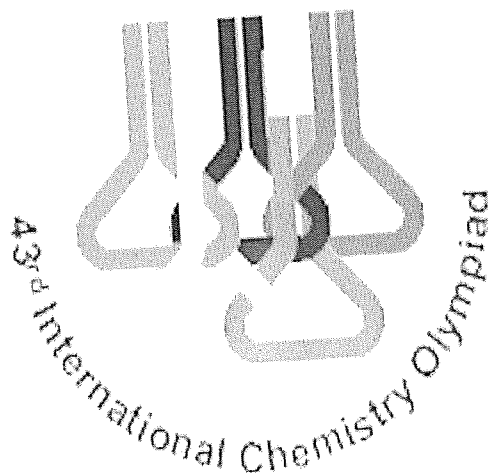


Nome: _____

Código: _____

2011 Ankara, TURKEY



43rd International Chemistry Olympiad

Problemas Teóricos

**14 de Julho de 2011
Ankara, Turquia**

Nome:

Código:

Instruções

- Escreva o seu nome e código em cada página.
- Este exame tem 8 problemas e 33 páginas.
- Você tem 5 horas para trabalhar com os problemas. **Comece** somente quando o comando **START** for dado.
- Use somente a caneta e a calculadora fornecidas.
- Todos os resultados devem ser escritos no espaços apropriados. Qualquer coisa escrita noutra local não será pontuada. Se necessário, use o verso das folhas como rascunho.
- Escreva os cálculos relevantes nos espaços apropriados quando necessário. Será dada a pontuação total para as respostas corretas com os cálculos.
- Quando finalizar o exame, coloque as folhas dentro do envelope fornecido. Não lacre o envelope.
- Você deve **parar** o que estiver fazendo quando o comando **STOP** for dado.
- Só saia do seu lugar quando o supervisor der permissão.
- A prova oficial deste exame em Inglês está disponível. Se você necessitar de algum esclarecimento pode solicitá-la.

Nome: _____

Código: _____

Constantes e Fórmulas

Constante de Avogadro:

$$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Equação do gás ideal: $PV = nRT$

Constante dos Gases:

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$0,08205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Energia de um fóton: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Constante de Faraday:

$$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Energia Livre de Gibbs: $G = H - TS$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$$

Constante de Planck:

$$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

Velocidade da luz:

$$c = 3,000 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Equação de Faraday: $Q = it$

Zero da escala Celsius:

$$273,15 \text{ K}$$

Equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$$

$$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$K_w = 1,0 \times 10^{-14}$$

a 25 °C

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Lei de velocidade integrada para reação de ordem zero:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

Lei de velocidade integrada para reação de primeira ordem:

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

Tabela Periódica dos Elementos com as Massas Atômicas Relativas

1 H 1,008																	2 He 4,003
3 Li 6,941	4 Be 9,012											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									13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	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 [98]	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 La 138,91	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 (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226,0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													
58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	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				
90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np 237,05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)				

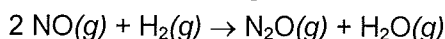
Nome: _____

Código: _____

Problema 1**7,0 % do total**

a	b	c	d			e	Problema 1	x%
			i	ii	iii			
3	2	6	6	1,5	1	2,5	22	7,0

Os óxidos de nitrogênio, poluentes comuns do ar atmosférico são formados principalmente por óxido nítrico, NO, e dióxido de nitrogênio, NO₂. O óxido nítrico atmosférico é essencialmente formado durante as tempestades e nos motores de combustão interna. Em altas temperaturas o NO reage com H₂ e produz óxido nitroso, N₂O, um gás de efeito estufa.



No estudo da cinética desta reação a 820 °C, as velocidades iniciais para a formação de N₂O foram medidas usando várias pressões parciais iniciais de NO e H₂.

Exp.	Pressão inicial, torr		Velocidade inicial de produção de N ₂ O, torr·s ⁻¹
	P _{NO}	P _{H₂}	
1	120,0	60,0	8,66×10 ⁻²
2	60,0	60,0	2,17×10 ⁻²
3	60,0	180,0	6,62×10 ⁻²

Neste problema não use concentrações. Use unidades de pressão em torr e tempo em segundos.

a. Determine a lei de velocidade experimental e calcule a constante de velocidade.

Nome:

Código:

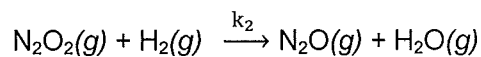
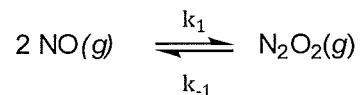
- b. Calcule a velocidade inicial de consumo de NO, se $2,00 \times 10^2$ torr de NO e $1,00 \times 10^2$ torr H_2 forem misturados a $820 \text{ }^\circ\text{C}$. (Se você não tiver o valor da constante de velocidade, use 2×10^{-7} com a unidade apropriada.)

- c. Calcule o tempo gasto para reduzir a pressão parcial de H_2 a metade do seu valor, se $8,00 \times 10^2$ torr de NO e 1,0 torr de H_2 forem misturados a $820 \text{ }^\circ\text{C}$. (Se você não tiver o valor da constante de velocidade, use 2×10^{-7} com a unidade apropriada.)

Nome:

Código:

d. Um mecanismo proposto para a reação entre NO e H₂ é dado abaixo:



i. Deduza a lei de velocidade para a formação de N₂O a partir do mecanismo proposto usando a aproximação do estado estacionário para o intermediário.

ii. Sob que condições esta lei de velocidade se reduz à lei obtida experimentalmente na **Parte a**?

Se $k_{-1} \ll k_2 P_{\text{H}_2}$

Se $k_{-1} \gg k_2 P_{\text{H}_2}$

Se $k_{-1} > k_2$

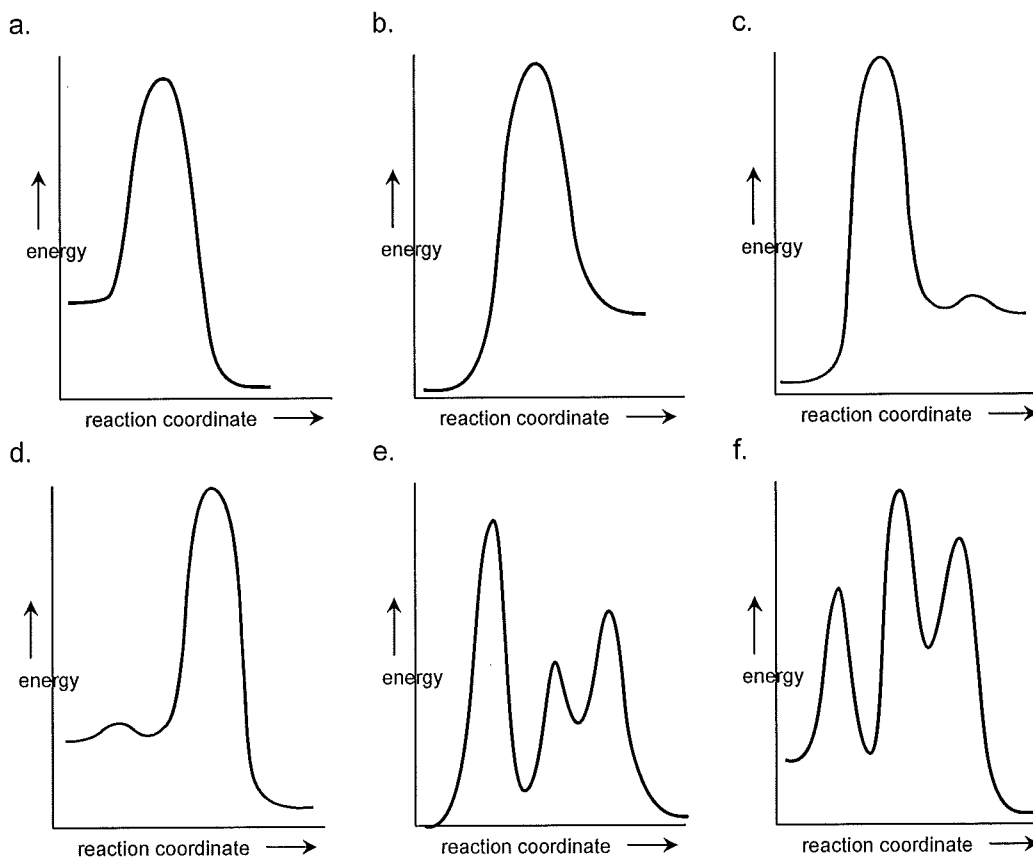
Se $k_1 > k_{-1}$

Nome:

