



Instruções

- Certifique-se de que seu nome e código de estudante estão escritos em todos os espaços reservados no topo de cada folha do caderno de respostas.
- Você tem 5 horas para trabalhar na resolução dos problemas.
- Use somente a caneta e a calculadora fornecidas.
- Todos os resultados devem ser escritos nos espaços apropriados. Qualquer coisa escrita em outro lugar não será pontuada. Use o verso das folhas se necessitar fazer rascunhos.
- Quando necessário, qualquer cálculo relevante deve ser escrito no espaço apropriado. Para uma questão que exija um cálculo complicado, se você fornecer somente o resultado correto sem os cálculos, não receberá pontuação.
- Respostas numéricas sem a unidade apropriada não terão significado. Você será penalizado severamente se as unidades não forem expressas quando requeridas.
- Você deve parar imediatamente quando o comando STOP for dado. Um atraso em fazer isto poderá resultar na sua desqualificação no exame.
- Quando você terminar seu exame, você deverá colocar seus papéis no envelope fornecido e você mesmo deverá lacrá-lo.
- Não saia de seu assento até que seja autorizado pelo supervisor.
- Este exame tem 21 páginas (incluindo a capa). O caderno de respostas tem 18 páginas (incluindo a capa).
- Uma versão oficial em inglês estará disponível e poderá ser solicitada para esclarecimentos.

Constantes e Fórmulas

Constante de Avogadro:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Equação dos gases ideais:	$pV = nRT$
Constante universal dos gases:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Energia de Gibbs:	$G = H - TS$
Constante de Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \log_e K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$	
Constante de Planck:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Equação de Nernst:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \log_e \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$
Velocidade da luz:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energia de um fóton:	$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$
Zero da escala Celsius:	273.15 K	Lei de Lambert-Beer:	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

Nos cálculos de constante de equilíbrio, todas as concentrações se referem à concentração padrão de 1 mol.L^{-1} . Neste exame considere todos os gases como ideais.



Tabela Periódica com massas atômicas relativas

1												18					
1 H 1.01	2												2 He 4.00				
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 24.30	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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	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 -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Problema 1

8% do total

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	Total
2	4	2	1	1	1	3	2	1	17

Em 1894, Lord Rayleigh observou que a massa do nitrogênio obtido em laboratório era diferente da massa do nitrogênio extraído do ar atmosférico como está indicado nas tabelas 1 e 2. Mais tarde, esta diferença foi atribuída à presença do argônio no *nitrogênio atmosférico*. As massas dos gases eram medidas com o auxílio de um balão de vidro de volume conhecido, sob pressão atmosférica ($1,013 \times 10^5$ Pa).

Tabela 1. Massa do *nitrogênio obtido em laboratório*, no balão de vidro

A partir de óxido nítrico	2,3001 g
A partir de óxido nitroso	2,2990 g
A partir de nitrito de amônio purificado, aquecido ao rubro	2,2987 g
A partir de uréia	2,2985 g
A partir de nitrito de amônio purificado, frio	2,2987 g
Média	2,2990 g

Tabela 2. Massa do *nitrogênio atmosférico*, no balão de vidro

O ₂ foi removido por cobre aquecido (1892)	2,3103 g
O ₂ foi removido por ferro aquecido (1893)	2,3100 g
O ₂ foi removido por hidrato ferroso (1894)	2,3102 g
Média	2,3102 g

- Calcule o volume V [m³] do balão de vidro usado por Rayleigh a partir da massa média do *nitrogênio obtido em laboratório*, que deveria ser nitrogênio puro. Admita que as massas foram medidas à temperatura de 15,0 °C.
- Estime a fração molar x do argônio no *nitrogênio atmosférico* de Rayleigh, admitindo que o argônio e o nitrogênio são os únicos constituintes. No cálculo, use as massas médias do *nitrogênio atmosférico* e do *nitrogênio obtido no laboratório*.

Ramsay e Clève descobriram o hélio na cleveíta (um mineral constituído por óxido de urânio e óxidos de chumbo, tório e terras raras; uma variedade impura de uraninita) independentemente e simultaneamente em 1895. O gás extraído da rocha mostrou uma única linha espectral a aproximadamente 588 nm (indicado por D₃ na Figura 1) próxima das, já conhecidas, linhas D₁ e D₂ do sódio. Esta linha foi observada, pela primeira vez, no espectro do sol durante o eclipse total de 1868.

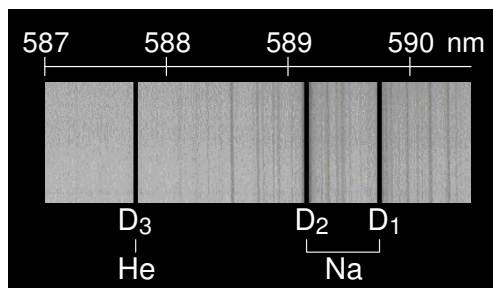


Figura 1. Linhas espectrais próximas a 588 nm

- c) Calcule a energia E [J] de um fóton com o comprimento de onda D₃ da linha espectral do hélio indicado na Figura 1.

A Figura 2 mostra uma diagrama de energia dos orbitais atômicos do hélio. As setas indicam as transições “permitidas” de acordo com o princípio espectroscópico.

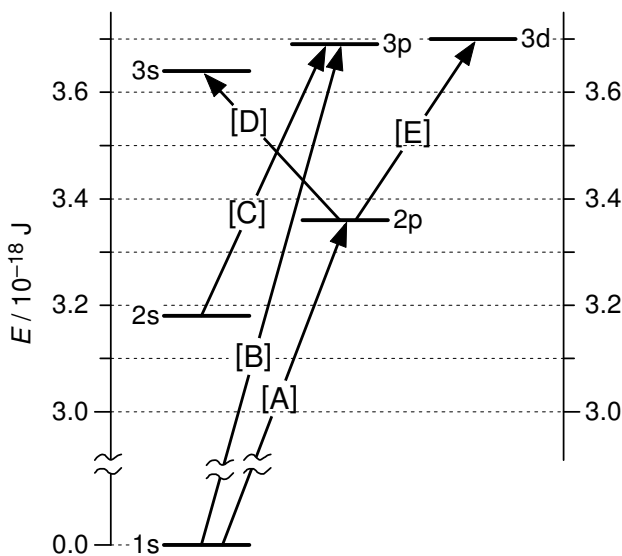


Figura 2. Diagrama de energia dos orbitais atômicos do hélio quando um elétron ocupa o orbital 1s.

