivados halogenados de norbornadieno (**N**) é conhecida na literatura. Tribromonorbornadieno ($C_7H_5Br_3$) possui seis isômeros aquirais (meso). Três desses isômeros (**6**, **7** e **8**) são dados abaixo.



4.5 Quantos sinais você espera encontrar nos espectros de RMN de ^{13}C dos isômeros **6**, **7** e **8**? **Responda** nas respectivas caixas. 9.0pt

4.6 Ademais das estruturas **6** a **8** dadas nas caixas, **desenhe** as estruturas (**C**, **D** e **E**), dos outros três isômeros aquirais (meso) do tribromonorbornadieno ($C_7H_5Br_3$). 9.0pt

O espectro de RMN do éter **9** é complexo. Os dois grupos MeO- são diferentes, assim como todos os átomos de hidrogênio nos anéis. No entanto, o difenol **10** tem um espectro de RMN muito simples e existem apenas três tipos de prótons (marcados como a, b e c). Uma estrutura média que representa razoavelmente todas as estruturas de ressonância e sua simetria é mostrada em **11**.

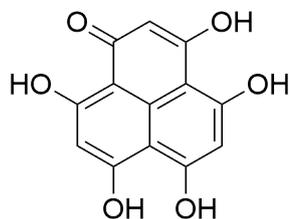


4.7 Quantos sinais você espera nos espectros de RMN de ^{13}C e de 1H dos compostos **12** e **13**? 8.0pt

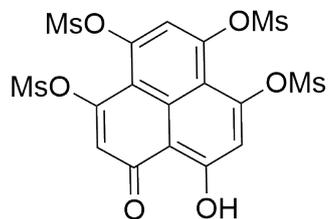


Q4-4

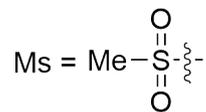
Português - BR (Brazil)



12



13



**Simetria importa!****4.1** (12.0 pt)

Reação	Produto	[? + ?] cicloadição	Δ ou $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)**A****B**

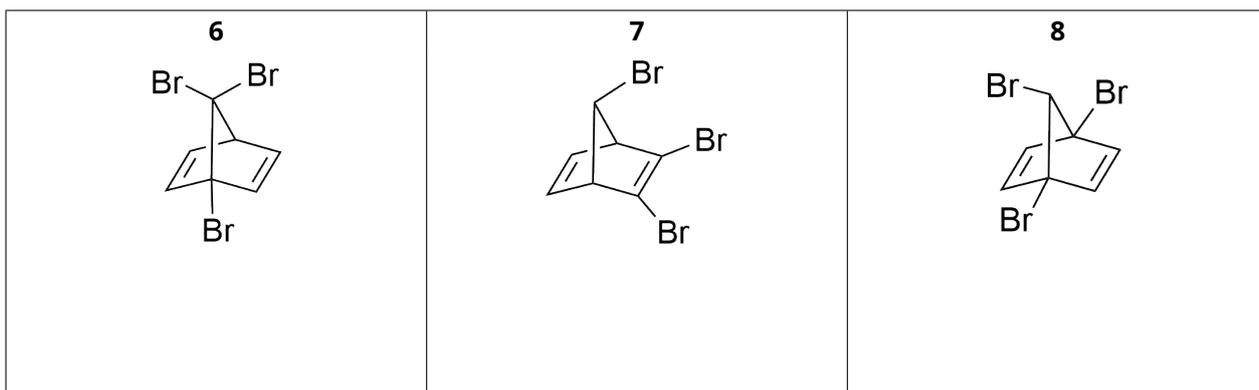
**4.3** (6.0 pt)

<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

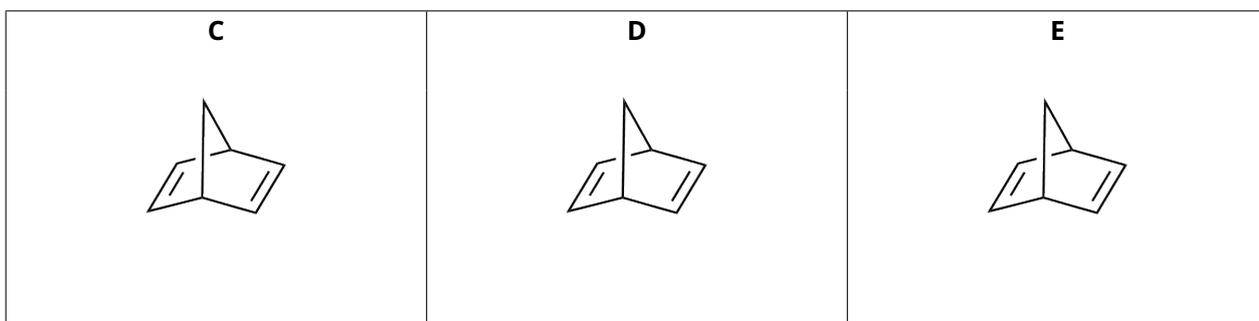
4.4 (16.0 pt)



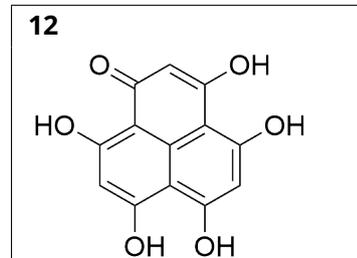
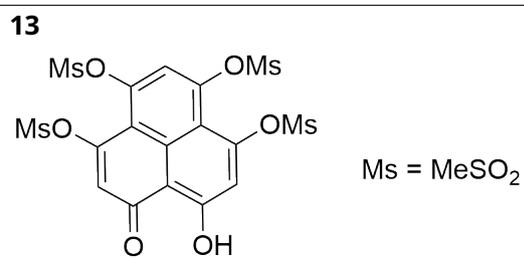
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)



4.7 (8.0 pt)

..... sinais no RMN de ^{13}C sinais no RMN de ^1H ..... sinais no RMN de ^{13}C sinais no RMN de ^1H



unidimensional com paredes de potencial infinito são dadas a seguir:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Eq.1})$$

em que n é o número quântico, $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$, e L é o comprimento da caixa.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Eq.2})$$

Em duas dimensões, dentro da mesma ideia da aproximação da partícula independente, a função de onda é expressa como o produto de funções de onda unidimensionais, e a energia é expressa como uma soma de energias unidimensionais. Os níveis de energia da caixa retangular bi-dimensional são dados por:

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Eq.3})$$

em que n_x, n_y são números quânticos e eles são inteiros positivos. L_x, L_y são as dimensões da caixa no modelo 2D. Eles são números positivos.