Código:

iii. Exprese a constante de velocidade determinada experimentalmente k em termos de k_1 , k_{-1} e k_2 .

e. Assinale no quadro a letra correspondente ao diagrama de energia que é consistente com o mecanismo de reação proposto e com a lei de velocidade experimental.



a)	b)	c)	d)	e)	f)
----	----	----	----	----	----

Nome:

Código:

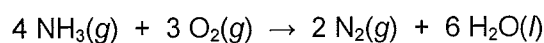
Problema 2

7,0 % do total

a	b			Problema 2	x%
	i	ii	iii		
6	9	6	2	23	7,0

Amônia anidra é um combustível líquido alternativo muito limpo e de alta densidade de energia. Ela não libera nenhum gás estufa na sua combustão.

Em um experimento, NH_3 gasosa é queimada com O_2 em um recipiente de volume fixo de acordo com a equação abaixo.



Os estados iniciais e finais estão a 298 K. Após a combustão com 14,40 g de O_2 , uma parte de NH_3 não é consumida.

a. Calcule o calor liberado no processo.

Dados: $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Calor liberado = kJ

Nome:

Código:

- b. Para determinar a quantidade de gás NH_3 dissolvida na água produzida durante o processo de combustão, uma amostra de 10,00 mL da solução aquosa foi retirada do frasco onde ocorreu a reação e adicionada a 15,0 mL de uma solução 0,0100 M de H_2SO_4 . A solução resultante foi titulada com uma solução padronizada 0,0200 M de NaOH e o ponto de equivalência foi atingido em 10,64 mL. ($K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$; $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,1 \times 10^{-2}$)
- i. Calcule o pH da solução no recipiente após a combustão.

Nome:

Código:

- ii. No ponto final da titulação, íons NH_4^+ e SO_4^{2-} estão presentes na solução. Escreva as equações para os equilíbrios relevantes que mostrem como a presença destes dois íons afeta o pH e calcule as suas constantes de equilíbrio.

- iii. Assinale a alternativa que indica corretamente o pH da solução no ponto de equivalência.

pH > 7,0

pH = 7,0

pH < 7,0

Nome:

Código:

Problema 3**8,0 % do total**

a	b	c		d	Problema 3	x%
		i	ii			
7	4	2	5	5	23	8,0

A zero Kelvin, a energia total de uma molécula diatômica gasosa AB é dada aproximadamente por:

$$E = E_0 + E_{\text{vib}}$$

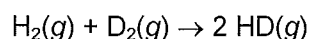
onde E_0 é a energia eletrônica do estado fundamental, e E_{vib} é a energia vibracional.

Valores permitidos de energias vibracionais são dados pela expressão:

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \varepsilon \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Onde h é a constante de Planck, v é número quântico vibracional, k a constante de força, e μ é a massa reduzida da molécula. A zero Kelvin, pode ser seguramente assumido que v é zero, e E_0 e k são independentes de substituição isotópica na molécula.

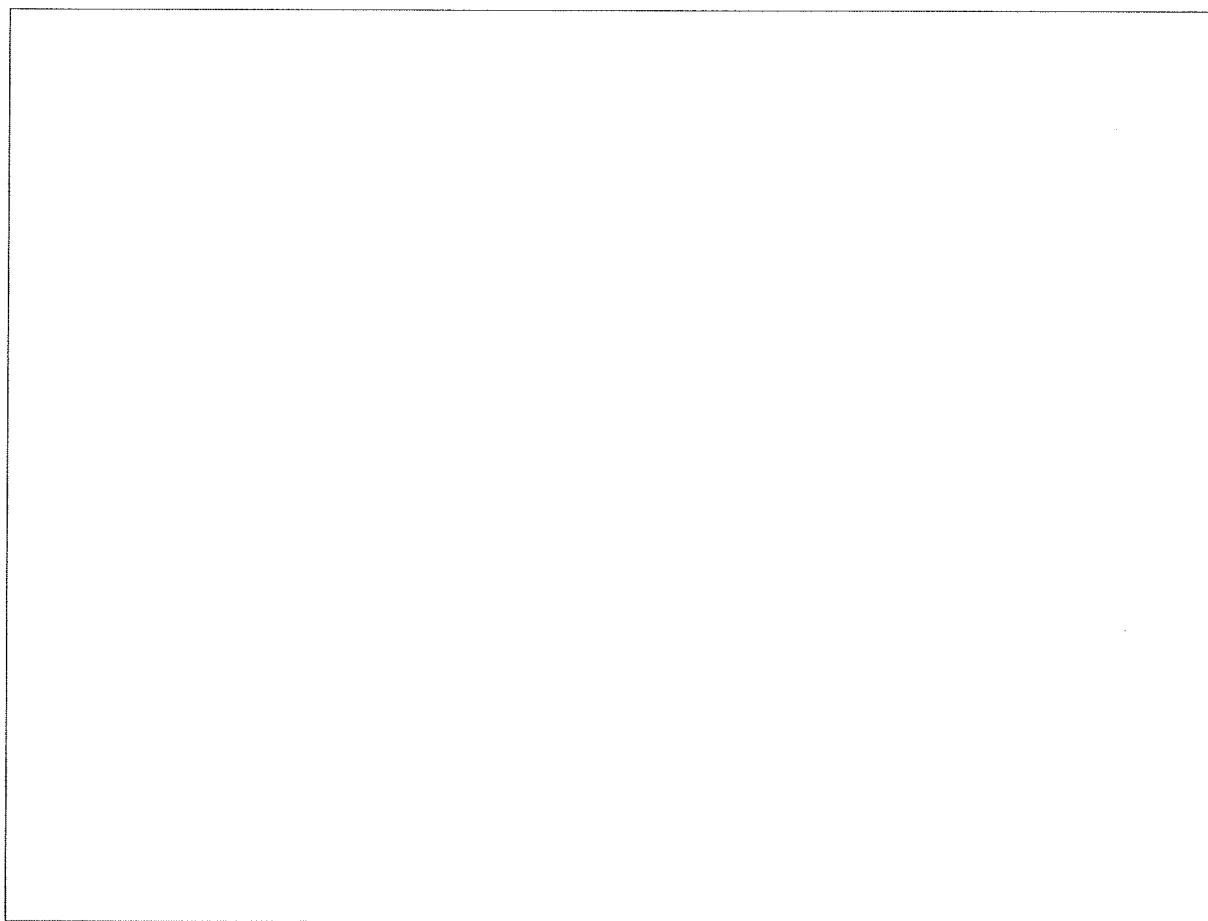
a. Calcule a variação de entalpia, ΔH , em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a seguinte reação a 0 K.