- d) Dentre as opções de transições, de [A] a [E], identifique e assinale no caderno de respostas a transição relevante para a linha do hélio D₃ indicado na Figura 2.



- e) Assinale no caderno de respostas a alternativa que indica a equação que explica a presença de hélio na cleveíta.

O argônio também é encontrado em minerais como *malacon*.

- f) Assinale no caderno de respostas a alternativa que indica a equação que explica a presença de argônio em rochas.

Uma das mais fortes evidências para a monoatomicidade do argônio e do hélio é a razão entre a capacidade calorífica sob pressão constante e a capacidade calorífica sob volume constante, $\gamma = C_p / C_v$, que é exatamente 5/3 ($1,67 \pm 0,01$) para um gás monoatômico. A razão resultou da medida da velocidade do som v_s com o uso da equação abaixo, onde f e λ são a frequência e o comprimento de onda do som e R , T e M indicam constante universal dos gases, temperatura absoluta e massa molar, respectivamente.

$$v_s = f \lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

Para uma amostra de um gás desconhecido, o comprimento de onda do som medido foi $\lambda = 0,116$ m sob uma frequência de $f = 3520$ Hz ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$) e temperatura de $15,0$ °C e sob pressão atmosférica ($1,013 \times 10^5$ Pa). A densidade ρ do gás medida para estas condições foi de $0,850 \pm 0,005$ kg m⁻³.

- g) Calcule a massa molar M [kg.mol⁻¹] deste gás.
- h) Calcule a razão da capacidade calorífica γ para esta amostra de gás.
- i) Assinale no caderno de respostas a alternativa que indica o gás em questão.

Problem 2

6% of the total

2a	2b	2c	2d	2e	Total
4	4	4	3	5	20

Estrutura cristalina de haleto de metal alcalino

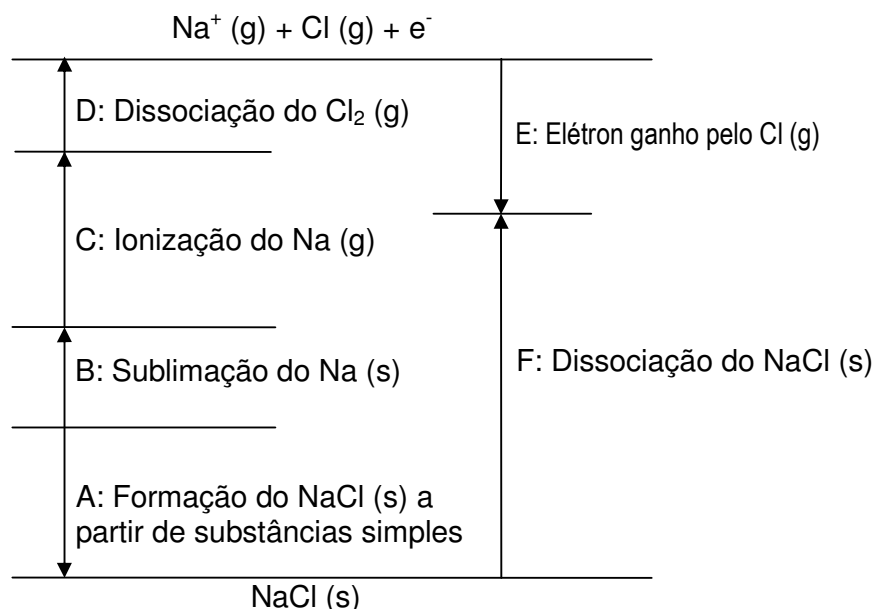
Em cristais de compostos iônicos, os cátions geralmente ocupam os interstícios da rede cristalina dos ânions no arranjo mais compacto possível. A estrutura de um cristal iônico como o cloreto de sódio, torna-se estável quando os cátions estão em contato com os ânions mais próximos.

- No cristal de cloreto de sódio, tanto o íon Na^+ como o Cl^- formam um retículo cúbico de face centrada. Indique os números de íons Na^+ e Cl^- em uma célula unitária e os números de coordenação dos íons Na^+ e Cl^- no cristal de cloreto de sódio.
- Os raios iônicos dos íons Na^+ e Cl^- no cristal de cloreto de sódio são 0,102 nm e 0,181 nm, respectivamente. Calcule a densidade [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] do cristal de cloreto de sódio.

Ciclo de Born-Haber e entalpia de rede

Em compostos iônicos inorgânicos como o cloreto de sódio, o calor de formação do cristal a partir dos íons gasosos é muito alto, e a contribuição da variação da entropia é pequena. Por isso, a entalpia de formação do cristal é estimada a partir de entalpias conhecidas com o uso do ciclo de Born-Haber.

- A figura abaixo mostra o ciclo de Born-Haber do NaCl. Os índices “g” e “s” representam os estados “gasoso” e “sólido”, respectivamente. Mostre as equações químicas que representam as etapas A e F.



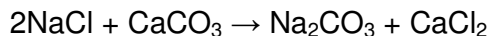
- d) Calcule a entalpia de formação do cristal de NaCl [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] usando as seguintes entalpias fornecidas para cada etapa do ciclo de Born-Haber.