5.1 Qual das duas sentenças abaixo estão corretas? **Marque** apenas uma resposta 13.0pt que inclui as sentenças corretas na folha de respostas.

A molécula de β -caroteno tem a cor laranja porque:

- i) ela absorve na região do visível do espectro eletromagnético.
- ii) A transição HOMO \rightarrow LUMO ocorre pela absorção de um fóton infravermelho.
- iii) o espaçamento entre o 22º e o 23º níveis de energia é igual à energia do fóton infravermelho no comprimento de onda laranja.
- iv) ela absorve luz verde/azul e transmite cor vermelha/amarela.
- v) ela absorve na região UV-visível já que a molécula não tem momento de dipolo líquido.

Embora seja altamente não realista, vamos assumir que o segmento conjugado da molécula seja linear e tratado com um modelo da partícula na caixa unidimensional, como mostrado na figura 2. Nesse caso, o comprimento da caixa pode ser aproximado por $L = 1,40 \times n_C$ (em Å), em que n_C é o número de átomos de carbono no segmento conjugado.

Use essa informação para responder às questões 5.2-5.6.

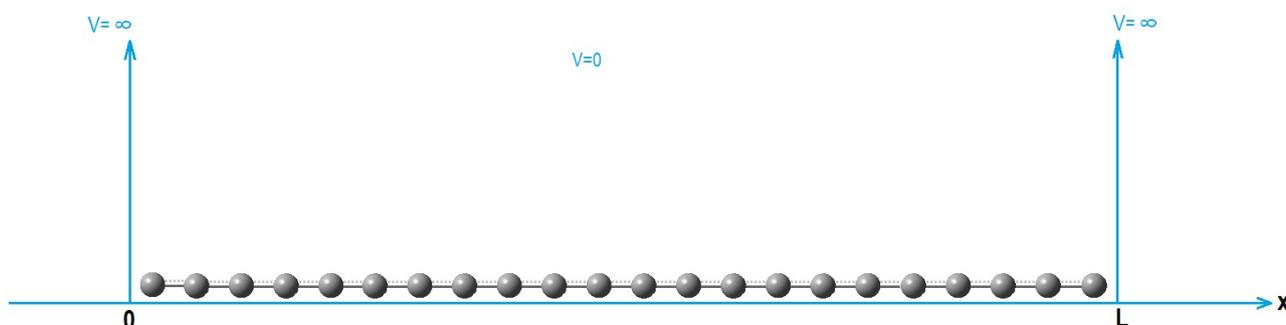


Figura 2. Representação esquemática do segmento linear conjugado formado por átomos de carbono do β -caroteno em uma caixa unidimensional de comprimento L .



5.2	Calcule as energias (em J) dos dois níveis de energia mais baixa.	13.0pt
5.3	Desenhe as funções de onda dos dois níveis de energia mais baixa colocando a legenda do eixo x de maneira apropriada.	15.0pt
5.4	Faça um esquema do diagrama de níveis de energia até $n = 4$ mostrando os espaçamentos relativos entre os níveis.	8.0pt
5.5	Qual a energia π total (em J) da molécula?	12.0pt
5.6	Calcule o comprimento de onda (em nm) no qual ocorre a transição entre o nível ocupado de maior energia e o nível desocupado de menor energia.	10.0pt

Use o modelo da partícula na caixa bi-dimensional para responder às questões 5.7-5.8.

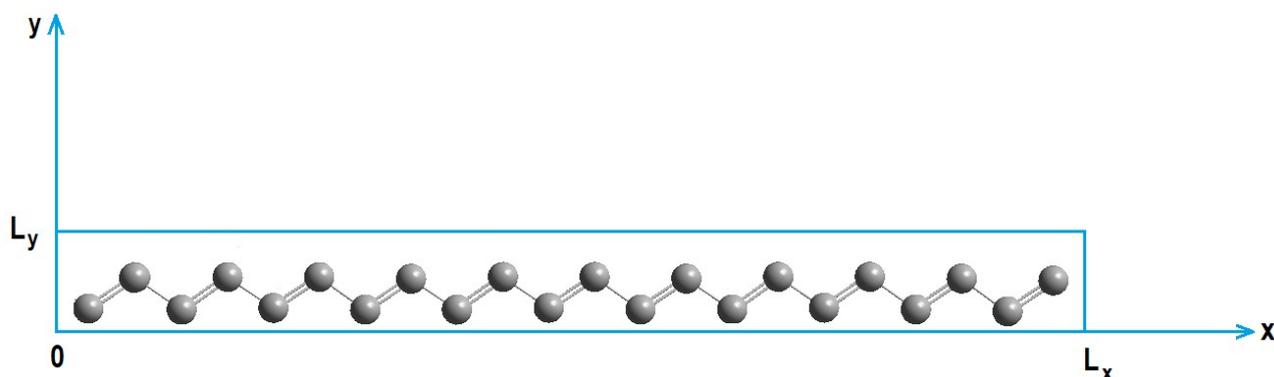


Figura 3. Representação esquemática do conjunto de átomos de carbono conjugados do β -caroteno em uma caixa bi-dimensional.

Considere que o segmento conjugado é formado por átomos de carbono que são todos *trans* entre si. O movimento dos elétrons π é estudado na caixa retangular bi-dimensional com dimensões $L_x = 26,0 \text{ \AA}$, $L_y = 3,0 \text{ \AA}$ (Figura 3).