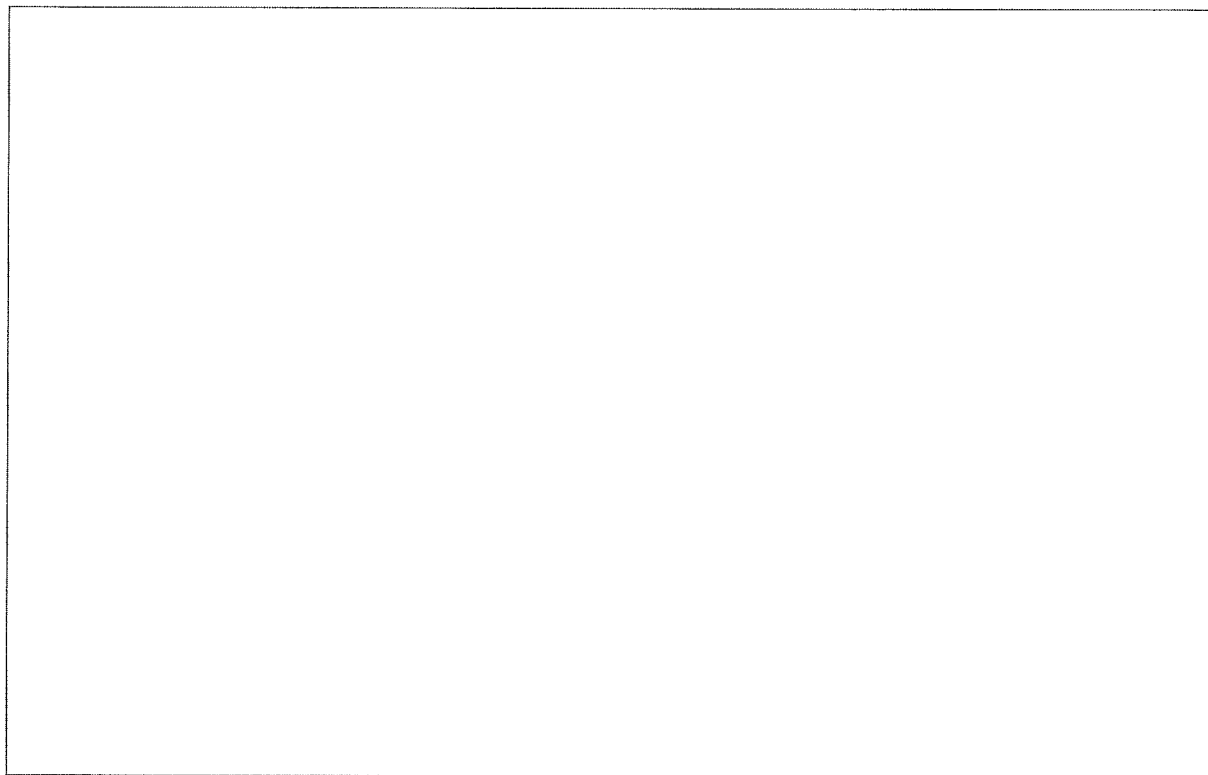
Deutério, D, é um isótopo do hidrogênio com número de massa 2. Para a molécula de H_2 , k é $575,11 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, e as massas molares isotópicas de H e D são $1,0078$ and $2,0141 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Dados: $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1,1546 \varepsilon_{\text{HD}}$ e $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0,8167 \varepsilon_{\text{HD}}$ a zero Kelvin.

Nome:

Código:



- b. Calcule a frequência, em s^{-1} , de fótons infravermelhos que podem se absorvidos pela molécula de HD. (Se você não tem o valor para ϵ_{HD} então use $8,000 \times 10^{-20} J$ para o cálculo.)



Nome:

Código:

c. As energias eletrônicas permitidas para o átomo de H são dadas pela expressão

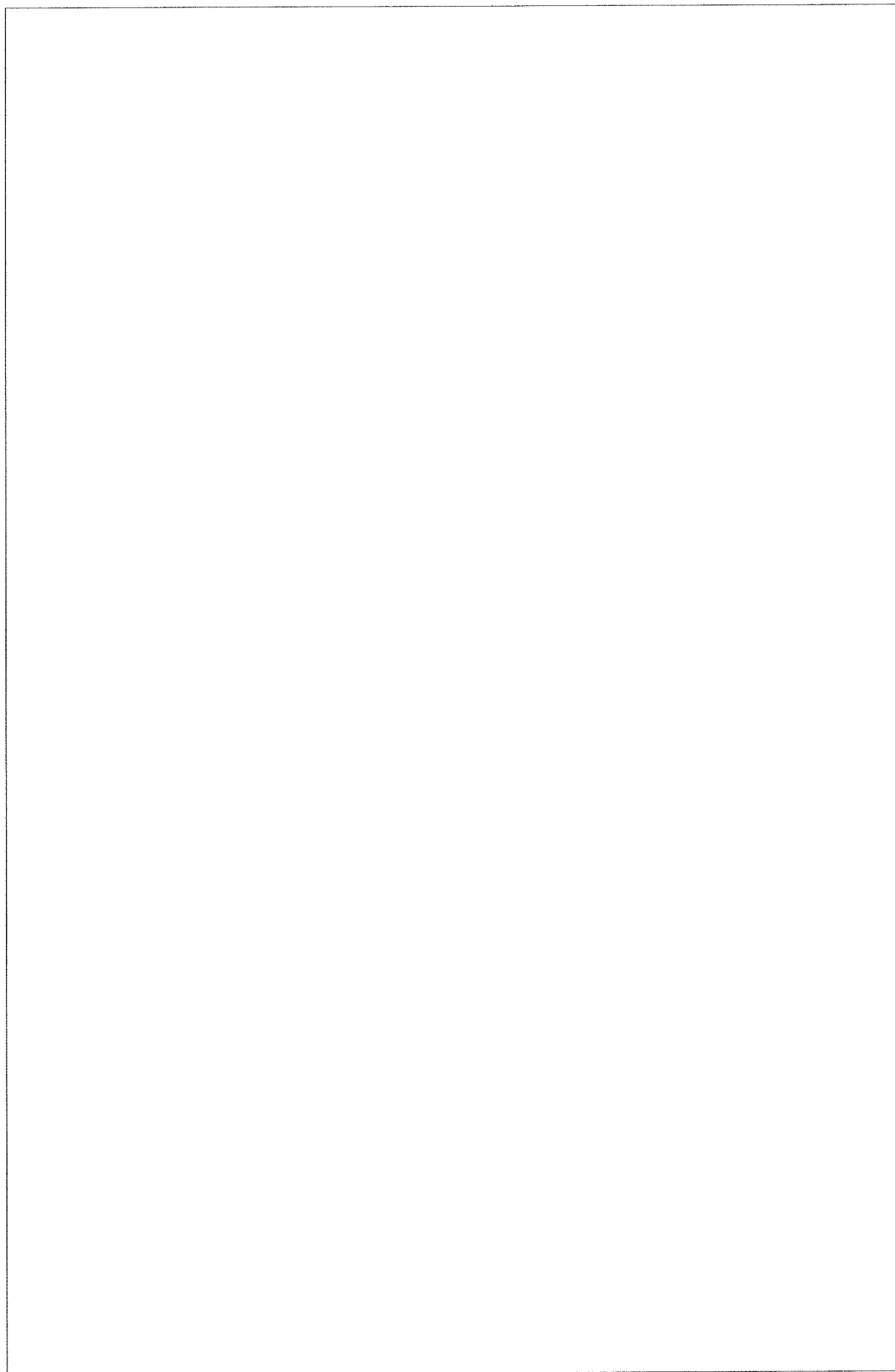
$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{onde } R_H = 13,5984 \text{ eV}, \quad 1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

- i. A energia total da molécula de H₂ no estado fundamental é -31,675 eV, em relação a mesma referência do átomo de hidrogênio. Calcule a energia de dissociação, em eV, da molécula de hidrogênio no estado fundamental de forma que os átomos de H sejam produzidos nos seus estados fundamentais.