Formação de NaCl (s)	Sublimação de Na (s)	Ionização do Na (g)	Dissociação do $\text{Cl}_2(\text{g})$	Elétron ganho pelo Cl (g)
$-411 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$496 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-349 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

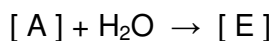
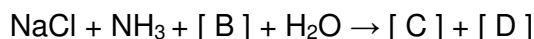
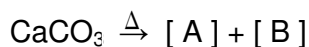
Síntese de carbonato de sódio pelo processo amônia-soda (processo Solvay)

Carbonato de sódio (*anhydrous soda ash*) é uma matéria prima usada na fabricação de vidro, medicamentos, detergentes alcalinos etc.

- e) A reação química total do processo amônia-soda é representada a seguir:



Esta reação entre cloreto de sódio e carbonato de cálcio não ocorre diretamente. O processo apresenta cinco reações, que envolvem amônia, como indicado a seguir:



onde Δ representa o tratamento com aquecimento. Insira nos espaços apropriados as fórmulas químicas dos compostos de [A] a [E] das reações indicadas acima.

Problema 3

7% do total

3a	3b	3c	3d	Total
2	3	1	3	9

A demanda química de oxigênio (*chemical oxygen demand*, COD) refere-se à quantidade de substância oxidável, tal como compostos orgânicos, presente em uma solução-amostra e é usada como indicador da qualidade água em mares, lagos e pântanos. Por exemplo: o COD da água tratada é mantido abaixo de 1 mg.L^{-1} . O COD (mg.L^{-1}) é representado pela massa de O_2 (mg) que recebe a mesma quantidade de elétrons que poderia ser recebida por um oxidante forte quando 1 L de uma solução-amostra é tratada com ele. Um exemplo deste procedimento é mostrado abaixo.

Procedimento analítico

1,00 L de uma solução-amostra foi acidificado com quantidade suficiente de ácido sulfúrico e os íons cloretos foram removidos pela adição de solução de nitrato de prata. À solução-amostra foram adicionados $1,00 \times 10^{-1} \text{ L}$ de solução de permanganato de potássio $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, e a mistura foi aquecida por 30 min. Posteriormente, $1,00 \times 10^{-1} \text{ L}$ de solução padrão de oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ou NaOOC-COONa) $1,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ foi adicionado, e a mistura foi bem agitada. Os íons oxalatos que não reagiram foram titulados com solução de permanganato de potássio $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, consumindo $3,00 \times 10^{-2} \text{ L}$ dessa solução na titulação

- Escreva a equação da reação redox do permanganato de potássio com oxalato de sódio.
- Calcule a quantidade de O_2 (mg) que oxida o mesmo número de mols de substância que seria oxidada por $1,00 \times 10^{-3} \text{ mL}$ de permanganato de potássio $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Dentre as opções abaixo, assinale aquela que melhor justifica a remoção dos íons cloretos:
 - Alguns dos íons cloretos reagem com permanganato de potássio, resultando em um erro na COD.
 - Alguns dos íons cloretos reagem com oxalato de sódio, resultando em um erro na COD.
 - Alguns dos íons cloretos reagem com compostos orgânicos presentes na solução-amostra, resultando em um erro na COD.
 - Uma cor é desenvolvida durante a titulação, resultando em um erro na COD.
- Calcule a COD (mg.L^{-1}) da solução-amostra descrita no procedimento analítico acima.

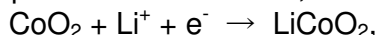
Problema 4

6% do total

4a	4b	4c	4d	Total
2	3	2	1	8

Uma bateria recarregável de íons de lítio foi desenvolvida no Japão.

A força eletromotriz padrão da bateria é 3,70 V. Considere que a meia-reação no catodo é



E a meia-reação no anodo é



- Escreva a equação da reação total da bateria e calcule o valor da energia de Gibbs padrão da reação [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$].
- A cela da bateria é construída, usando LiCoO_2 e grafite (C) como os materiais dos eletrodos. Calcule a massa do anodo, quando completamente carregado e quando completamente descarregado, se 10,00 g de LiCoO_2 e 10,00 g de grafite (C) estão presentes inicialmente.
- Calcule a energia máxima, gerada por massa de bateria de íons de lítio [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]. Considere que é usada a proporção correta dos materiais do catodo e do anodo necessários para ocorrer a reação completa e que a soma das massas dos eletrodos é 50,0% da massa total de bateria. Para comparação, a densidade de energia das baterias de chumbo-ácido, usadas nos carros é cerca $200 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- Como uma solução aquosa não pode ser usada como eletrólito, uma solução orgânica é usada na bateria de íons de lítio. Escreva a fórmula química do gás que seria gerado se tivesse água no eletrólito.

Problema 5

7% do total

5a-1	5a-2	5b	5c	5d	5e	5f	Total
1	1	2	2	3	4	5	18

Quando um átomo X absorve radiação com um fóton de energia maior que a sua energia de ionização, o átomo é ionizado, gerando um íon X^+ e, ao mesmo tempo, o elétron (chamado de fotoelétron) é ejetado. Neste evento, a energia é conservada como mostrado na Figura 1, isto é,

Energia do fóton ($h\nu$) = Energia de ionização (IE) de X + energia cinética do fotoelétron.

Quando uma molécula, por exemplo, H_2 , absorve luz de comprimento de onda curto, o fotoelétron é ejetado e um íon H_2^+ com uma variedade de estados vibracionais é produzido. Um espectro fotoeletrônico é um gráfico do número de fotoelétrons como uma função da energia cinética dos fotoelétrons. A figura 2 mostra um típico espectro fotoeletrônico quando H_2 no estado vibracional mais baixo é irradiado com luz monocromática de 21,2 eV. Fotoelétrons não são detectados acima de 6,0 eV.

O eV é uma unidade de energia e 1.0 eV é igual a $1,6 \times 10^{-19}$ J.

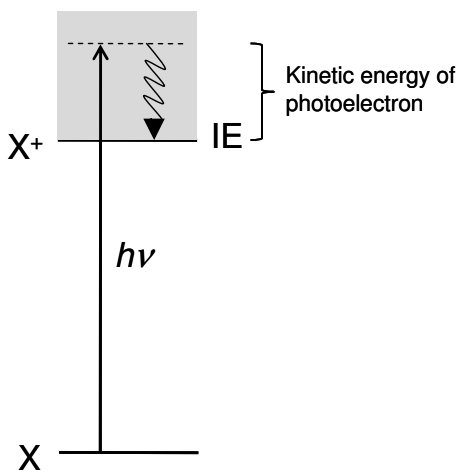


Figura 1. Diagrama esquemático de Espectroscopia fotoeletrônica.

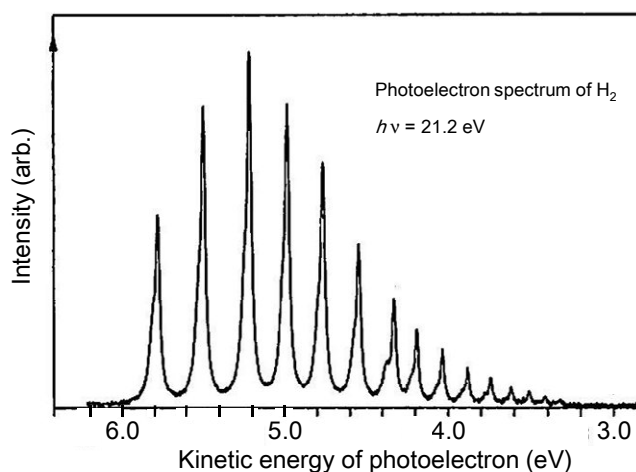


Figure 2. Espectro fotoeletrônico do H_2 . A energia da luz incidente é de 21,2 eV.

a-1) Determine a diferença de energia ΔE_{A1} (eV) entre H_2 ($v = 0$) e H_2^+ ($v_{ion} = 0$), expressando-a com uma casa decimal. v and v_{ion} representam os números quânticos vibracionais de H_2 e H_2^+ , respectivamente.

a-2) Determine a diferença de energia ΔE_{A2} (eV) entre H_2^+ ($v_{ion} = 0$) e H_2^+ ($v_{ion} = 3$), expressando-a com uma casa decimal.

b) Os níveis eletrônicos de energia E_n^H de um átomo de hidrogênio são dados pela equação

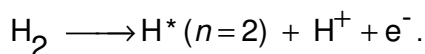
$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Onde n é o número quântico principal, e Ry é uma constante com dimensões de energia. A energia de $n = 1$ para $n = 2$ para o átomo de hidrogênio é 10,2 eV. Calcule a energia de ionização E_B (eV) do átomo de hidrogênio, expressando-a com uma casa decimal.

c) A barreira de energia para a geração de dois átomos de hidrogênio eletronicamente excitados H^* ($n = 2$) a partir de H_2 ($v = 0$) foi deduzida em um experimento como 24,9 eV. Determine a energia de ligação E_C (eV) do H_2 expressando-a com uma casa decimal.

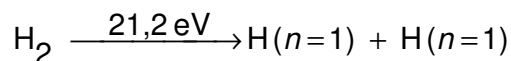
d) Considerando um ciclo de energia, determine a energia de ligação E_D (eV) do H_2^+ expressando-a com uma casa decimal. Se você não tem os valores de E_B e E_C , então use 15,0 eV e 5,0 eV para E_B e E_C , respectivamente.

e) Calcule a barreira de energia E_E (eV) da seguinte reação de ionização dissociativa, expressando-a com uma casa decimal:



Se você não tem os valores de E_B e E_C , então use 15,0 eV e 5,0 eV para E_B e E_C , respectivamente.

f) Quando H_2 absorve luz monocromática de 21,2 eV, o seguinte processo de dissociação ocorre ao mesmo tempo.



Os dois átomos de hidrogênio se movem em direções opostas com a mesma velocidade. Calcule a velocidade u (m.s^{-1}) dos átomos de hidrogênio gerados na reação acima. Considere que o H_2 está em repouso. Se você não tem um valor para E_C , então use o valor de 5,0 eV para E_C .

Problema 6

6% do total

6a	6b	6c	6d	Total
5	4	6	11	26

Leia a descrição dos quatro compostos orgânicos isoméricos **A**, **B**, **C**, e **D**. Todos têm a mesma fórmula molecular $C_8H_{10}O$ e contêm um anel benzênico. Responda às questões que se seguem. No caso da ocorrência de estereoisômeros apresente todas as fórmulas estruturais dos mesmos. Atenção: a apresentação de estruturas erradas será penalizada.

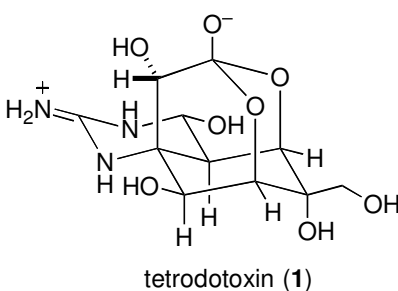
- (1) A adição de um pedaço de sódio metálico aos compostos A, B e C contidos nos respectivos tubos de ensaio, à temperatura ambiente, permitiu verificar que só há liberação de hidrogênio gasoso no caso do composto **C**.
 - Quando uma solução aquosa de cloreto de ferro(III) é adicionada aos compostos **C** e **D**, não se observa alteração de cor no caso do **C**, enquanto no caso do composto **D** a solução fica colorida.
 - (2) O composto A é oxidado quando lhe é adicionada uma solução aquosa de permanganato de potássio e a mistura é aquecida; após a acidificação e purificação desta mistura é possível isolar ácido benzóico.
 - (3) Quando um átomo de hidrogênio do anel benzênico é trocado por um átomo de cloro, é possível obter quatro isômeros estruturais monoclorados a partir do composto **B**, enquanto só dois destes isômeros são obtidos a partir do composto **D**.
 - A hidrogenação, usando um catalisador, do anel benzênico dos compostos **C** e **D** origina álcool(is) saturado(s). Verificou-se que o(s) álcool(is) saturado(s) obtidos do composto **C** não apresentam carbonos estereogênicos, enquanto no caso do composto **D** apresentam.
- a) Dentre todos os compostos orgânicos isoméricos com a fórmula molecular $C_8H_{10}O$ que contêm um anel benzênico, escreva as fórmulas estruturais de todos os isômeros que NÃO liberam hidrogênio gasoso quando sujeitos ao procedimento sublinhado em (1), no qual um pedaço de sódio é adicionado a compostos puros, quando as amostras são líquidas e as soluções concentradas em solventes apróticos no caso de amostras sólidas.
 - b) Dentre todos os compostos orgânicos isoméricos com a fórmula molecular $C_8H_{10}O$ que contêm um anel benzênico, escreva as fórmulas estruturais de todos os isômeros que originam ácido benzóico quando sujeitos ao procedimento sublinhado em (2).
 - c) Dentre todos os compostos orgânicos isoméricos com a fórmula molecular $C_8H_{10}O$ que contêm um anel benzênico, escreva as fórmulas estruturais de todos os isômeros que podem originar quatro isômeros estruturais monoclorados diferentes quando sujeitos ao procedimento sublinhado em (3).
 - d) Escreva as fórmulas estruturais dos compostos **A**, **B**, **C** e **D**. Nos casos em que é possível mais do que um isômero, escreva a fórmula estrutural de todos.

Problema 7

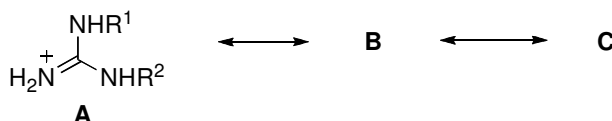
7% do total

7a	7b	7c	7d	Total
4	9	6	5	24

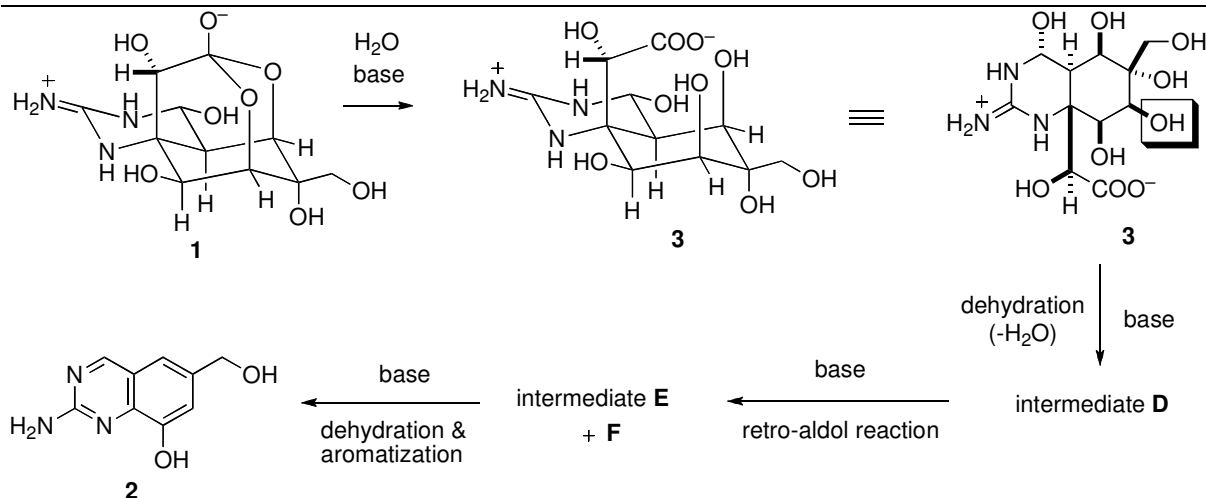
Algumas variedades de peixe balão, *Fugu* em japonês, atinge preços elevadíssimos no Japão. Dado que as vísceras (especialmente as ovas e o fígado) do peixe contêm um composto altamente tóxico (tetrodotoxin), envenenamentos por ingestão ocorrem frequentemente. A “tetrodotoxin” (**1**) tem sido estudada desde o início do século XX e a sua estrutura química foi elucidada em 1964.



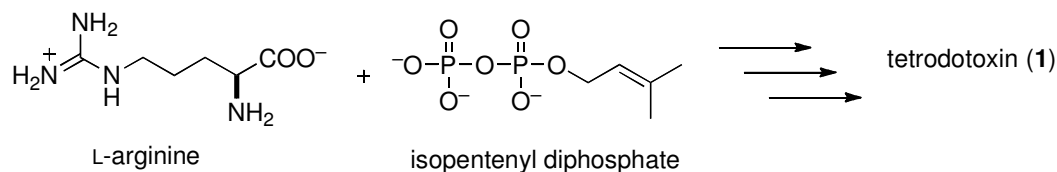
- a) O grupo guanidina presente na “tetrodotoxin”, apresenta elevado carácter básico. O íon guanidínio resultante da protonação do grupo guanidina é estabilizado por ressonância. Escreva as duas estruturas de ressonância **B** e **C**.



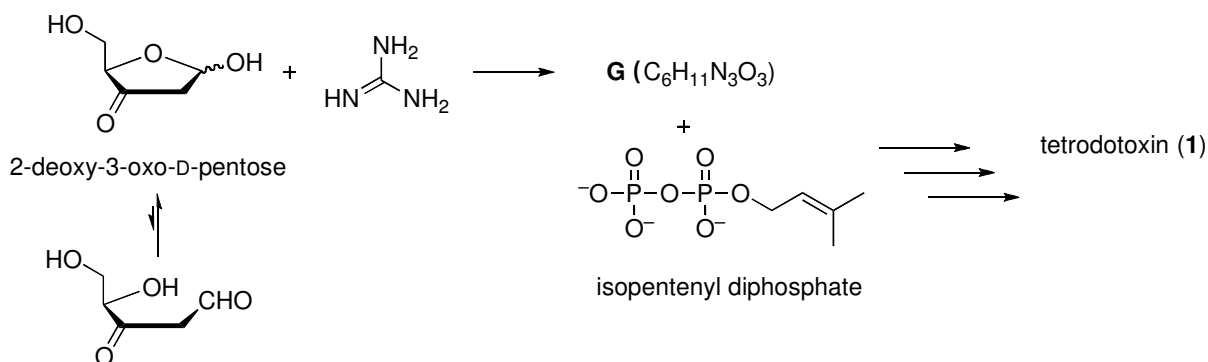
- b) Muitas reações de derivatização foram efetuadas durante os estudos de identificação da “tetrodotoxin”. O tratamento da “tetrodotoxin” (**1**) com uma solução etanólica de hidróxido de potássio, e sob aquecimento, origina o derivado da quinazolina **2**, o qual possibilita um conhecimento sobre o esqueleto base da “tetrodotoxin”. O mecanismo da reação pode ser descrito da seguinte forma: primeiro, a “tetrodotoxin” é hidrolizada para o carboxilato **3**. Depois o grupo hidroxila contornado com um quadrado é removido na presença de uma base originando o intermediário **D**. Uma reação retro-aldólica de **D** quebra a ligação carbono-carbono, originando os intermediários **E** e **F**. Finalmente, a desidratação e aromatização de **E** origina o derivado da quinazolina **2**. Proponha as estruturas dos intermediários **D**, **E** e **F**.



- c) Apesar da biossíntese da “tetrodotoxin” permanecer incerta, há uma proposta na qual a “tetrodotoxin” é obtida biologicamente a partir da L-arginina e do difosfato de isopentenilo. Entre os carbonos existentes na “tetrodotoxin”, faça um círculo em torno daqueles que você considera que são provenientes da L-arginina.



- d) Na década de 90, foi proposta uma via biossintética alternativa para a biossíntese da “tetrodotoxin”. A condensação entre a 2-deoxi-3-oxo-D-pentose e a guanidina origina o intermediário **G**, que contém uma unidade cíclica de guanidina (fórmula molecular $C_6H_{11}N_3O_3$). A “tetrodotoxin” pode ser biologicamente obtida através do intermediário **G** e do difosfato de isopentenilo. Proponha a estrutura do intermediário **G** indicando a estereoquímica.



Problema 8

6% do total

8a-1	8a-2	8a-3	8b-1	8b-2	Total
2	4	3	4	7	20

A reação de esterificação entre moléculas bifuncionais é um processo típico de polimerização linear (frequentemente designada por polimerização de condensação), tal como se mostra na equação (1). O controle das condições de polimerização e os procedimentos usados determinam o comprimento da cadeia polimérica, isto é, a *grau médio de polimerização*, $\bar{X}$ (atenção que $\bar{X} = 2n$ no presente caso). Como $\bar{X}$ (e também n) é um número médio, raramente é um número inteiro, sendo frequentemente um valor com casas decimais.



O valor de $\bar{X}$ pode ser estimado a partir do consumo dos grupos funcionais (neste caso, -COOH e -OH). Define-se o grau de reação p , como $p = (N_0 - N) / N_0$ (≤ 1), onde N_0 e N são o número total de grupos funcionais, respectivamente, antes e depois da polimerização.

Para cada grupo funcional de moléculas do ácido dicarboxílico (**A**) e de moléculas do diol (**B**), adicionamos os índices “A” ou “B” ficando respectivamente da seguinte forma N_{A0} , N_{B0} , N_A ou N_B , isto é, $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$ e $N = N_A + N_B$. Quando a quantidade inicial de reagentes não está balanceada, ou seja, $N_{A0} \neq N_{B0}$, $\bar{X}$ é expresso por p_A e r como se mostra na equação (2), onde $r = N_{A0} / N_{B0}$ (≤ 1) e $p_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0}$. Quando $r = 1$, p_A é idêntico ao p e a equação (2) torna-se igual à equação de Carothers.

$$\bar{X} = (1 + r) / (1 + r - 2p_A r) \quad (2)$$

a) Uma amostra de nylon-6,6 foi preparada por policondensação entre uma mistura equimolar de ácido adípico (ácido hexanodióico) e a hexametilenodiamina (hexano-1,6-diamina).

a-1) Escreva a estrutura química desta amostra de nylon-6,6. [Atente para quais são os grupos terminais existentes quando a policondensação ocorre a partir de uma mistura *equimolar*].

a-2) Considerando que esta amostra de nylon-6,6 tem um peso molecular médio $\bar{M}$, de 5507,25 (g.mol⁻¹), calcule o valor de $\bar{X}$ até a *segunda casa decimal*.

a-3) Calcule o valor de p necessário para preparar esta amostra de nylon-6,6 de $\bar{M} = 5507,25$ (g mol⁻¹) até a *quinta casa decimal*. Se você não obteve qualquer valor numérico na questão a-2), utilize o valor 52,50.



b) O menor peso molecular do poliéster (oligoéster) é obtido a partir da mistura de 36,54 (g) ácido adípico (ácido hexanodióico) e uma quantidade desconhecida [***W*** (g)] de butano-1,4-diol (Bdiol). Nas condições onde $p_A \rightarrow 1$, obtem-se um oligoéster com ***X*** = 11,00 que apresenta unidades Bdiol nos dois terminais.

b-1) Escreva a estrutura química correta deste oligoéster, com ***X*** = 11,00.

b-2) Calcule a quantidade desconhecida, ***W*** (g), até a primeira casa decimal.

Problema 9

7% do total

9a	9b	9c	9d	9e	9f	Total
4	2	8	4	8	8	34

α -Ciclodextrina (α CyD), que é um oligossacarídeo cíclico com seis ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$ de unidades α -D-glucopiranosídeo, pode ser representada como um toróide (Figura 1). As unidades de α -D-glucopiranosose na α CyD são usualmente representadas na conformação em cadeira mais estável.

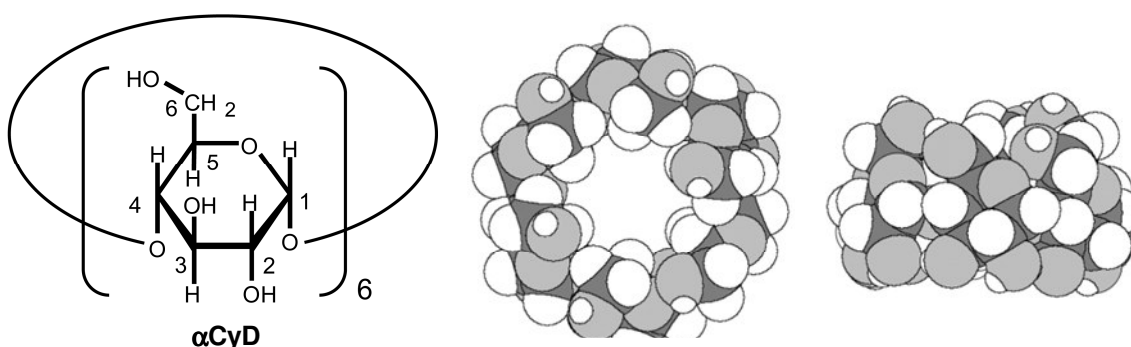
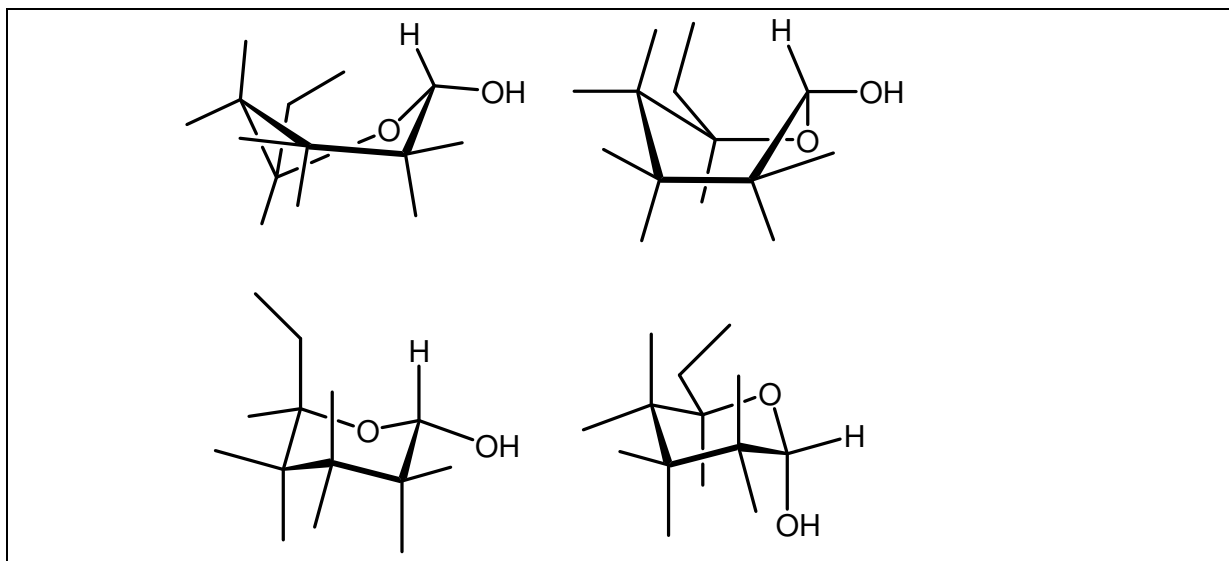
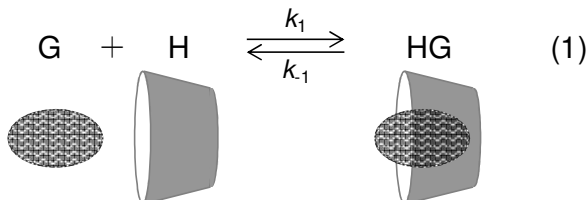


Figure 1. Modelo preenchido da α CyD. Esquerda: vista através do buraco. Direita: vista de lado.

- a) Indique a configuração absoluta (*R* ou *S*) dos carbonos assimétricos C-2 e C-5 da D-glucose. Desenhe também a estrutura da glucose na forma aberta indicando a estereoquímica correta.
- b) Das quatro conformações incompletas apresentadas para a α -D-glucopiranosose escolha a conformação mais estável. Indique-a, na folha de respostas, fazendo um círculo em torno dela. Represente ainda os quatro grupos OH e os quatro átomos H de forma a completar a estrutura da α -D-glucopiranosose.



A α CyD em água é capaz de hospedar moléculas hidrofóbicas. Quando a relação estequiométrica hospedeiro(host) / hóspede(guest) (H/G) é 1/1, a complexação da inclusão pode ser descrita pelo seguinte equilíbrio.



onde k_1 e k_{-1} são as constantes de velocidade respectivamente para a reação direta e para a inversa. A complexação do hóspede pela α CyD produz alterações nos deslocamentos químicos presentes no espectro de RMN de ^1H . A figura 2 mostra parte do espectro de RMN de ^1H (os sinais correspondentes ao H-1 da α CyD) onde se detecta a alteração nos deslocamentos químicos com a adição de diferentes quantidades de diiodeto de 1,10-bis(trimetilamônio)decano (BTAD). O sinal em forma de duplete a 5,06 ppm é correspondente ao H-1 da forma livre de α CyD, enquanto o sinal em forma de duplete a 5,14 ppm é correspondente ao H-1 da α CyD complexada com BTAD. (Atenção: os espectros apresentados na figura 2 foram obtidos numa situação de equilíbrio).

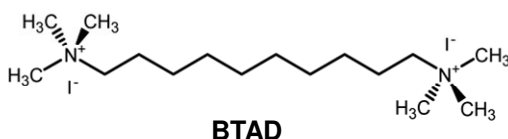
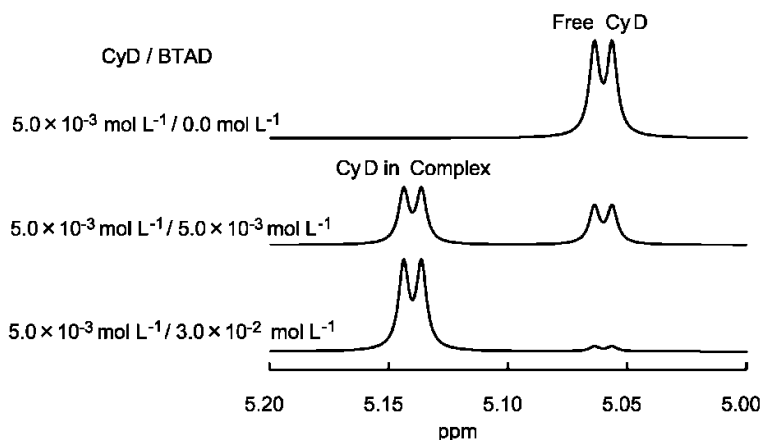
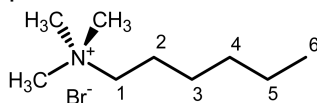


Figure 2. Expansão do espectro de RMN de ^1H (os sinais correspondente ao H-1 da α CyD) de soluções contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ α CyD e $0-3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ BTAD.



- c) No espectro da solução contendo α CyD/BTAD igual a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} / 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a intensidade relativa dos dupletos a 5,06 e 5,14 ppm é 0,41 e 0,59, respectivamente. Calcule, apresentando o resultado com 2 algarismos significativos, a constante de equilíbrio, K , para a reação de complexação por inclusão de α CyD/BTAD.

A complexação da α CyD com o brometo de hexatrimetilamônio (HTAB) aparece no espectro de RMN de maneira diferente da complexação entre α CyD/BTAD. A Figura 3 mostra uma parte do espectro de RMN de ^1H (os sinais correspondentes ao H-6 do HTAB) de soluções de α CyD/HTAB. O sinal aparece na forma de um tripleto (não dois tripletos) e seu deslocamento químico depende da concentração de α CyD, variando desde a posição inicial no HTAB livre até a posição observada para o HTAB complexado com α CyD, variando conforme a fração do complexo nas soluções de α CyD/HTAB. Os sinais de H-6 do HTAB livre e da forma de HTAB complexado com α CyD são os tripletos em 0,740 ppm e 0,860 ppm, respectivamente.



HTAB

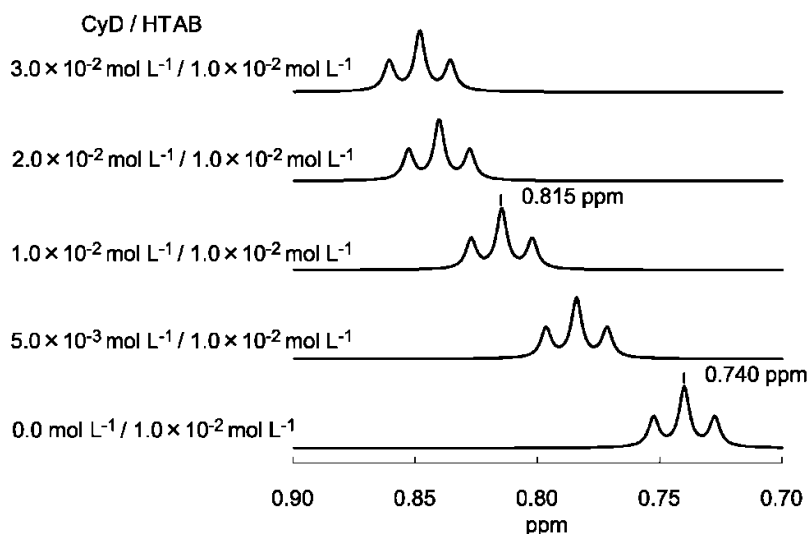


Figure 3. Expansão do espectro de RMN de ^1H (o sinal correspondente ao H-6 do HTAB) de soluções $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ HTAB and $0-3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ α CyD.

- d) O sinal do HTAB nas soluções de α CyD/HTAB aparece na forma de um tripleto, cujo deslocamento depende da concentração de α CyD. Escolha dentre as opções seguintes a(s) que interpreta(m) coerentemente os resultados obtidos nos espectros.

Dica: quando a molécula hóspede se move rápida e repetidamente para dentro e fora da α CyD apenas um sinal do hóspede é observado, no deslocamento químico médio entre o sinal do hóspede livre e do hóspede dentro da α CyD.

- k_1 de α CyD/HTAB $>$ k_1 de α CyD/BTAD
 - k_1 de α CyD/HTAB $<$ k_1 de α CyD/BTAD
 - K de α CyD/HTAB $>$ K de α CyD/BTAD
 - K de α CyD/HTAB $<$ K de α CyD/BTAD
- e) O sinal do HTAB a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}/1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ α CyD/HTAB encontra-se em 0,815 ppm. Calcule, apresentando o resultado com 2 algarismos significativos, a constante K para a reação de complexação de α CyD/HTAB.
- f) A $40,0^\circ\text{C}$ e $60,0^\circ\text{C}$, a constante K para a complexação de α CyD/HTAB é $3,12 \times 10^2$ e $2,09 \times 10^2$, respectivamente. Calcule, apresentando o resultado com 2 algarismos significativos, a variação de entalpia, ΔH° [kJ.mol^{-1}], e a variação de entropia, ΔS° [$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$]. (Ignore o fato de ΔH° e ΔS° dependerem da temperatura).