5.7	Calcule as energias (em J) do nível ocupado de maior energia e do nível desocupado de menor energia e o comprimento de onda (em nm) no qual ocorre a transição entre esses níveis de energia.	17.0pt
5.8	Qual deveria ser o valor de L_x (em \AA) para que a molécula possa absorver luz no comprimento de onda experimental $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ se L_y é mantido constante em $3,0 \text{ \AA}$. (Considere que os números quânticos para HOMO e LUMO são os mesmos da questão 5.7.)	12.0pt



Cônia, Cenoura, Beta-Caroteno, Vitamina A, Sistema Imunológico, Visão

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> a) i e ii | <input type="checkbox"/> b) i e iii | <input type="checkbox"/> c) i e iv | <input type="checkbox"/> d) i e v |
| <input type="checkbox"/> e) ii e iii | <input type="checkbox"/> f) ii e iv | <input type="checkbox"/> g) ii e v | <input type="checkbox"/> h) iii e iv |
| <input type="checkbox"/> j) iii e v | <input type="checkbox"/> k) iv e v | | |

5.2 (13.0 pt)

Cálculos:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Cálculos:

5.7 (17.0 pt)

Cálculos:



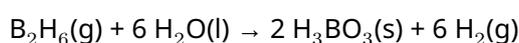
5.8 (12.0 pt)



Termodinâmica através de uma viagem Interestelar

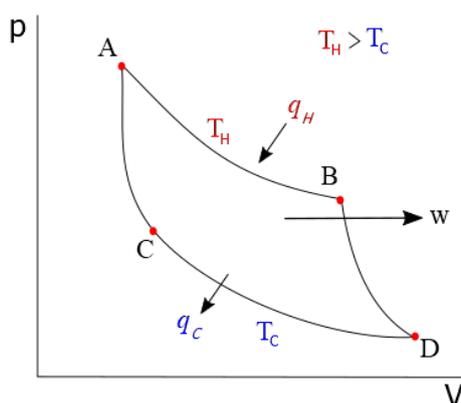
Parte 1

Em um universo hipotético, uma quantidade desconhecida de diborano participa da reação que se segue:



Considere que, neste universo hipotético, o $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ obtido a partir dessa reação foi completamente sublimado a 300 K. A energia necessária para a sublimação foi obtida por meio do trabalho gerado em **um ciclo** completo de uma máquina térmica ideal, na qual 1 mol de um gás perfeito monoatômico flui de acordo com o ciclo descrito pelo diagrama pressão (p) - volume (V) a seguir:

- A → B; Expansão isotérmica reversível que absorve 250 kJ por transferência de calor (q_H) a uma temperatura de 1000 K (T_H) de uma fonte quente.
- B → D; expansão adiabática reversível.
- D → C; Compressão isotérmica reversível a uma temperatura de 300 K (T_C) liberando calor (q_C) para um reservatório frio.
- C → A; Compressão adiabática reversível.

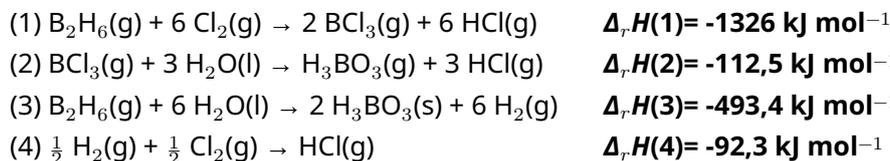


Após transferências de energia por calor, a energia restante é produzida na forma de trabalho (w). Além disso, q_H e q_C estão relacionadas a T_C e T_H de acordo com:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

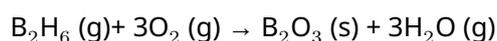
A eficiência do ciclo pode ser determinada dividindo o trabalho produzido por ciclo (w) pelo calor absorvido por ciclo (q_H).

É fornecida a variação de entalpia das reações a seguir, a 300 K.



6.1	Calcule a entalpia molar de sublimação (em kJ mol^{-1}) para o H_3BO_3 a 300 K.	5.0pt
6.2	Calcule $\Delta_r U$ (energia interna) em kJ mol^{-1} a 300 K para as reações (2) e (4) dadas as equações acima (assuma comportamento de gás ideal para cada espécie gasosa em cada reação).	12.0pt
6.3	Calcule o trabalho total produzido em um ciclo por uma máquina térmica ($ w $) em J e a quantidade de calor total liberada em um ciclo para o reservatório frio ($ q_C $) em J.	6.0pt
6.4	Calcule a eficiência da máquina térmica descrita acima.	3.0pt
6.5	Calcule a variação de entropia (ΔS) para os processos $A \rightarrow B$ e $D \rightarrow C$ na máquina térmica em J K^{-1} .	6.0pt
6.6	Calcule a variação da energia de Gibbs (ΔG) em J para os processos $A \rightarrow B$ e $D \rightarrow C$ na máquina térmica.	6.0pt
6.7	Calcule a razão entre a pressão nos pontos A e B no ciclo (pressão padrão 1 bar).	5.0pt
6.8	Calcule a quantidade de $\text{H}_2(\text{g})$ (em mol) produzida de acordo com a reação dada no início do problema para um ciclo da máquina.	3.0pt

As viagens interestelares podem utilizar diborano como combustível de foguete. A combustão do diborano é apresentada a seguir:



A combustão do diborano foi realizada em um recipiente fechado de 100 L, a diferentes temperaturas, e as condições de equilíbrio registradas.