- ii. Uma molécula de H₂ no estado fundamental dissocia em seus átomos após a absorção de fótons no comprimento de onda de 77,0 nm. Determine todas as possibilidades para os estados eletrônicos dos átomos de H produzidos. Em cada caso, qual é a energia cinética, em eV, dos átomos de hidrogênio dissociados?

Nome:

Código:



Nome:

Código:

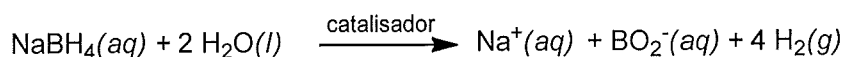
- d. Calcule a afinidade eletrônica do íon H_2^+ , em eV, sabendo que sua energia de dissociação é de 2,650 eV. (Se você não tem o valor da energia de dissociação do H_2 então use 4,500 eV para o cálculo.)

Afinidade eletrônica = eV

Problema 4**9,0% do total**

a	b	c	d	e	f	g	Problema 4	x%
4	3	6	3	4	6	4	30	9,0

Para a energia sustentável, o hidrogênio torna-se a melhor opção. O mais eficiente caminho para o uso de hidrogênio é a geração de energia elétrica em células combustíveis. Entretanto, estocar hidrogênio em grandes quantidades é um desafio na aplicação de células combustíveis. Dentre os hidretos químicos, considerados como um material para estocagem de hidrogênio sólido, o boro-hidreto de sódio (NaBH_4), sendo não-tóxico, estável e não-agressivo ao meio ambiente, aparece como o mais promissor. A hidrólise de boro-hidreto de sódio, que libera H_2 , é uma reação lenta à temperatura ambiente e, assim, precisa ser catalisada.



Nanoclusters de rutênio(0) são os catalisadores mais ativos nestas hidrólises, à temperatura ambiente, e leva à completa liberação de H_2 a partir do boro-hidreto de sódio. Estudos cinéticos mostram que a hidrólise catalítica de NaBH_4 é de primeira ordem em relação ao catalisador, porém de ordem zero em relação ao substrato. A velocidade de produção de hidrogênio por mol de rutênio é de $92 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ a 25°C .

- a. Calcule a quantidade do catalisador de rutênio (em mg) que deve ser adicionado a 0,100 L de uma solução de NaBH_4 $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para produzir o hidrogênio gasoso, necessário para uma célula combustível portátil, a uma velocidade de $0,100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ a 25°C e 1,0 atm.

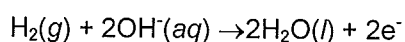
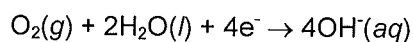
Nome:

Código:

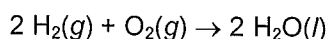
- b. Durante quantos minutos este sistema produzirá hidrogênio gasoso a esta velocidade?

- c. A energia de ativação de Arrhenius para esta hidrólise catalítica de boro-hidreto de sódio é de $E_a = 42,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcule a temperatura necessária para obter a mesma velocidade de produção de hidrogênio, usando a metade da quantidade de catalisador de rutênio usada anteriormente a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

- d. A célula combustível é constituída de três segmentos juntos (na forma de sanduiche): o anodo, o eletrólito, e o catodo. O hidrogênio é usado como combustível e oxigênio como oxidante. Nas interfaces dos três diferentes segmentos ocorrem duas reações químicas.

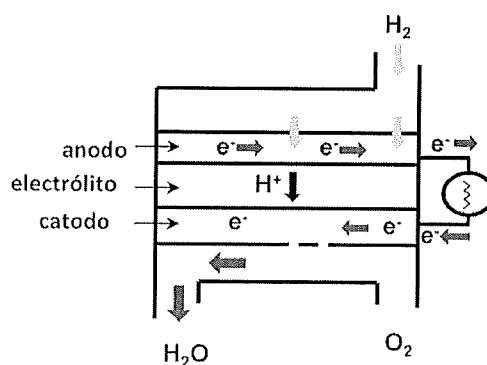


O resultado líquido das duas reações é:



O hidrogênio para a célula combustível é produzido a partir da hidrólise do boro-hidreto de sódio.

Calcule o potencial padrão para a semi-reação do catodo se o potencial padrão de redução para a semi-reação do anodo é de $-0,83 \text{ V}$ e $\Delta_r G^\circ (\text{H}_2\text{O}(l))$ é de $-237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Nome:

Código:

Calcule o potencial padrão para a semi-reação do catodo se o potencial padrão de redução para a semi-reação do anodo é de $-0,83\text{ V}$ e $\Delta_r G^\circ (\text{H}_2\text{O}(l))$ é de $-237\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- e. Calcule o volume de ar a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e $1,0\text{ atm}$ necessário para gerar uma corrente constante de $2,5\text{ A}$ por $3,0\text{ h}$ nesta célula combustível. Considere que o ar contém 20% de $\text{O}_2(g)$ por volume.

- f. A eficiência de uma célula combustível é dada pela razão entre o trabalho produzido e o calor dissipado pela reação da célula. Assim, a eficiência máxima para a célula combustível é dada por:

$$\eta_{\text{célula combustível}} = \frac{\text{trabalho}}{\text{calor}}$$

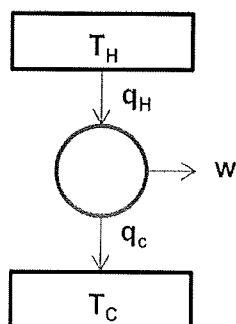
Calcule a eficiência máxima para a célula combustível usando os dados fornecidos abaixo, a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão padrão.

	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\text{H}_2(g)$	130,7
$\text{O}_2(g)$	205,2
$\text{H}_2\text{O}(l)$	70,0

Nome:

Código:

- g. A segunda lei da termodinâmica diz que é impossível converter todo o calor, q_H , de um reservatório a alta temperatura, T_H , em trabalho. Pelo menos, parte da energia, q_C , deve ser transferida para um reservatório de baixa temperatura, T_C . Assim, uma máquina térmica (motor) com eficiência de 100% é termodinamicamente impossível. Quando a máquina térmica (motor) está trabalhando reversivelmente, como em um ciclo de Carnot, a eficiência será máxima.



Para o motor trabalhar reversivelmente entre dois reservatórios, aplica-se a seguinte relação:

$$q_H = w + q_C$$

e

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

Qual deve ser a temperatura do reservatório quente, T_H , de uma máquina térmica de Carnot para manter a eficiência da célula combustível calculada no **item (f)**, se a temperatura do reservatório frio T_C é de 40 °C? (Se você não tem o valor para a eficiência, então use 0,80)

Nome:

Código:

Problema 5**7.0% do total**

a		b	c	d	e	f	g	Problema 5	x%
i	ii	1	6	5	2	2	6	30	7.0
5	3								

Compostos de Polinitrogênio têm sido potencialmente usado como materiais de alta densidade de energia. Eles são termodinamicamente instáveis. Uma grande quantidade de energia é liberada de sua reação de decomposição levando à produtos mais estáveis. As espécies de polinitrogênio conhecidas são somente N_2 , N_3^- and N_5^+ , isoladas em 1772, 1890 e 1999, respectivamente, e recentemente o ânion cíclico, N_5^- .

- a. (i) Escreva a estrutura de Lewis para N_5^+ com as tres formas de ressonância energeticamente favoráveis. Indique os pares isolados e as cargas formais. Desenhe a geometria molecular do N_5^+ cíclico.

 N_5^+

Estrutura de Lewis

Geometria molecular

Nome:

Código:

(ii) Escreva a estrutura de Lewis para o N_5^+ cíclico com as cinco formas de ressonância energeticamente favoráveis. Indique os pares isolados e as cargas formais. Desenhe a geometria molecular do N_5^- cíclico.

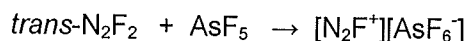
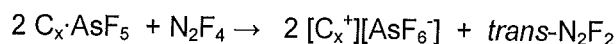
N_5^- Cíclico

Estrutura de Lewis

Geometria molecular

b. A síntese do $[N_5^+][AsF_6^-]$, um sólido iônico branco, foi obtida pela reação do $[N_2F^+][AsF_6^-]$ com o ácido hidrazóico, HN_3 , no líquido HF a $-78^\circ C$. Escreva a equação química balanceada para esta reação.

A preparação do $[N_2F^+][AsF_6^-]$ requer a reação do N_2F_2 com o forte ácido de Lewis, AsF_5 , como segue:

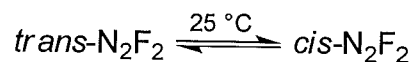


Na síntese do N_2F_2 , é formado o isômero *trans*, que é termodinamicamente menos estável do que o isômero *cis*- N_2F_2 . Contudo, a conversão do *trans*- N_2F_2 para o *cis*- N_2F_2 passa por uma alta barreira energética de 251 kJ/mol, de forma que, o equilíbrio entre os isômeros *cis* e *trans* não acontece significativamente sem o uso de um catalizador apropriado.

Nome:

Código:

Quando o *trans*-N₂F₂ é mantido em um recipiente fechado por 6 dias, à temperatura ambiente, em presença de pequenas quantidades de SbF₅ como catalizador, o equilíbrio térmico *cis-trans* é estabelecido.



A entalpia padrão de formação do *trans*- e *cis*-N₂F₂ são, respectivamente, 67,31 e 62,03 kJ/mol, e suas entropias padrão a 25 °C são respectivamente, 262,10 e 266,50 J·K⁻¹·mol⁻¹.

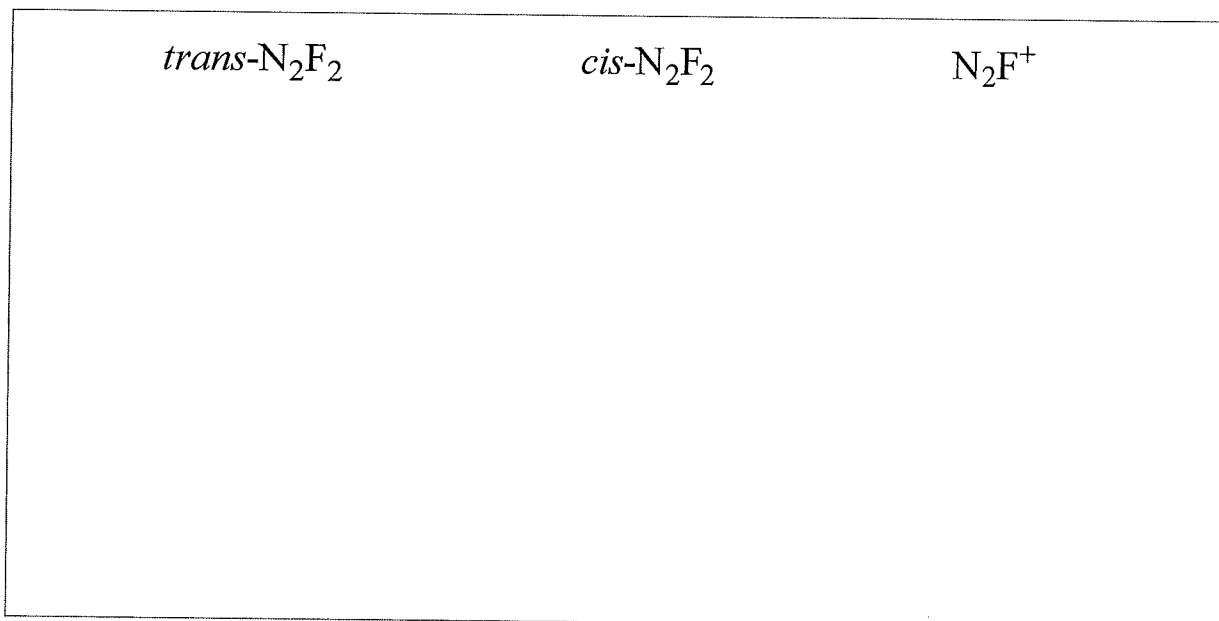
- c. Encontre a razão do número de moléculas do *cis*-N₂F₂ sobre o número de moléculas do *trans*-N₂F₂ na mistura em equilíbrio, a 25 °C.

$$\frac{[\textit{cis}]}{[\textit{trans}]} = \quad \text{a } 25\text{ }^\circ\text{C}.$$

Nome:

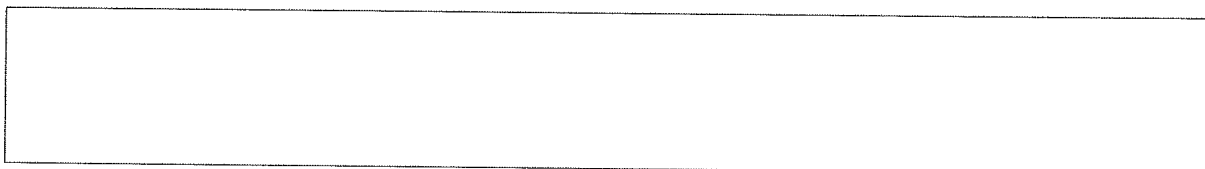
Código:

- d. Escreva as estruturas de Lewis mostrando a geometria do íon N_2F^+ e dos isômeros cis-trans do N_2F_2 . Inclua todos os pares isolados e as cargas formais. Sugira uma hibridização para cada átomo de nitrogênio no N_2F_2 e no N_2F^+ .

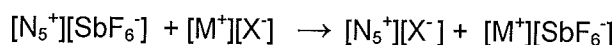


O sólido $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ é um pouco estável à temperatura ambiente, mas reage explosivamente com água para produzir pentafluoreto de arsênio, fluoreto de hidrogênio, nitrogênio molecular e oxigênio molecular.

- e. Escreva a equação balanceada para a reação entre $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ e água.



A conversão do $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ em outros sais de N_5^+ pode ser feita pela reação de metátese:



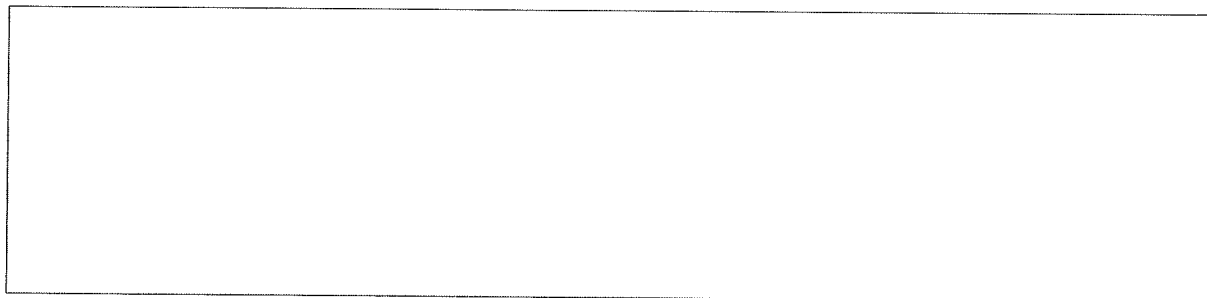
$\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$; $\text{X}^- =$ um ânion grande tal como SnF_6^{2-} and $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$.

Desde que o $[\text{Cs}^+][\text{SbF}_6^-]$ tem uma baixa solubilidade em HF anidro e $[\text{K}^+][\text{SbF}_6^-]$ tem uma baixa solubilidade em SO_2 , estes dois solventes foram usados extensivamente para produzir, respectivamente, a reação de metátese a -78°C and -64°C .

Nome:

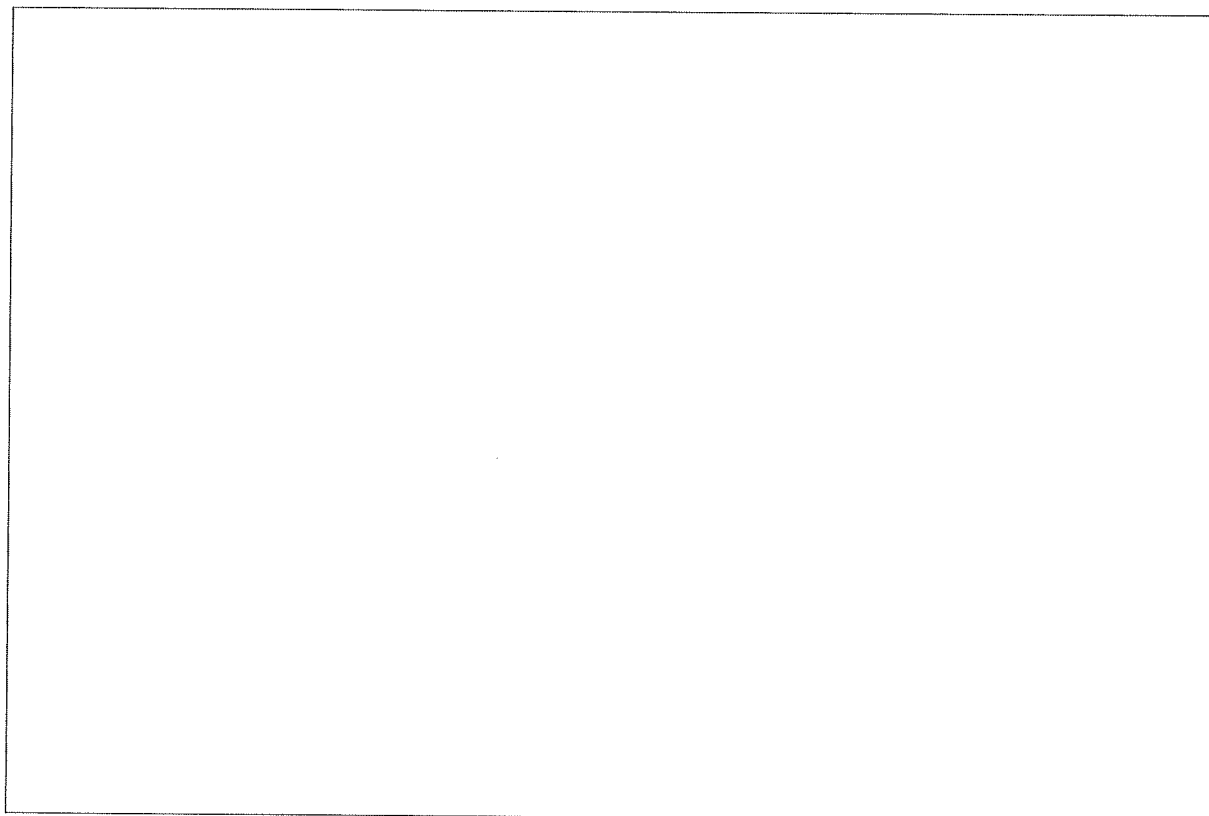
Código:

- f. Escreva a equação balanceada para a preparação do $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ e $[\text{N}_5^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ em solução, iniciando, respectivamente, com $[\text{Cs}^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ e $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$. Indique o solvente apropriado.



Quando o $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ se decompõe sob condições cuidadosamente controladas, a 25-30 °C, $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ e N_5F são formados. O sal $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ é um sólido branco e tem uma estabilidade térmica comparável à do $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ à (50 – 60 °C). O espectro de RMN da solução do ^{119}Sn tem mostrado que o ânion SnF_5^- neste composto é, de fato, uma mistura de poliânions diméricos e tetraméricos. Em ambos os poliânions, o número de coordenação do átomo de Sn é 6 e existem pontes de átomos de flúor.

- g. Desenhe as estruturas dos poliânions diméricos e tetraméricos.



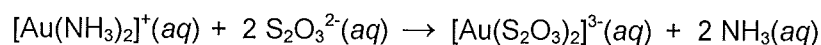
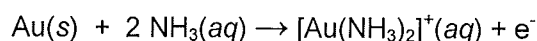
Problema 6**7,0% do total**

a	b	c	d	e	f	g	Problema 6	x%
5	3	4	2	5	3	1	23	7,0

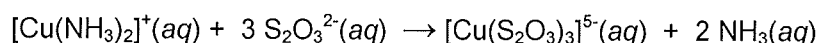
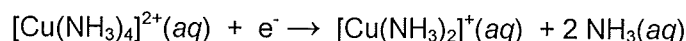
A extração do ouro usando cianeto de sódio, um reagente muito tóxico, causa problemas ambientais e provoca sérias preocupações nas populações devido ao uso deste método, usualmente designado por “processo cianeto”. A extração do ouro com tiosulfato tem sido considerada uma alternativa. Neste processo o reagente principal é o tiosulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, que não é tóxico. Apesar deste processo ser amigo do ambiente, a química envolvida é complexa e necessita ser bem estudada. A solução usada para a extração do ouro contém $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 , e O_2 dissolvido. A solução deve ter um pH superior a 8,5 e amônia livre.

De acordo com o mecanismo proposto, forma-se uma micro-célula voltaica na superfície das partículas de ouro durante o processo de extração que pode ser traduzida da seguinte forma:

Anodo:



Catodo:



- a. Escreva a equação que traduz a reação global da célula voltaica.

Nome:

Código:

- b. Na presença de amônia, o O_2 oxida o $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ a $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Escreva a equação química devidamente balanceada que traduz esta reação de oxidorredução em meio básico.

- c. Neste processo de extração, o íon complexo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ funciona como catalisador, acelerando a dissolução do ouro. Escreva a equação química global que traduz a reação de oxidorredução da dissolução do ouro metálico, quando é catalisada pelo íon complexo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Nome:

Código:

- d. Escreva a geometria de coordenação do metal nos íons complexos $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ e $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, e indique os átomos de coordenação.

	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$
Geometria de coordenação		

- e. As constantes de formação, K_f , dos íons complexos $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ e $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ são $1,00 \times 10^{26}$ e $1,00 \times 10^{28}$, respectivamente. Considere a solução de extração, na qual as concentrações das espécies em equilíbrio são as seguintes:

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,100 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 0,100 \text{ M}$; concentração total de espécies de ouro(I) = $5,50 \times 10^{-5} \text{ M}$.

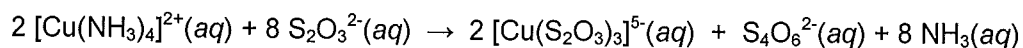
Calcule a percentagem do íon ouro(I) que existe na forma de complexo com tiosulfato.

<p>% de Au(I) na forma de $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$</p>

Nome:

Código:

- f. Quando a concentração de O_2 não é suficiente e o pH é superior a 10, a espécie $S_2O_3^{2-}$ reduz o íon $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ a $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ com a formação do íon tetrionato, $S_4O_6^{2-}$:



Numa solução alcalina o íon tetrionato desproporciona a íon tritionato, $S_3O_6^{2-}$, e a tiosulfato.

Escreva a equação química devidamente balanceada que representa esta reação de desproporcionamento

Desproporcionamento

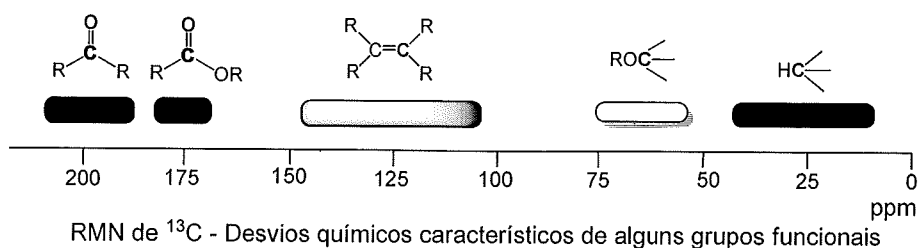
- g. Quando a concentração de O_2 é muito elevada, o íon $S_2O_3^{2-}$ oxida-se aos íons tritionato e sulfato. Escreva a equação química devidamente balanceada que traduz esta reação.

Nome: _____

Código: _____

Problema 7**8,5% do total**

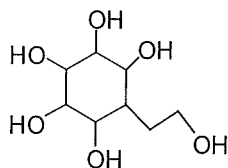
A	S	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H	I	J	K	L	M	1a	1b	Problema 7	x%
2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	26	8,5

**Síntese de um “carbasugar”**

Os hidratos de carbono são componentes essenciais para as células e fonte de energia para os animais. Nesta classe estão incluídos desde açúcares simples com pequenas moléculas até estruturas macromoleculares. No monossacarídeo, quando o oxigênio do anel (oxigênio endocíclico) é substituído pelo grupo metilênico, formam-se compostos designados por “*pseudosugars*” ou “*carbasugars*”.

Uma vez que os “carbasugars” não são hidrolisados na presença de ácidos e enzimas, eles têm sido aplicados como inibidores de glicosidases.

A síntese total de duas formas isoméricas do “carbasugar” **1** é descrita a seguir.

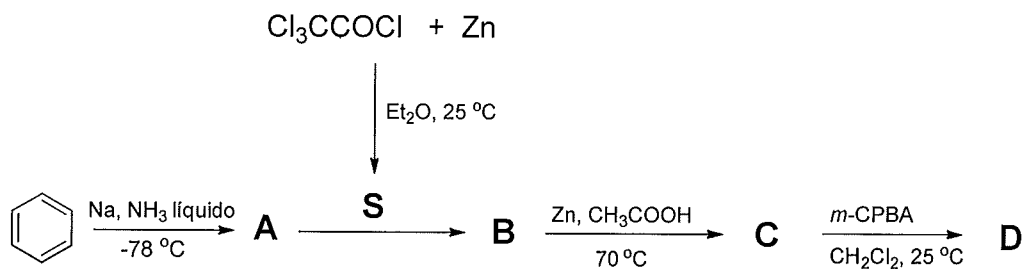
**1**

A síntese de **1** inicia-se com a redução do benzeno com sódio na presença de amônia líquida obtendo-se o composto **A**. O espectro de RMN de C-13 de **A** apresenta dois sinais em 124,0 e 26,0 ppm.

O cloreto de tricloroacetila em presença de Zn origina a espécie reativa **S**. Um equivalente de **S** promove uma ciclo-adição [2+2] com **A** e forma um produto racêmico **B**. A reação de **B** com Zn em ácido acético origina o composto **C**. O composto **C** contém apenas átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. O espectro de RMN de C-13 de **C** apresenta três sinais correspondentes a carbonos sp², em 210,0; 126,5 e 125,3 ppm.

Nome:

Código:



A reação de **C** com um equivalente de ácido *m*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA) em diclorometano origina majoritariamente o composto **D**. O espectro de RMN de C-13 de **D** apresenta, também, três sinais na região de carbonos sp^2 em 177,0; 125,8 e 124,0 ppm.

Escreva as estruturas dos compostos **A**, **B**, **C**, **D**, e do intermediário **S**.

A	S	B
C		D

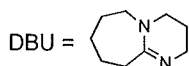
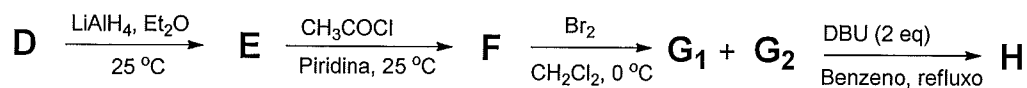
A redução do composto **D** com LiAlH_4 origina **E**, que reage com um excesso de cloreto de acetila em piridina para dar o composto **F**. Escreva as estruturas (use apenas um enantiômero) de **E** e **F**, usando as notações cunha tracejada e cunha cheia. Indique ainda, para o composto **E** as configurações (*R* ou *S*) dos carbonos assimétricos.

O composto **F** (utilize o enantiômero anteriormente representado) reage com bromo originando os estereoisômeros **G**₁ e **G**₂. Escreva as estruturas destes compostos usando novamente a notação tracejada/cheia.

A mistura de **G**₁ e **G**₂ reage com dois equivalentes de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), que é uma amina e simultaneamente uma base forte, originando o composto **H**. Escreva a estrutura do composto **H** usando novamente a notação tracejada/cheia.

Nome:

Código:



Escreva as estruturas dos compostos E, F, G₁, G₂ e H usando a notação de cunha tracejada/cheia.

E	F
G₁ e G₂	H

A reação do composto H com oxigênio singlete (originado no meio reacional) origina o composto I. Embora nesta reação seja possível, teoricamente, a formação de dois isômeros, forma-se apenas o composto I devido ao impedimento estereoquímico e à repulsão eletrônica.

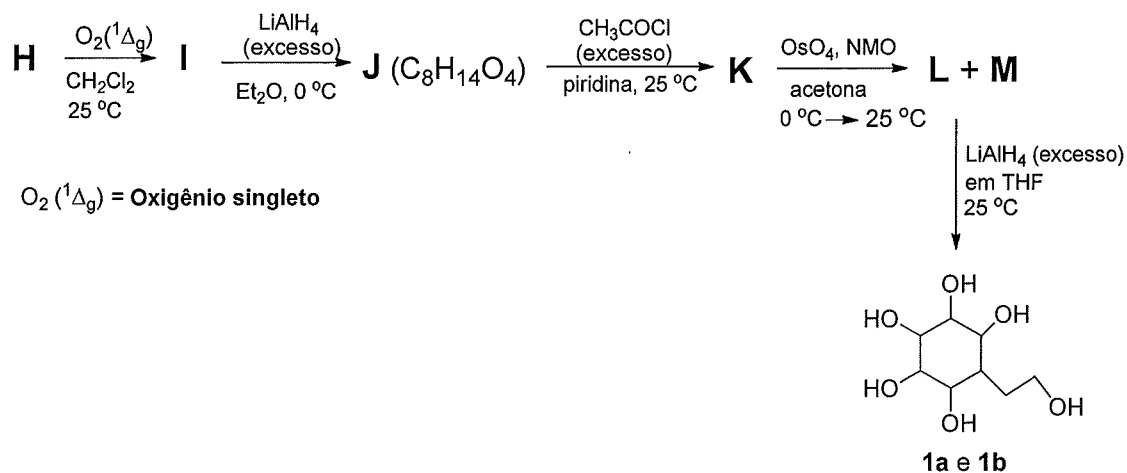
Da reação do composto I com excesso de LiAlH₄ resulta a formação do composto J. O espectro de RMN de C-13 de J apresenta 8 sinais, dois deles na região de carbonos sp².

A reação do composto J com excesso de cloreto de acetila na presença de piridina origina o composto K. A reação subsequente de K com OsO₄, na presença de 4-metilmorfolina 4-óxido (NMO) origina os estereoisômeros L e M.

Por redução de excesso de LiAlH₄, os compostos L e M originam os estereoisômeros 1a e 1b, respectivamente.

Nome:

Código:



Escreva as estruturas dos compostos **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **1a**, e **1b** usando a notação de cunha tracejada/cheia.

I	J	
K	L e M	

Nome:

Código:

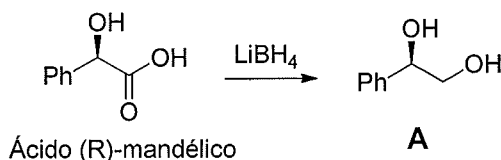
1a e 1b

Problema 8**6,5% do total**

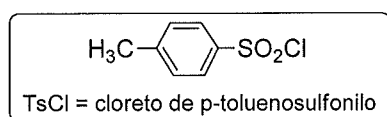
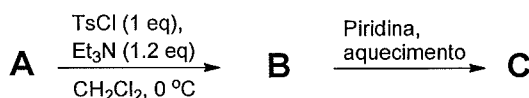
B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	Problema 8	x%
2	2	2	2	1	1	1	1	1,5	1,5	1,5	1,5	18	6,5

“Click chemistry” é um conceito químico introduzido por K. B. Sharpless, em 2001, que descreve um conjunto de reações químicas que possibilitam a obtenção rápida, eficiente e quantitativa, de um conjunto de novas substâncias, por junção de pequenas unidades estruturais moleculares e em condições suaves. Esta metodologia foi recentemente aplicada como um passo chave na síntese de compostos bicíclicos.

O ácido mandélico é um composto natural versátil e muito usado como “fonte de quiralidade” em síntese orgânica. A redução do ácido (*R*)-mandélico com LiBH_4 origina o composto **A**.



A reação do composto **A** com 1 equivalente de cloreto de *p*-toluenosulfonila origina o composto **B**. O aquecimento de **B** em piridina produz o composto **C**. Durante esta transformação, os compostos **B** e **C** mantêm as suas configurações absolutas.



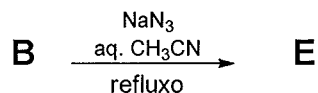
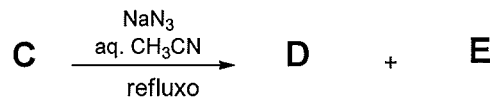
Escreva as estruturas dos compostos **B** e **C** representando com a estereoquímica correta. Utilize a notação cunha tracejada/cheia no desenho das estruturas deste problema.

B	C
----------	----------

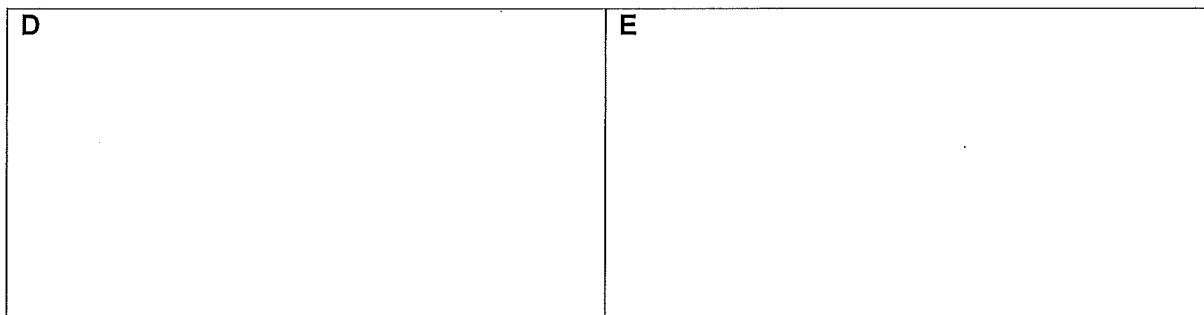
Nome:

Código:

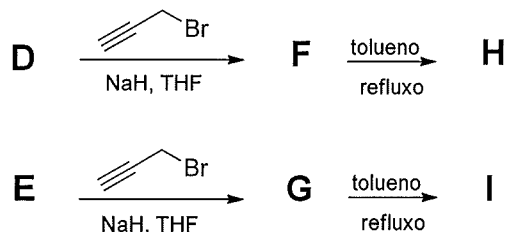
A reação do composto **C** com azida de sódio em solução aquosa de acetonitrila origina uma mistura de regioisômeros enantiomericamente puros, **D** e **E**, na razão 3:1. Por outro lado, o composto **B**, nas mesmas condições reacionais, origina somente o composto **E**.



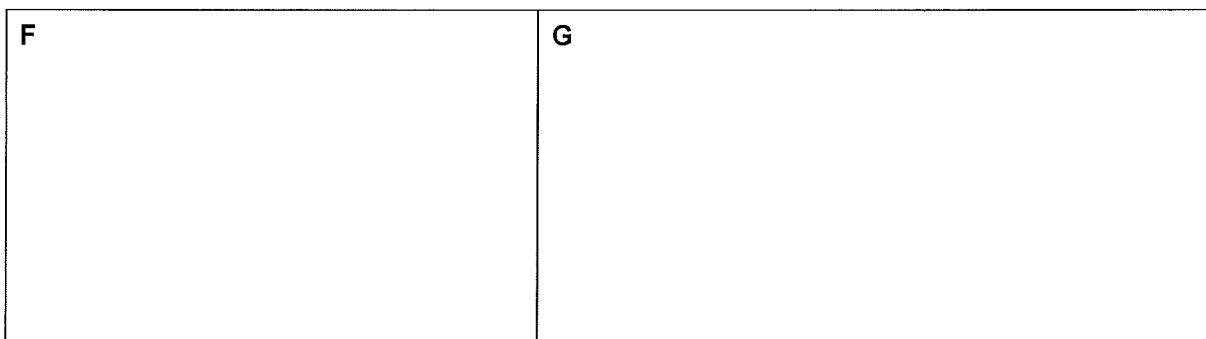
Escreva as estruturas dos compostos **D** e **E** representando com a estereoquímica correta.



Parte I: Os compostos **D** e **E** são separados através da reação com 3-bromoprop-1-ino na presença de NaH, originando os compostos **F** e **G**, respectivamente. Os compostos **F** e **G** quando aquecidos em tolueno originam os compostos bicíclicos **H** e **I**, respectivamente.



Escreva as estruturas dos compostos **F**, **G**, **H** e **I** representando com a estereoquímica correta.

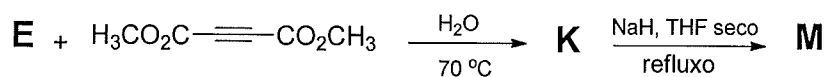
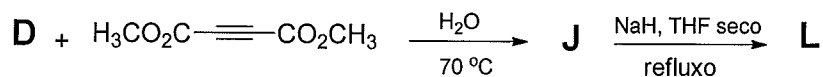


Nome:

Código:

H	I
---	---

Parte II: A reação de cada um dos compostos **D** e **E** com acetilodicarboxilato de dimetila em água a 70°C origina, respectivamente, os regioisômeros monocíclicos **J** e **K**, opticamente ativos. Os compostos **J** e **K**, quando tratados com NaH, originam, respectivamente, os produtos bicíclicos **L** e **M**, ambos com a fórmula molecular C₁₃H₁₁N₃O₄.



Escreva as estruturas dos compostos **J**, **K**, **L** e **M** representando com a estereoquímica correta.

J	K
L	M