	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0,38 mol	0,49 mol
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	0,20 mol	0,20 mol



A pressão parcial do O_2 (g) foi estabilizada a 1 bar e mantida constante em todas as condições. Assuma que neste universo hipotético: $\Delta_r S^\circ$ e $\Delta_r H^\circ$ são independentes da temperatura, a entropia padrão molar (S°) do B_2O_3 (s) não varia com a pressão, todos os gases se comportam como um gás ideal, todas as espécies permanecem na mesma fase, sem qualquer decomposição adicional antes ou depois da reação, a todas as temperaturas. Responda as questões a seguir:

6.9 **Calcule** K_p (constante de equilíbrio em termos de pressão parcial) a 8930 K e 9005 K. 8.0pt

6.10 **Calcule** $\Delta_r G^\circ$ da reação em kJ mol^{-1} a 8930 K e 9005 K. (Caso você não consiga encontrar K_p , por favor use K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5). 6.0pt

6.11 **Calcule** $\Delta_r G^\circ$ (em kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (em kJ mol^{-1}), e $\Delta_r S^\circ$ (em $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) da reação de combustão a 298 K. (Caso você não consiga encontrar K_p , por favor use K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5). 6.0pt

6.12 **Marque** a resposta correta na tabela determinando se as reações de combustão são favorecidas ou não à temperatura indicada abaixo sob pressão padrão (1 bar). 8.0pt

6.13 **Calcule** $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) e S° ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) da H_2O (g) usando os valores apresentados na tabela abaixo. ($\Delta_f H$ = entalpia de formação, S° = entropia padrão). (Caso você não consiga encontrar $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$ da combustão, por favor use $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) 6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
B_2H_6 (g)	36,40 kJ mol^{-1}	0,23 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
O_2 (g)	0,00 kJ mol^{-1}	0,16 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
	-1273 kJ mol^{-1}	0,05 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



Termodinâmica através de uma viagem Interestelar

6.1 (5.0 pt)

Mostre seus cálculos:

6.2 (12.0 pt)

Mostre seus cálculos:

6.3 (6.0 pt)

Mostre seus cálculos:



6.4 (3.0 pt)

Mostre seus cálculos:

6.5 (6.0 pt)

Mostre seus cálculos:

6.6 (6.0 pt)

Mostre seus cálculos:



6.7 (5.0 pt)

Mostre seus cálculos:

6.8 (3.0 pt)

Mostre seus cálculos:



6.9 (8.0 pt)

Mostre seus cálculos:



6.10 (6.0 pt)

Mostre seus cálculos:

6.11 (6.0 pt)

Mostre seus cálculos:



6.12 (8.0 pt)

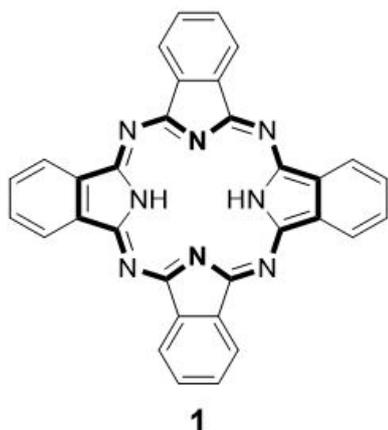
	Favorece	Desfavorece
298 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8930 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9005 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9100 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

6.13 (6.0 pt)

Mostre seus cálculos:



Ftalocianinas

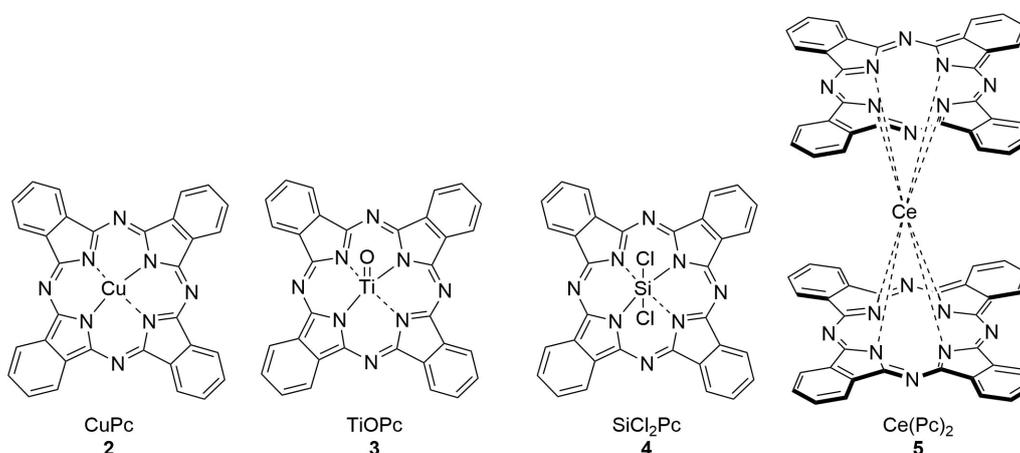


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

O termo ftalocianina (Pc) tem a sua origem no Grego "naphtha", que significa óleo mineral, e "cyanine", que significa azul escuro. O cientista turco Özer Bekaroğlu é considerado um dos pioneiros da química de ftalocianinas na Turquia.

A molécula de ftalocianina (**1**, H_2Pc) é um composto macrocíclico planar de fórmula molecular $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

7.1 Quantos elétrons π tem a região em negrito da molécula H_2Pc no composto **1** 4.0pt
mostrado acima?





Ftalocianinas contendo um ou dois íons metálicos são chamadas de ftalocianinas metálicas (MPcs), e exibem diferentes geometrias como mostrado acima.

7.2 **Complete** a tabela em sua folha de respostas determinando o número de coordenação dos íons centrais nos compostos **2-5**. 8.0pt

7.3 **Complete** a tabela em sua folha de respostas determinando o número de oxidação de cada metal (Cu, Ti e Ce) nos compostos **2, 3 e 5**. 6.0pt

7.4 **Complete** a tabela em sua folha de respostas determinando a geometria dos compostos **2-5**. 8.0pt

7.5 **Complete** a tabela em sua folha de respostas determinando a propriedade magnética dos compostos **2-5**. 8.0pt

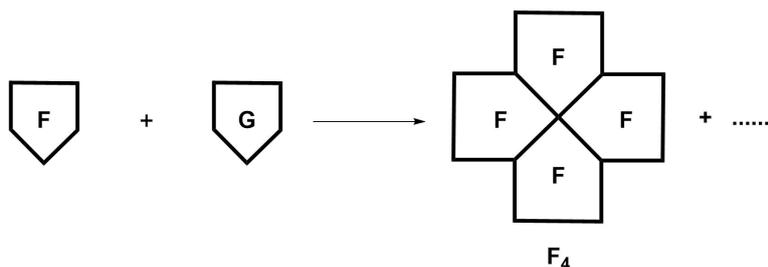
- Use a letra "**p**" para propriedade paramagnética e a letra "**d**" para propriedade diamagnética.

7.6 **Escreva** a configuração do estado fundamental do íon silício (Si) no composto **4**, e **encontre** todos os números quânticos para os elétrons 2p no estado fundamental. 14.0pt

A molécula de ftalocianina (**1**, H₂Pc) é normalmente sintetizada por cicl tetramerização de ftalonitrilas. Por outro lado, Pcs contendo diferentes substituintes são chamadas de assimétricas e podem ser preparadas a partir da ciclicação estatística de duas ftalonitrilas diferentes. Este método não é seletivo, e o produto é uma mistura de todos os isômeros possíveis.

7.7 **Desenhe** todos os produtos que podem ser formados pelo método da ciclicação estatística usando **F** e **G**. Casos existam estereoisômeros identifique-os como *cis*- ou *trans*-. 19.0pt

- **F** e **G** representam duas ftalonitrilas simétricas diferentes.
- Um dos produtos obtidos é **F₄** como mostrado abaixo.
- **Desenhe** os outros produtos da reação num formato semelhante ao **F₄**.



As Pcs são usadas como fotossensibilizadores em terapia fotodinâmica (PDT) de câncer devido à sua forte



absorção na região do visível do espectro com alto coeficiente de absortividade molar. A PDT consiste em três componentes essenciais: **fotossensibilizador**, luz e oxigênio. Embora nenhum dos componentes seja tóxico individualmente, juntos desencadeiam uma reação fotoquímica gerando oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) que é citotóxico, capaz de destruir as células do câncer.

(multiplicidade) $^1\text{O}_2$

- A multiplicidade de um nível de energia é definida por $2S+1$
- Se os dois spins são paralelos ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$; e se os dois spins são antiparalelos ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 **Desenhe** o diagrama de orbitais moleculares do estado singlete de menor energia do dióxigênio ($^1\text{O}_2$) e calcule a ordem de ligação.
 • **Não há elétrons desemparelhados neste estado!** 12.0pt

7.9 Considerando que o comprimento de onda da luz necessária para excitar o oxigênio tripleto a oxigênio singlete é de 1270 nm, **calcule** a energia (em kJ por mol) necessária para que esta transição ocorra. 6.0pt



Ftalocianinas

7.1 (4.0 pt)

O número de elétrons π em uma H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Íon central	Íon cobre	Íon titânio	Íon silício	Íon cério
Número de coordenação				

7.3 (6.0 pt)

Metal nos compostos	2	3	5
Número de oxidação			

7.4 (8.0 pt)

Geometria	Composto
Octaédrica	
Prisma quadrado	
Piramidal quadrada	
Quadrado planar	



A7-3

Português - BR (Brazil)

7.7 (19.0 pt)

Produtos:



7.8 (12.0 pt)

Diagrama de Orbitais Moleculares:

Ordem de ligação:

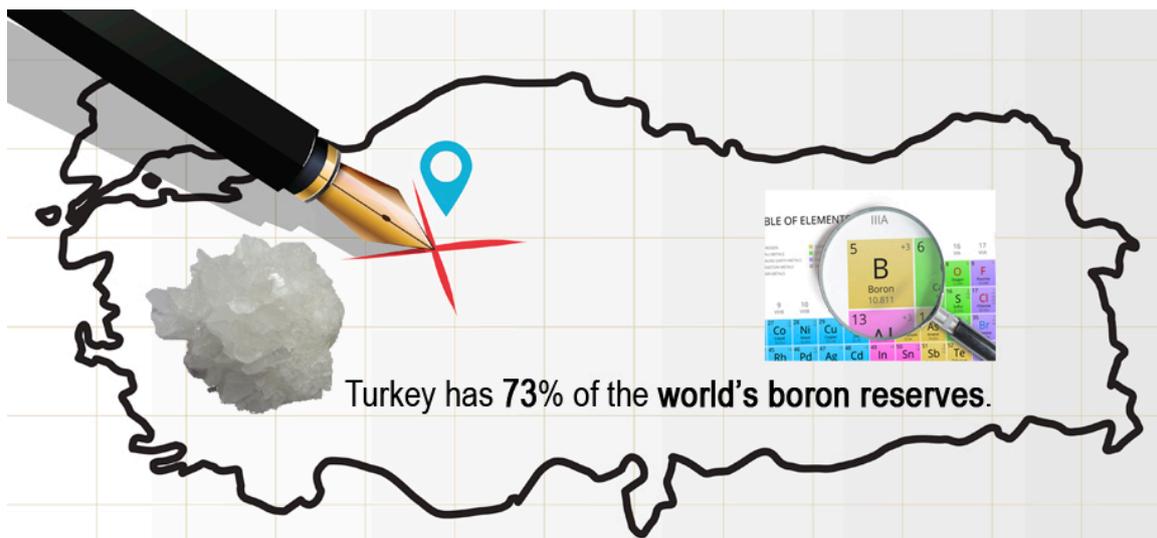
7.9 (6.0 pt)

Apresente todos os cálculos efetuados:

Energia = kJ/mol



Compostos de Boro e Armazenamento de Hidrogênio



O borohidreto de sódio (NaBH_4) e o borano de amônia (ou borazano) (BNH_6) são os materiais mais estudados para o armazenamento químico de hidrogênio. Nesta questão, você irá explorar a química do boro e o uso de compostos de boro como materiais para armazenamento de hidrogênio.

O Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é um mineral de boro produzido pela companhia turca ETI Mining. O NaBH_4 pode ser sintetizado pela redução de bórax anidro com sódio metálico a $700\text{ }^\circ\text{C}$, sob alta pressão de hidrogênio gasoso na presença de dióxido de silício (sílica); o chamado processo de Bayer. Neste processo, todo o hidrogênio é armazenado no NaBH_4 . Contudo, também é possível sintetizar borano de amônia (BNH_6) através da reação do NaBH_4 com sulfato de amônio em tetrahidrofurano seco (THF) a $40\text{ }^\circ\text{C}$. (**Dica:** A síntese de BNH_6 deve ser realizada numa capela de exaustão bem ventilada devido à formação de um gás inflamável como sub-produto).

Apesar de o NaBH_4 ser um composto iônico, o borano de amônia é um aduto ácido-base de Lewis.

8.1 **Escreva** a equação química balanceada para a síntese de NaBH_4 a partir do bórax anidro. 3.0pt

8.2 **Escreva** a equação química balanceada para a síntese do borano de amônia a partir do NaBH_4 . 3.0pt

8.3 **Desenhe** a geometria molecular do íon BH_4^- e do BNH_6 . 4.0pt

8.4 **Calcule** a quantidade de hidrogênio nos compostos NaBH_4 e BNH_6 como percentagem em massa (% (m/m)). 4.0pt

O hidrogênio armazenado em ambos os compostos pode ser liberado através de reações de hidrólise



na presença de catalisadores apropriados, à temperatura ambiente. Através da hidrólise de 1 mol de NaBH_4 e BNH_6 , são liberados 4 e 3 mol de gás H_2 , respectivamente, juntamente com ânion metaborato que inclui ligações B-O.

8.5 **Escreva** as reações químicas balanceadas para a hidrólise dos compostos NaBH_4 e BNH_6 . 4.0pt

O trióxido de diboro (B_2O_3) é um dos boratos estáveis mais simples. Contudo, é possível formar boratos superiores como por exemplo o $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ que possui estrutura cíclica com ligações B-O. Como o B_2O_3 é um composto ácido, ele reage facilmente com água para formar ácido bórico (H_3BO_3). Por outro lado, a reação entre o B_2O_3 e amônia em altas temperaturas e altas pressões produz nitreto de boro bidimensional, que consiste em folhas análogas à grafite com átomos de B e N alternados.

8.6 **Escreva** as reações químicas balanceadas para as sínteses dos compostos ácido bórico e nitreto de boro. 4.0pt

8.7 **Desenhe** as estruturas moleculares do íon $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, do ácido bórico, e de uma única folha bidimensional de nitreto de boro. **Dica:** represente pelo menos 10 átomos de B na estrutura do nitreto de boro. 6.0pt

Os compostos B-H, também designados por boranos, são também uma classe importante de compostos de boro. O borano estável mais simples é o diborano (B_2H_6), e muitos dos boranos de maior complexidade podem ser preparados a partir da pirolise do diborano. Por sua vez, o diborano pode ser sintetizado por uma reação de metátese entre um haleto de boro e uma fonte de hidreto.

8.8 **Escreva** a reação química balanceada para a síntese do diborano a partir do BF_3 e LiBH_4 . **Dica:** ambos os produtos obtidos são compostos de boro. 3.0pt

8.9 **Desenhe** a geometria molecular da molécula de diborano. **Dica:** Não existe nenhuma ligação B-B na molécula. 2.0pt

O BH_3 (borano) é uma molécula instável e muito reativa. Portanto não é possível isolá-la como BH_3 em condições convencionais. Contudo, ela pode ser estabilizada através da sua reação com monóxido de carbono para formar o composto borano-carbonil (BH_3CO), que é um aduto do borano. A preparação de BH_3CO desempenha um papel importante no desenvolvimento da química de boranos já que indica a existência da molécula de borano.

8.10 **Represente** a estrutura de Lewis do BH_3CO , indicando as cargas formais. 3.0pt

8.11 Qual das afirmações na folha de respostas representa o que é observado na ligação C-O da molécula CO quando ocorre a formação da ligação entre o BH_3 e o CO? **Assinale** a resposta correta na folha de respostas. 2.0pt

A borazina, de fórmula molecular $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, consiste em unidades cíclicas B-N, com ligações simples e duplas, e hidrogênios ligados a esses átomos. Esta molécula é isoestrutural ao benzeno. A borazina pode ser sintetizada por um procedimento em duas etapas, incluindo a síntese de um derivado da borazina



clorada simetricamente tri-substituídos ($B_3N_3H_3Cl_3$) a partir da reação de cloreto de amônio e tricloreto de boro seguido da redução do $B_3N_3H_3Cl_3$ com $LiBH_4$ em THF.

8.12 **Escreva** as equações químicas balanceadas para as duas etapas da síntese da borazina a partir do cloreto de amônio em THF (tetrahydrofurano). **Dica:** O THF estabiliza um dos produtos formando um aduto ácido-base de Lewis. 4.0pt

8.13 **Desenhe** as estruturas moleculares da borazina e do seu derivado clorado simetricamente tri-substituído. 4.0pt

Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade das reações ao proporcionar um mecanismo alternativo de menor energia. A sua atividade catalítica é determinada pelo número de renovação (número de *turnover*, *TOF*), calculado dividindo a quantidade molar de produto pelo número de mols de catalisador ativo multiplicado pelo tempo [$TOF = \text{mols de produto} / (\text{mols de catalisador} \times \text{tempo})$]. Realizou-se uma reação típica de hidrólise de 100,0 mM de BNH_6 em 10,0 mL de água, na presença de 5,0 mg de catalisador de CuPt/C (nanopartículas da liga CuPt suportadas em carbono, contendo 8,2% m/m de Pt). Gerou-se 67,25 mL de gás hidrogênio em 5 minutos.

8.14 Assumindo que a reação de hidrólise é realizada em condições padrão (1 atm e 273,15 K), **calcule** o TOF (min^{-1}) do catalisador CuPt/C, **relativamente apenas aos átomos de Pt** na hidrólise do BNH_6 considerando o volume de gás hidrogênio gerado. 4.0pt

Como resultado de uma análise cristalina detalhada de nanopartículas da liga Cu_xPt_y (os subscritos indicam as porcentagens molares dos átomos na estrutura da liga), foi determinado que a célula unitária cúbica de faces centradas (*fcc*) era formada por átomos de Pt. Os átomos de Pt nas faces da célula unitária são substituídos por Cu para formar as nanopartículas da liga de substituição Cu_xPt_y . Baseado nesta informação, responda às seguintes questões.

8.15 **Determine** a composição das nanopartículas de Cu_xPt_y , através da determinação dos valores de x e y. 2.0pt

8.16 **Faça um esboço** da célula unitária da estrutura cristalina de Cu_xPt_y descrita acima, indicando a disposição dos átomos na célula unitária. 2.0pt

8.17 Um liga distinta tem composição Cu_2Pt_1 . Assuma que esta liga também tem uma célula unitária *fcc* com uma aresta de 380 pm de comprimento, mas os átomos de Cu e Pt estão distribuídos aleatoriamente pelas posições atômicas. **Calcule** a densidade desta liga em g/cm^3 . 4.0pt



Compostos de Boro e Armazenamento de Hidrogênio

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

--

8.6 (4.0 pt)

--

8.7 (6.0 pt)

$B_3O_6^{3-}$	Ácido bórico	Nitreto de boro



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- Aumenta porque haverá retrodoação π do BH_3 para o CO.
- Aumenta porque CO doa elétrons π ligantes para o BH_3 .
- Nada ou pequena mudança na ligação porque o CO doa seus elétrons majoritariamente não ligantes para o BH_3 .
- Encurta porque o CO doa elétrons π^* anti-ligantes para o BH_3 .

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



A8-6

Português - BR (Brazil)





Quantificação de íons de metais pesados

Para análise quantitativa de íons de metais pesados em um tanque de águas residuais de uma fábrica, as seguintes etapas foram aplicadas por uma analista a 298 K:

Etapa 1) Amostras de 10 mL cada foram obtidas de cinco regiões diferentes em um tanque de águas residuais, misturadas em um béquer de 100 mL, e então agitadas por 5 minutos utilizando um agitador magnético.

Etapa 2) Uma amostra de 10 mL da solução foi tomada do béquer de 100 mL e 142 mg de Na_2SO_4 foi adicionado com agitação, seguida pela transferência para uma célula de um eletrodo triplo, conforme pode ser visto na Figura 1a. Nesta célula eletroquímica, fio de Pt, Ag/AgCl (3 M KCl), e folha de Pt serviram como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo, respectivamente.

Etapa 3) Estes eletrodos foram conectados a um potenciostato e um potencial constante de -0,50 V vs. Ag/AgCl foi aplicado por 14 minutos, conforme pode ser visto na Figura 1b (linha horizontal). Assume-se que 14 minutos é suficiente para completar as reações eletroquímicas esperadas.

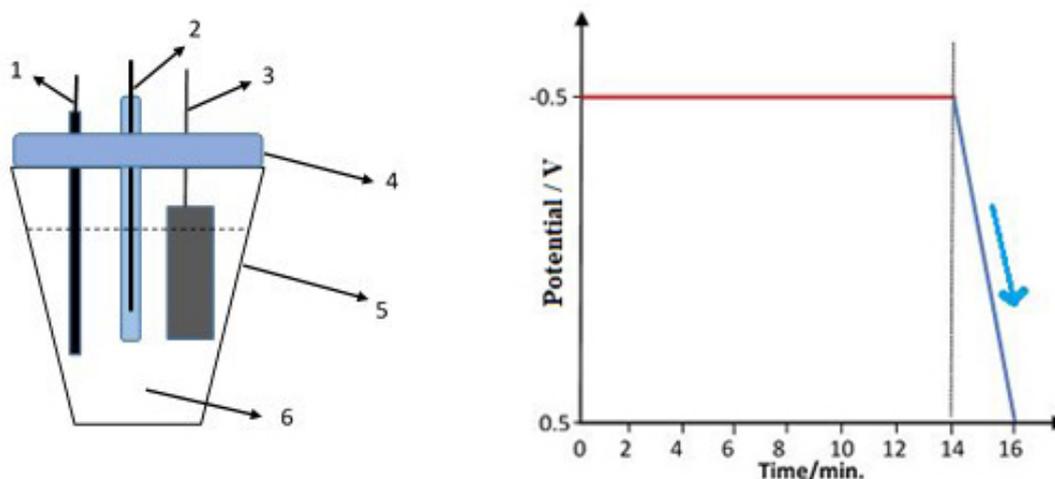


Figura 1. a) Planejamento da célula eletroquímica; 1) eletrodo de trabalho (fio de Pt), 2) eletrodo de referência (Ag/AgCl, 3 M KCl), 3) contra-eletrodo (folha de Pt), 4) tampa da célula, 5) célula eletroquímica, 6) solução de 10 mL da amostra. **b)** Variação de potencial do eletrodo de trabalho em função do tempo. Eixo-y: potencial/V vs. Ag/AgCl, eixo-x: tempo/min.

Etapa 4) Os eletrodos foram lavados com água destilada, colocados em uma outra célula eletroquímica contendo 10 mL de uma solução de H_2SO_4 0,1 M, e o potencial foi varrido entre -0,50 e +0,50 V como pode ser visto na Figura 1b (reta decrescente por 2 min). Os dados de corrente vs. Potencial para esta etapa são apresentados na Figura 2a, que assemelha-se bastante com uma visão do monte Ararat (Ağrı Dağı), a mais alta montanha da Turquia (Figura 2b).

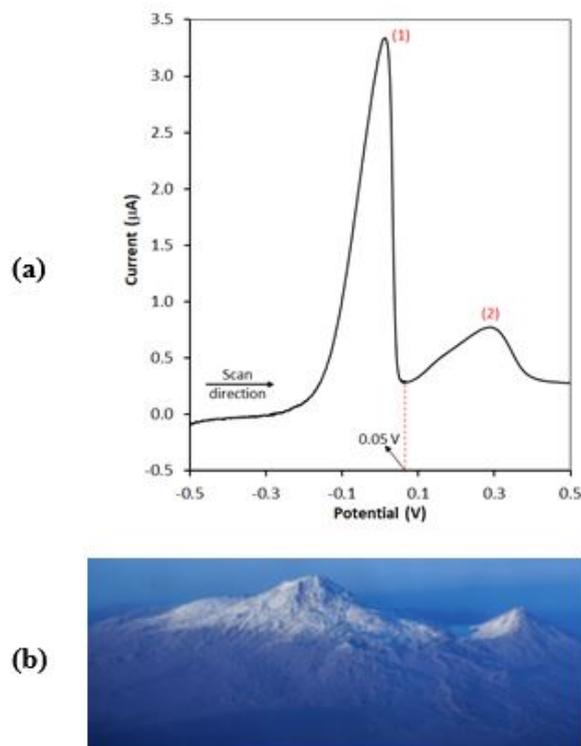


Figura 2. a) varredura do potencial do eletrodo de trabalho como função da corrente em uma solução 0,1 M de H_2SO_4 após mantê-lo constante em um potencial de -0,50 V em uma amostra de água residual de 10 mL como visto na Figura 1b (linha horizontal). eixo-y: corrente/ μA , eixo-x: potencial/V vs. Ag/AgCl, **b)** uma visão dos picos Ararat, grande e pequeno.

Etapa 5) Uma outra solução de 10 mL preparada na etapa 1 foi tomada e os processos explicados nas etapas 2 e 3 foram aplicados nesta ordem. Os eletrodos foram lavados com água destilada e colocados em 10 mL de solução de H_2SO_4 a 0,1 M. Então, o potencial do eletrodo de trabalho foi mantido constante a +0,05 V por 14 minutos. Assume-se que 14 minutos são suficientes para completar as reações eletroquímicas esperadas.

Etapa 6) Após a realização da etapa 5, a solução da célula eletroquímica foi colocada em um forno apropriado para evaporação a 150 °C, até a obtenção de um sólido seco.

Etapa 7) 5 mL de uma solução de ácido etilenodiamintetraacético (EDTA, H_4Y) (Figura 3) foi adicionada ao sólido obtido na etapa 6 e agitou-se até a dissolução. Sabe-se que 1 mL da solução de EDTA é equivalente a 3,85 mg/mL de BaCO_3 . A seguir, o pH da solução foi ajustado para 10,0. O excesso de EDTA foi titulado com solução padrão 0,0010 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e observou-se que 95,60 mL da solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ foi consumida até o ponto final.

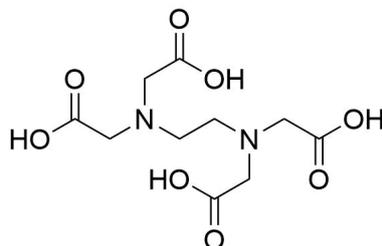


Figura 3. Estrutura química do EDTA (H_4Y).

- Em água saturada com H_2S , a concentração de equilíbrio de $[H_2S]$ é 0,1 M.
- $K_{ps}(NiS) = 4,0 \times 10^{-20}$; $K_{ps}(CuS) = 1,0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9,6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1,3 \times 10^{-14}$

Reação	E° / V (à 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0,83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,23

9.1 Qual das seguintes opções pode ser considerada para o pico 1 e o pico 2 na Figura 2a, respectivamente? **Marque** a caixa correta na folha de respostas. 5.0pt

9.2 Qual das situações é esperada, se o potencial aplicado fosse -1,2 V ao invés de -0,5 V na primeira etapa (linha horizontal) na Figura 1b? **Marque** a caixa correta na folha de respostas. 5.0pt

9.3 **Calcule** a velocidade de varredura dos dados apresentados na Figura 2a, em mV/s. 8.0pt

O potencial da seguinte célula é medido como 0,437 V.

$Pt, H_2(0,92 \text{ bar}) | HCl(1,50 \times 10^{-2} M), AgCl(sat) | Ag$

9.4 **Calcule** o valor do potencial de eletrodo padrão da meia-célula de: $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ a 298 K. 16.0pt
Nota: Você deve mostrar todos os cálculos.

9.5 Qual das sentenças representa o principal propósito da etapa 5 nesta análise? **Marque** a caixa correta na folha de respostas. 5.0pt



9.6 **Escreva** as equações iônicas globais para as reações de complexação e de retro-titulação da etapa 7 na sua folha de respostas. 6.0pt

9.7 **Calcule** a concentração de Ni^{2+} em mg/L nas águas residuais da fábrica. 25.0pt
Nota: Você deve mostrar todos os cálculos.

9.8 **Calcule** o valor de pH mínimo para iniciar a precipitação dos íons Ni^{2+} na solução obtida na etapa 5 pela passagem de gás H_2S até a saturação na solução. Se você não resolveu a questão **9.7**, use uma concentração de amostra de 20 mg/L de Ni^{2+} para esta questão. 30.0pt
Nota: Você deve mostrar todos os cálculos.



Quantificação de íons de metais pesados

9.1 (5.0 pt)

- Pico 1: redução eletroquímica de Ni / Pico 2: redução eletroquímica de Cu
- Pico 1: redução eletroquímica de Cu / Pico 2: redução eletroquímica de Ni
- Pico 1: redução eletroquímica de Ni / Pico 2: oxidação eletroquímica de Cu
- Pico 1: oxidação eletroquímica de Ni / Pico 2: oxidação eletroquímica de Cu
- Pico 1: oxidação eletroquímica de Cu / Pico 2: oxidação eletroquímica de Ni

9.2 (5.0 pt)

- evolução de NO
- evolução de NO₂
- evolução de Nitrogênio
- evolução de Oxigênio
- evolução de Hidrogênio

9.3 (8.0 pt)

Mostre seus cálculos:

Velocidade de varredura = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Mostre seus cálculos:

Potencial padrão de eletrodo = V

9.5 (5.0 pt)

- Modificação do fio de Pt com um filme de uma liga de Ni-Cu
- Modificação do fio de Pt com um filme de Ni
- Redissolução eletroquímica de Cu e Ni de fios de platina modificados com Cu-Ni
- Redissolução eletroquímica de Cu de fios de platina modificados com Cu-Ni
- Redissolução eletroquímica de Ni de fios de platina modificados com Cu-Ni

9.6 (6.0 pt)

Complexação:

Retro-titulação:



9.7 (25.0 pt)

Mostre seus cálculos:

Concentração de Ni^{2+} : mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Mostre seus cálculos:

Valor de pH mínimo: