



Programa Nacional
Olimpíadas de Química

Seletiva Internacional 2025 – Olimpíada Brasileira de Química

Prova Teórica

Caderno de Questões

Nome do Candidato: _____

Número de sigilo: _____

Tempo Limite: 5 horas

Pontuação Total: 60%

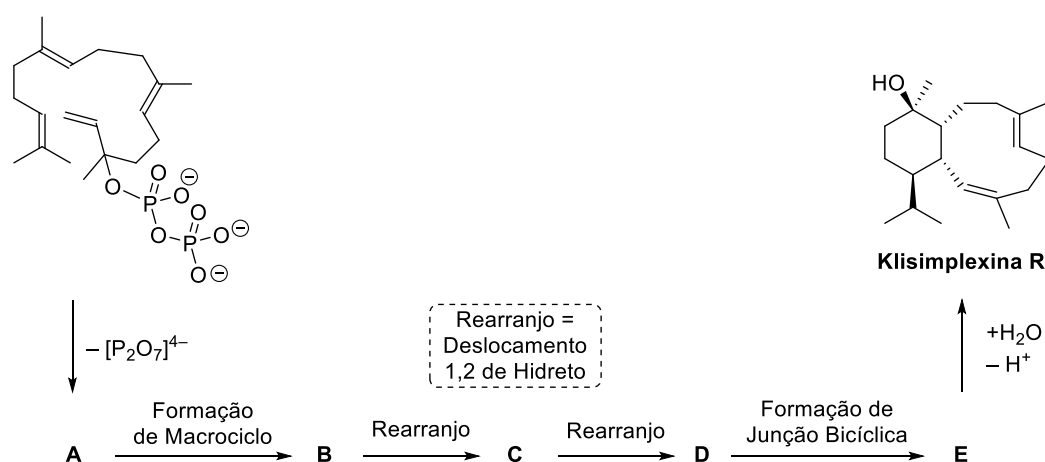
Por favor, leia todas as instruções cuidadosamente antes de iniciar a prova.

INSTRUÇÕES

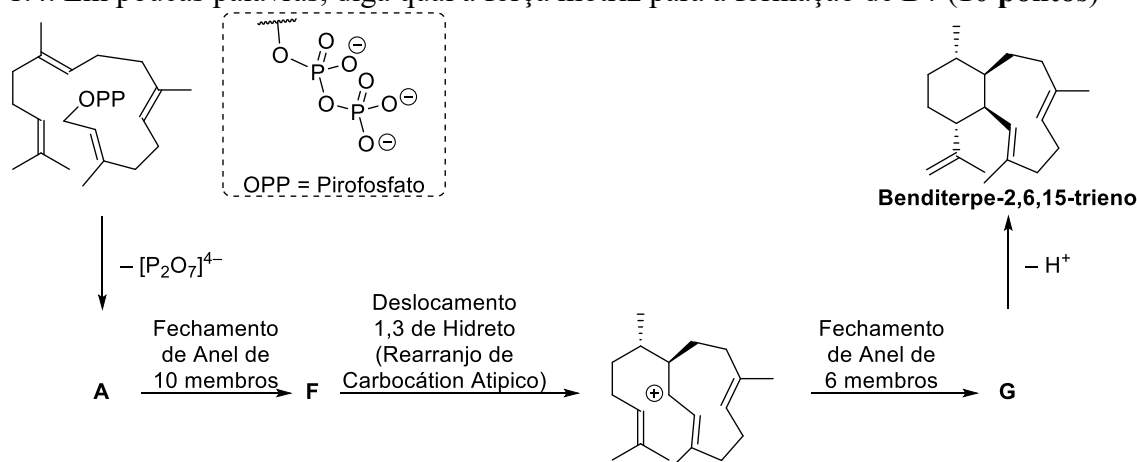
1. Você receberá um caderno de problema e um de resposta. Confira o número de páginas dos cadernos com as informações dadas no início da prova.
2. Certifique-se de inserir seu código em todas as folhas do caderno de respostas.
3. Todos os resultados devem ser escritos nas caixas apropriadas no caderno de respostas.
4. Escreva os cálculos relevantes nas caixas apropriadas quando necessário. Se você fornecer apenas o resultado final para questões complicadas, você não receberá pontos.
5. Use o verso das folhas do caderno de problemas se você precisar de rascunhos.
6. A pontuação discriminada na tabela em cada problema, no caderno de resposta, refere-se apenas ao peso relativo das questões (itens) do problema e não à pontuação absoluta de cada item. A pontuação de cada problema, para composição da nota final, é dada na forma de porcentagem referente à pontuação total.
7. É permitido o uso de calculadora científica não programável.
8. Esta prova tem duração de 5 horas.
9. A tabela de constantes e equações dos problemas preparatórios da IChO2025 será entregue como anexo para sua consulta.
10. Você pode ficar com o caderno de problemas.

Problema 1 – Terpenos (6% do total)

Em 2023, Rudolf e colaboradores descobriram a primeira *trans*-eunicelano terpeno sintase (*Chem* **2023**, 9, 698) em *Streptomyces albireticuli* NRRL B-1670, Mutagênese, estudos via marcação isotópica por deutério e cálculos mecânico teóricos forneceram evidências para dar suporte ao mecanismo de ciclização desta enzima. Estes estudos provém um modelo para compreender perguntas fundamentais sobre a biossíntese de terpenos contendo sistemas 6,10-bicíclicos. Sobre as reações biossintéticas investigadas neste trabalho, parcialmente descritas a seguir, responda:



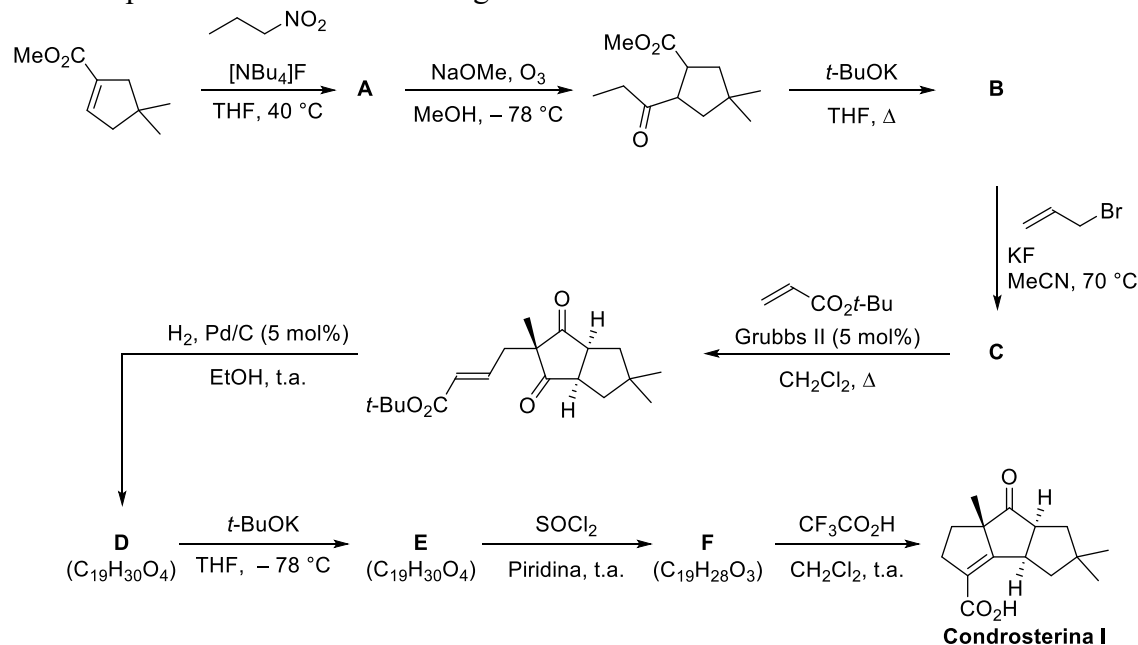
- 1.1. Mostre as estruturas dos carbocátions **A**, **B**, **C**, **D** e **E**. (50 pontos)
- 1.2. Mostre os fatores de estabilização do carbocátion **A**. (10 pontos)
- 1.3. Em poucas palavras, diga qual a força motriz para a formação de **B**? (10 pontos)
- 1.4. Em poucas palavras, diga qual a força motriz para a formação de **D**? (10 pontos)



- 1.5. Mostre as estruturas dos carbocátions **F** e **G**. (20 pontos)

Problema 2 – Condrosterina (6% do total)

Em 2014, Li e colaboradores reportaram o isolamento do novo sesquiterpenoide Condrosterina I (*Mar. Drugs*, **2014**, *12*, 167). Em 2018, o grupo de Ito descreveu a primeira síntese racêmica deste composto (*Org. Biomol Chem.* **2018**, *16*, 8477). Esta síntese é parcialmente mostrada a seguir.



Nas etapas de formação de A e C, considere que o fluoreto age como uma base de Bronsted

2.1. Mostre as estruturas dos compostos A, B, C, D, E e F. (48 pontos)

2.2. O composto A pode existir na forma de quantos estereoisômeros? (4 pontos)

2.3. A reação de formação de A é uma: (4 pontos)

- 1 Adição de Michael 2 Reação Aldólica
3 Nitro-Aldol 4 Reação de Mannich

2.4. Mostre o mecanismo para a formação de B. (18 pontos)

2.5. O composto C é quiral? (4 pontos)

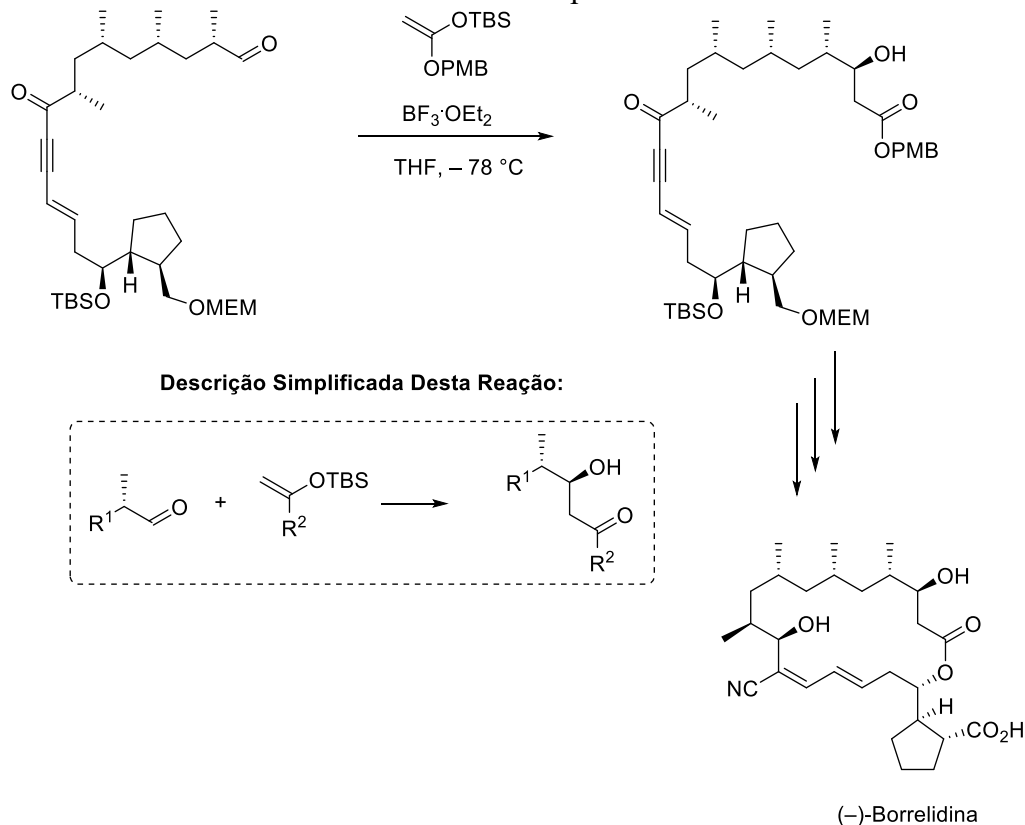
- 1 Sim, porque apresenta três estereocentros
2 Não, porque apresenta plano de simetria
3 Sim, porque o grupo alil apresenta liberdade conformacional
4 Não, por causa da presença dos grupos metila geminais (*gem*-dimetil)

2.6. Mostre o produto formado se no lugar de hidrogenação catalítica fosse utilizado LiAlH_4 (excesso). (10 pontos)

2.7. Assinale os estereocentros da Condrosterina como R ou S. (12 pontos)

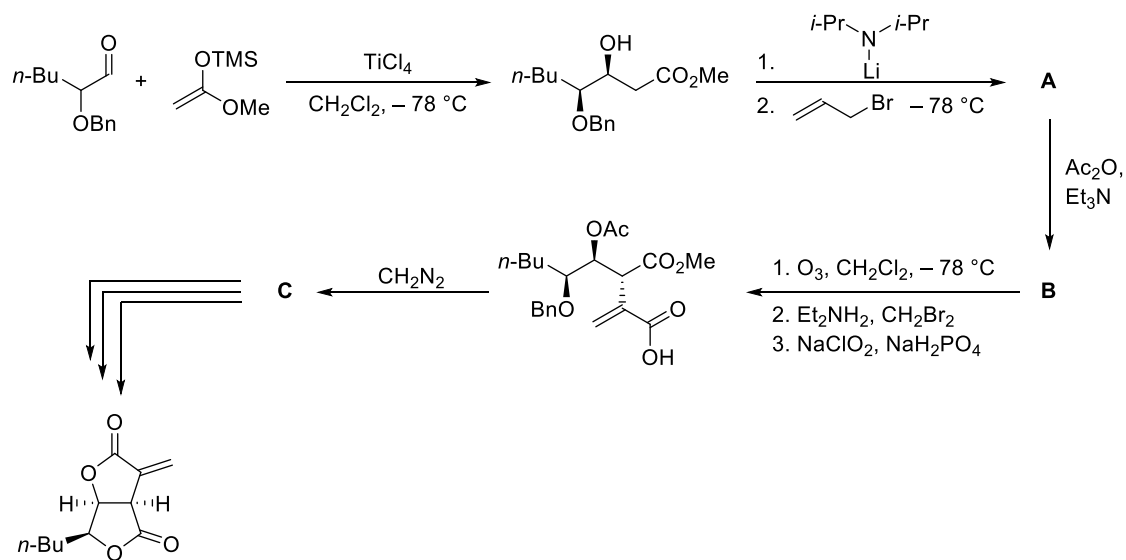
Problema 3 – Felkin Cram (6% do total)

Em 2004, o grupo de Theodorakis descreveu uma síntese enantiosseletiva da (-)-Borrelidina (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3947), um produto natural com atividade antibacteriana e antiviral. Uma etapa-chave desta síntese é mostrada a seguir:



3.1. Explique a estereosseletividade observada nesta etapa, deixando claro o modelo estereoquímico utilizado. (30 pontos)

Em 2006, Hon e colaboradores realizaram uma síntese racêmica do canadensólido (*Tetrahedron* **2006**, *62*, 9713), um produto natural bicíclico com atividade anfúngica.



(±)-Canadensolideo

3.2. Explique a estereosseletividade observada na primeira etapa da síntese do canadensolideo, deixando claro o modelo estereoquímico utilizado. (30 pontos)

3.3. Mostre as estruturas de **A**, **B** e **C**. (24 pontos)

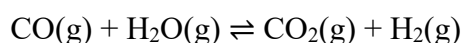
3.4. Mostre o mecanismo de formação de **C**. Para simplificar sua resposta, chame as porções não reativas da molécula de “**R**”. (16 pontos)

Problema 4 – Termodinâmica, Fotocatálise e Catálise Heterogênea na Produção de Hidrogênio Solar (8% do total)

Os Emirados Árabes Unidos (EAU) estão na vanguarda da transição energética global, investindo fortemente no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e na diversificação de sua matriz energética.

Entre as principais estratégias está a produção de hidrogênio verde, considerado um dos vetores energéticos mais promissores para um futuro de baixo carbono.

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diversas rotas, sendo a reação de deslocamento água-gás (Water-Gas Shift — WGS) uma etapa-chave em processos industriais para ajuste da relação H_2/CO no gás de síntese, além de ser fundamental na purificação do hidrogênio. Essa reação é representada por:



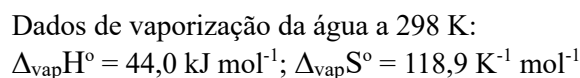
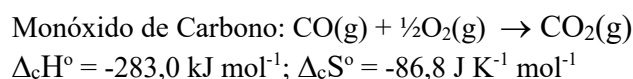
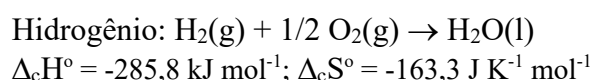
Embora termodinamicamente favorável em determinadas condições, a reação WGS apresenta limitações cinéticas, especialmente em temperaturas mais baixas, sendo essencial o uso de catalisadores para viabilizar sua aplicação industrial de forma eficiente.

Combinando avanços em catálise heterogênea, fotocatalise e nanomateriais, é possível acelerar essa reação utilizando não apenas calor, mas também energia solar, contribuindo diretamente para uma produção de hidrogênio limpa e sustentável. Neste contexto, semicondutores atuam como fotocatalisadores, viabilizando a conversão da energia luminosa em energia química.

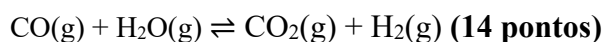
Este problema aborda os princípios termodinâmicos, eletroquímicos e catalíticos envolvidos na reação WGS, além de explorar conceitos modernos como rendimento quântico em processos fotocatalíticos e o papel da nanociência na eficiência catalítica. Tais temas refletem os desafios e as oportunidades associados ao desenvolvimento de tecnologias para a produção de hidrogênio solar — uma das principais frentes de inovação energética nos EAU e no mundo.

Parte (a): Termodinâmica e equilíbrio

Considere os seguintes dados de combustão padrão a 298 K:



4.1. Calcule $\Delta_r G^\circ_{298}$ e a constante de equilíbrio K_p a 298 K da reação:



A constante de equilíbrio K_p da reação WGS varia com a temperatura, na faixa de 600 K a 1200 K, de acordo com a equação a seguir:

$$K_p = e^{-4,33 + \frac{4577,8}{T}}$$

Uma mistura equimolar de CO e H₂O é aquecida a 500 °C. Quando o sistema atinge o equilíbrio, a pressão total do sistema é de 8 bar.

4.2. Calcule a porcentagem de conversão do CO. **(12 pontos)**

4.3. **(5 pontos)** A 298 K praticamente não ocorre a reação WGS. Assinale a seguir a(s) possível(is) explicação(ões) para esse fato:

- (A) A reação é endotérmica, portanto, a temperatura ambiente não fornece energia suficiente para ocorrer.
- (B) A reação é exotérmica, mas a velocidade de reação é muito baixa sem catalisador.
- (C) A reação é endotérmica e a velocidade de reação é muito baixa sem catalisador.
- (D) A reação não é espontânea a 298 K.

Parte (b): Fotocatálise com Semicondutores

A fotocatálise é um processo no qual reações químicas são aceleradas pela luz na presença de semi-condutores. Quando irradiados com fótons de energia igual ou superior ao seu band gap, elétrons da banda de valência são promovidos à banda de condução, gerando pares elétron-lacuna (e^-/h^+).

Esses portadores de carga podem participar de reações redox na superfície do material: as lacunas (h^+) promovem oxidações (como $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ ou $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$), enquanto os elétrons na banda de condução realizam reduções (como $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$).

A eficiência do processo depende do alinhamento dos níveis de energia das bandas com os potenciais das reações desejadas, da separação eficiente dos pares (e^-/h^+) e da capacidade do material em absorver luz visível. Semicondutores como CdS, TiO₂ e Cu₂O são amplamente utilizados na produção de hidrogênio solar e em processos de conversão de energia.

A reação WGS pode ser acelerada por fotocatálise utilizando luz visível ($\lambda = 450 \text{ nm}$).

4.4. Escreva as semi-reações que ocorrem no fotocátodo, no fotoânodo e a reação global, considerando o pH = 0. **(9 pontos)**

Dados os potenciais padrão de eletrodo (vs. SHE) para as semi-reações da WGS em pH = 0:

Semi-reação	E° / V
$\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$	-0,52
$\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	+1,23

Analise os dados a seguir sobre alguns semicondutores em pH = 0:

Semicondutor	Banda de Condução (V vs. SHE)	Banda de Valência (V vs. SHE)
TiO ₂	-0,5	+2,7
CdS	-0,8	+1,6
Cu ₂ O	-1,2	+0,7

4.5. (6 pontos) Considere as afirmações a seguir e assinale a(s) alternativa(s) correta(s):

- (A) O semicondutor TiO₂ pode catalisar a semi-reação de redução ($H^+ \rightarrow H_2$) e a semi-reação de oxidação ($CO \rightarrow CO_2$) simultaneamente.
- (B) O semicondutor CdS pode catalisar a semi-reação de redução ($H^+ \rightarrow H_2$) e a semi-reação de oxidação ($CO \rightarrow CO_2$) simultaneamente.
- (C) O semicondutor Cu₂O não pode catalisar nenhuma das semi-reações da WGS.
- (D) O semicondutor CdS é adequado para fotocatalise da WGS em pH = 0.
- (E) Apenas o semicondutor Cu₂O não pode ser utilizado para catalisar a decomposição da água em pH = 0.

Parte (c): Rendimento Quântico Aparente (AQY)

Em um experimento, 0,5 g de CdS (gap = 2,4 eV) é irradiado com um laser de 450 nm (potência = 50 mW; toda a luz é absorvida). A taxa de produção de H₂ é de 3,4 μmol h⁻¹ g⁻¹ de catalisador.

$$AQY = \frac{n^\circ \text{ de elétrons transferidos}}{n^\circ \text{ de fótons incidentes}} \times 100\%$$

4.6. Calcule o AQY para a produção de H₂. (12 pontos)

Parte (d): Pontos Quânticos (QDs) para Energia Solar no EAU

Os quantum dots (QDs), ou pontos quânticos, são nanocristais semicondutores que apresentam propriedades ópticas e eletrônicas dependentes do tamanho, devido ao fenômeno de confinamento quântico. Esse efeito ocorre quando as dimensões do material se tornam comparáveis ao comprimento de onda dos portadores de carga, restringindo seu movimento e levando à quantização dos níveis de energia.

Nos QDs, o confinamento é tridimensional, o que faz com que a energia de band gap aumente à medida que seu tamanho diminui. Isso permite o ajuste das propriedades ópticas, como a absorção e emissão de luz, em função do tamanho das nanopartículas.

No contexto de semicondutores, os QDs são amplamente utilizados para aprimorar processos de absorção e conversão de energia, especialmente em dispositivos fotovoltaicos, LEDs, lasers e, mais recentemente, em fotocatalise. Sua alta eficiência na separação de cargas e sua capacidade de absorver luz em faixas específicas tornam os QDs materiais promissores para otimizar processos fotoquímicos e eletrônicos em tecnologias sustentáveis.

QDs de CdS ajustam o band gap via confinamento quântico. A energia é dada por:

$$E_g(R) = E_g^\infty + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R}$$

em que $E_g^\infty = 2,4 \text{ eV}$, $m_e^* = 0,21 m_0$, $m_h^* = 0,80 m_0$, $\epsilon = 10$ (constante dielétrica relativa do CdS), $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$, $m_0 = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ e R é o raio do QD.

O comprimento de onda de corte (λ_c) é o comprimento de onda máximo de radiação que pode ser absorvido pelo QD.

4.7. Calcule E_g e o comprimento de onda de corte (λ_c) de um QD de CdS com raio $R = 4 \text{ nm}$. **(14 pontos)**

4.8. **(6 pontos)** Considerando o pico solar dos EAU (550 nm), avalie as seguintes afirmações e assinale a(s) alternativa(s) correta(s) (caso não tenha feito o item 4.7, considere $E_g = 3 \text{ eV}$):

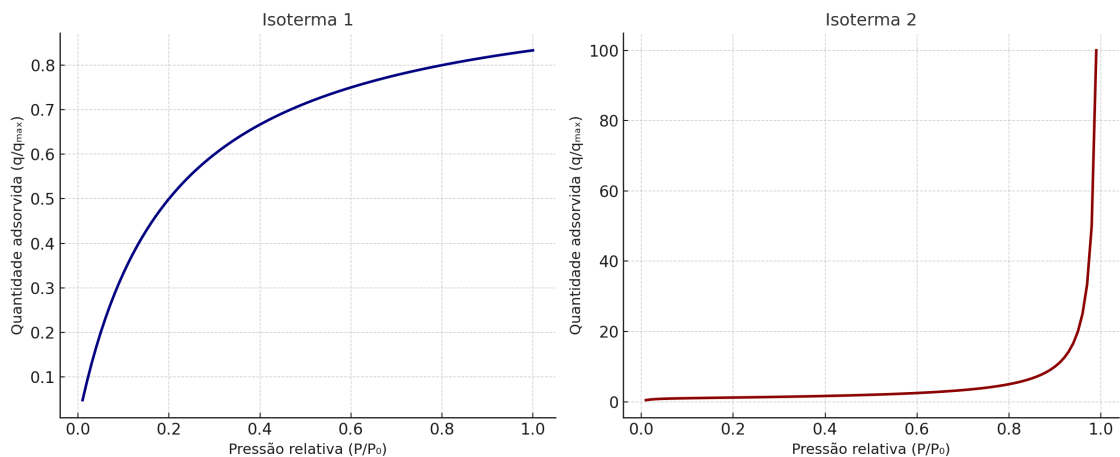
- (A) O QD de CdS com raio $R = 4 \text{ nm}$ é adequado para absorver a luz solar.
- (B) O CdSe bulk é adequado para absorver a luz solar.
- (C) É possível melhorar a eficiência do QD de CdS aumentando o raio do QD.
- (D) É possível melhorar a eficiência do QD de CdS diminuindo o raio do QD.

Parte (e): Adsorção e Catálise Heterogênea

Na indústria, a reação WGS utiliza catalisadores de Cu ou $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ suportados em Al_2O_3 . A adsorção dos reagentes é essencial:

- CO se adsorve nos sítios metálicos via **quimissorção**
- H_2O se adsorve nos sítios do óxido via **fississorção** (ou adsorção física)

As isotermas de adsorção são curvas que relacionam a quantidade de adsorvato (q) com a pressão de equilíbrio (P). O gráfico abaixo ilustra diferentes isotermas de adsorção.



4.9. (6 pontos) Analise as isotermas de adsorção apresentadas no gráfico e assinale a(s) alternativa(s) correta(s):

- (A) A isoterma 1 representa um processo de adsorção com a formação de uma monocamada
- (B) A isoterma 2 representa um processo de adsorção com a formação de múltiplas camadas
- (C) A isoterma 1 pode ser de adsorção física ou química
- (D) A isoterma 2 é típica de adsorção física
- (E) Em uma temperatura maior, a curva da isoterma 1 se desloca para cima

4.10. Um catalisador de Pt suportado em Al_2O_3 (0,1 g) adsorve 15 mL de H_2 (CNTP) formando uma monocamada. Sabendo que cada molécula de H_2 ocupa uma área de $0,12 \text{ nm}^2$, calcule a área superficial específica (em $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$). (12 pontos)

4.11. (4 pontos) Nanopartículas de Pt são preferidas em relação a partículas maiores por que:

- (A) Elas possuem maior área superficial específica, aumentando a eficiência catalítica.
- (B) Elas são mais estáveis termicamente, evitando sinterização.
- (C) Elas têm menor custo de produção.
- (D) Elas apresentam maior seletividade para reações específicas.

Problema 5 – Semelhanças na Química (6% do total)

Quando estudamos moléculas (ou íons) com composições diferentes, podemos observar comportamentos semelhantes entre elas seja por semelhanças nas ligações químicas, no número de elétrons ou até mesmo em vibrações. Contudo, ainda que algumas propriedades se pareçam, outras podem ser completamente diferentes.

No nosso curso vimos que os íons SCN^- e SeCN^- possuem ligações químicas parecidas, já que S e Se estão na mesma família. Contudo por possuírem massas muito distintas, seu comportamento vibracional será muito diferente.

5.1. Desenhe a estrutura de Lewis desses dois íons. **(6 pontos)**

5.2. Sabendo que o espectro de infravermelho de compostos com o ânion SCN^- livre (em compostos iônicos) possuem três bandas em 2050, 750 e 480 cm^{-1} , indique quais as vibrações correspondem a cada uma delas: νCN , νCS ou δSCN . **(8 pontos)**

5.3. Ao medir o espectro de um composto com o ânion SeCN^- livre, como deve ser a energia das bandas relativas ao SCN^- ? **(9 pontos)**

5.4. Complexos de tiocianato podem ocorrer por ligações no N ou no S. Assinale a alternativa correta sobre como deve ficar a energia das vibrações de complexos coordenados por N em comparação a complexos coordenados pelo enxofre. **(8 pontos)**

Por outro lado, existem moléculas que possuem átomos, número de ligações e propriedades químicas distintas mas ainda assim apresentam vibrações em energias muito parecida. Um caso típico, visto em aula, é o da vibração da carbonila e da imina. Carbonos carbonílicos e imínicos possuem reatividade diferente por conta de suas ligações químicas $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{N}$.

5.5. Qual desses carbonos deve ser o mais eletrofílico: o imínico ou o carbonílico? **(5 pontos)**

Por outro lado, a vibração dessas duas ligações ocorre em regiões parecidas do espectro. Carbonilas podem apresentar vibração em regiões do espectro entre 1630 e 1850 cm^{-1} e iminas normalmente se encontram em regiões entre 1620 e 1700 cm^{-1} .

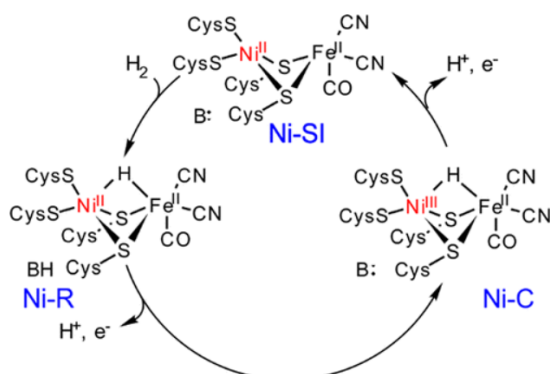
5.6. Em determinado composto $\text{R}_2\text{-C}=\text{O}$ e $\text{R}_2\text{-C}=\text{NH}$ as vibrações $\nu\text{C}=\text{N}$ e $\nu\text{C}=\text{O}$ apresentam a mesma frequência. Determine qual deve ser a relação entre as forças de ligação $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{O}$ nesse composto. **(5 pontos)**

Outro par interessante de se estudar são a molécula CO e o íon isoeletrônico CN^- . Por possuírem o mesmo número de elétrons, possuem ligações parecidas.

5.7. – Desenhe o orbital molecular das duas espécies. Utilize os orbitais 2s e 2p dos átomos e realize todos os seus desenhos na mesma escala de energia. **(10 pontos)**

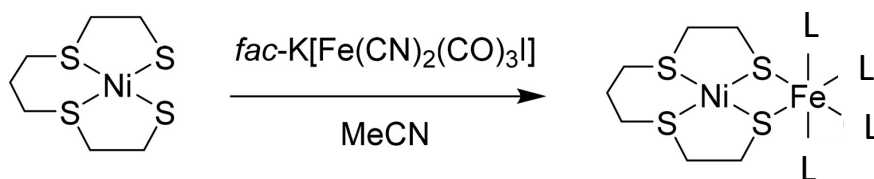
Complexos metálicos com esses ligantes separados são muito comuns. Já a síntese de complexos contendo ambos simultaneamente é mais complicada pois exige a separação

de possíveis isômeros. Pesquisadores da Universidade de Nottingham desenvolveram um complexo misto de Ni e Fe contendo CN⁻ e CO par atuar como análogo do sítio ativo de uma enzima [NiFe] hidrogenase. Esse sítio e seu ciclo catalítico podem ser visualizados a seguir



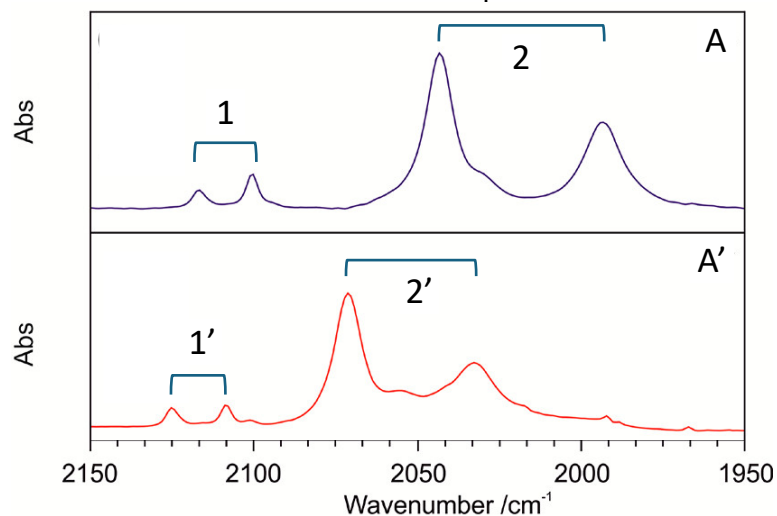
5.8. – Desenhe como é a interação dos orbitais moleculares do hidrogênio com os orbitais do Fe e do Ni para que haja a quebra da ligação H₂ formando o complexo Hidrido em ponte. **Você não deve desenhar o diagrama.** Apenas o formato dos orbitais que se combinam, determinando quais orbitais d dos metais participam dessa etapa. Considere que a ligação H-H está no eixo z e que tanto o Fe quanto o Ni estão sobre o eixo x. (10 pontos)

Na síntese do complexo análogo, os autores reagiram um complexo de Ni com um ligante polidentado tiolato com o complexo *fac*-K[Fe(CN)₂(CO)₃] como mostrado abaixo



5.9. – Desenhe a estrutura do complexo *fac*-K[Fe(CN)₂(CO)₃] e de todos os possíveis produtos considerando que dois ligantes L são moléculas de CO e dois são íons CN⁻. Indique quais apresentam isomeria óptica. (15 pontos)

Um dos produtos (**complexo A**) apresenta um espectro de infravermelho com dois pares de bandas 1 e 2. Quando o **complexo A** passa por um processo redox formando o complexo A' suas bandas são deslocadas formando os pares de banda 1' e 2'.



5.10. Desenhe a provável simetria para os ligantes CO e CN⁻ de acordo com o número de bandas apresentado. **(8 pontos)**

5.11. Identifique qual par de bandas (1 ou 2) pertence aos estiramentos C≡N e C≡O. **(8 pontos)**

5.12. **(8 pontos)** Assinale a alternativa correta correspondente ao que ocorre no processo redox.

- (A) Deve-se tratar de um processo de oxidação do metal e o deslocamento das bandas para maior energia deve-se a um maior processo de doação- π do ligante para o metal.
- (B) Deve-se tratar de um processo de oxidação do metal e o deslocamento das bandas para maior energia deve-se a um maior processo de retrodoação- π do metal para o ligante.
- (C) Deve-se tratar de um processo de redução do metal e o deslocamento das bandas para maior energia deve-se a um menor processo de doação- π do ligante para o metal.
- (D) Deve-se tratar de um processo de redução do metal e o deslocamento das bandas para maior energia deve-se a um menor processo de retrodoação- π do metal para o ligante.

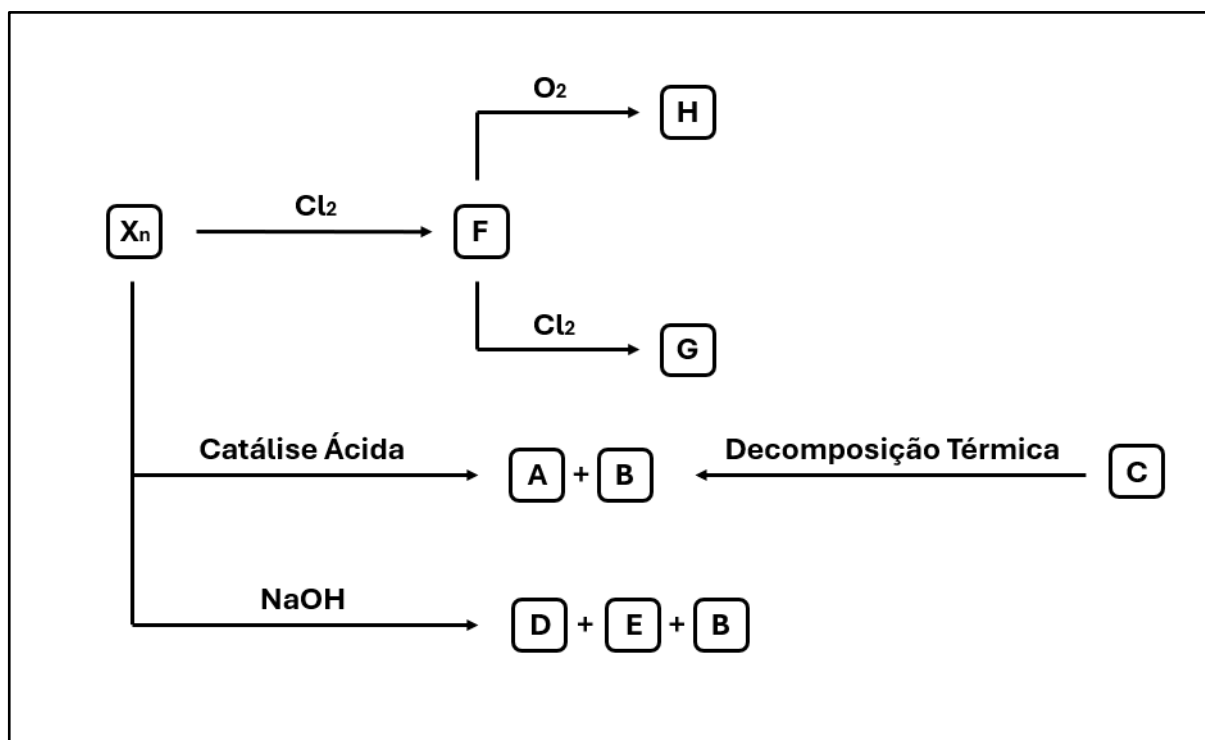
Problema 6 – Elemento X (9% do total)

Parte 1

O elemento **X** possui diversas formas alotrópicas com reatividades bem distintas e destaca-se por formar um grande número de oxoácidos.

Um alótropo de **X**, que é uma molécula de estrutura discreta com fórmula X_n , sofre desproporcionamento com catálise ácida (**Reação 1**), formando o ácido **A** ($w_{t(x)} = 31,604\%$) e o gás inflamável e tóxico, **B** ($w_{t(x)} = 91,104\%$), que é separado e captado. Esses mesmos produtos são obtidos pela decomposição térmica do oxoácido **C** ($w_{t(x)} = 37,771\%$), derivado de **X** (**Reação 2**). X_n também sofre desproporcionamento em meio básico reagindo na razão estequiométrica de 1:4 com NaOH formando os compostos **D**, **E** ($w_{t(x)} = 24,587\%$) e o gás **B** na razão estequiométrica de 2:1:1 respectivamente. (**Reação 3**). **E** é um sal dissódico derivado de **C**.

X_n pode ser clorado, formando o composto **F** ($w_{t(x)} = 22,553\%$). Na presença de excesso de Cl_2 , **F** é convertido no composto **G** ($w_{t(x)} = 14,873\%$). **F** também pode reagir com oxigênio, dando origem ao composto **H** ($w_{t(x)} = 20,199\%$).



6.1. Identifique **X_n**, **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** e **H** (40 pontos)

6.2. Desenhe as estruturas de Lewis de X_n e dos ânions dos compostos **A**, **C**, **D** e **E** (10 pontos)

6.3. Escreva as equações das reações de (1) a (3). (10 pontos)

Parte 2

O elemento químico X apresenta elevada versatilidade, sendo capaz de formar nanopartículas estáveis com propriedades físico-químicas específicas, como os chamados pontos quânticos (quantum dots, X-QDs). Quando funcionalizados com segmentos de ácido nucleico de fita simples, esses X-QDs se agregam na presença de uma sequência complementar alvo, promovendo uma rápida mudança na cor da solução, que passa de verde para azul em poucos minutos.

6.4. Indique a região da banda de absorção dos X-QDS dispersos com uma letra apropriada (a-f na Roda de Cores) (2 pontos)

6.5. (3 pontos) Indique a mudança no espectro de absorção dos X-QDS depois que ocorre a agregação. Comparado com o comprimento de onda de absorção dos X-QDS dispersos, O comprimento de onda dos X-QDS:

- (a) torna-se maior
- (b) torna-se menor
- (c) não se altera

6.6. Os X-QDS são compostos de átomos de X que são empacotadas com densidade $\rho = 2,7 \text{ g cm}^{-3}$. Calcule quantos átomos de X (N) existem em um X-QDS esférico com um diâmetro de 10,0 nm. Caso não tenha descoberto a massa molar de X na Parte 1, utilize $MM(X) = 42 \text{ g. mol}^{-1}$ (4 pontos)

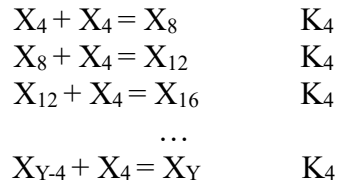
6.7. (4 pontos) Estime a razão entre os átomos da superfície e o número total de átomos em uma partícula de diâmetro de 20 nm, considerando que o diâmetro do átomo é 0,4 nm. A cobertura da superfície por átomos é de 80% da sua área superficial total e a porosidade (z) da partícula é de 0,40.

$$z = (\text{Vol Total} - \text{Vol Preenchido}) / \text{Vol Total}$$

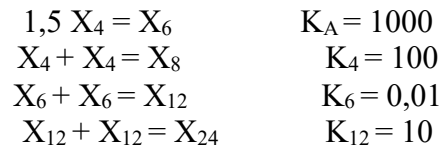
Parte 3

O elemento X também tem sido alvo de estudos por sua capacidade de formar compostos do tipo fulereno. Esses compostos do tipo fulereno formados por átomo de X constituem uma classe especial de nanoestruturas. Inspirados nos fulerenos de carbono, esses clusters esféricos ou quase-esféricos de fórmula geral X_n (com n variando tipicamente entre 4 e 60) apresentam arranjos geométricos com faces formadas por anéis de composição X_4 e X_6 .

A formação desses clusters pode ocorrer por meio de processos de crescimento sucessivo, nos quais unidades menores se combinam de forma reversível para originar estruturas maiores. Esse crescimento acontece a partir de unidades básicas como X_4 , X_6 ou X_{12} , e os novos clusters formados mantêm o número total de átomos como múltiplos de 4, 6 ou 12, respectivamente. Por exemplo, duas unidades de X_4 podem se associar formando X_8 , que por sua vez pode se associar a outra unidade de X_4 , formando X_{12} , e assim por diante. Por exemplo, para a família baseada em X_4 , temos:



O mesmo padrão de crescimento e equilíbrios sucessivos vale também para as famílias baseadas em X_6 e X_{12} . As constantes de equilíbrio para o crescimento de cada família são independentes do tamanho do cluster.



Observação: Para a resolução da questão, considere que os clusters de X podem atingir tamanhos maiores que 60, ou seja, que os equilíbrios descritos se estendem indefinidamente

$$(C-4)_{TOT} = [X_4] + [X_8] + [X_{12}] + [X_{16}] + \dots$$

$$(C-6)_{TOT} = [X_6] + [X_{12}] + [X_{18}] + [X_{24}] + \dots$$

$$(C-12)_{TOT} = [X_{12}] + [X_{24}] + [X_{36}] + [X_{48}] + \dots$$

6.8. Deduza as expressões para $(C-4)_{TOT}$, $(C-6)_{TOT}$ e $(C-12)_{TOT}$ em função das constantes adequadas e a concentração molar de X_4 , $[X_4]$. (9 pontos)

6.9. Deduza a expressão para a concentração total (C_{TOT}) de moléculas em solução em função de $(C-4)_{TOT}$, $(C-6)_{TOT}$ e $(C-12)_{TOT}$ (4 pontos)

6.10. Considerando $C_{TOT} = 1.10^{-6}$ mol/L. Calcule a concentração de molar ($[X_4]$) e a fração molar (f_4) de X_4 . (10 pontos)

6.11. Ordene as seguintes espécies em ordem decrescente de concentrações molares. X_4, X_6, X_8 e X_{12} (4 pontos)

Dados importantes:

Uma **progressão geométrica (PG)** é uma sequência numérica em que cada termo, a partir do segundo, é obtido multiplicando o termo anterior por uma constante chamada **razão (r)**. Por exemplo, a sequência 2, 4, 8, 16, 32,... é uma PG de razão $r = 2$

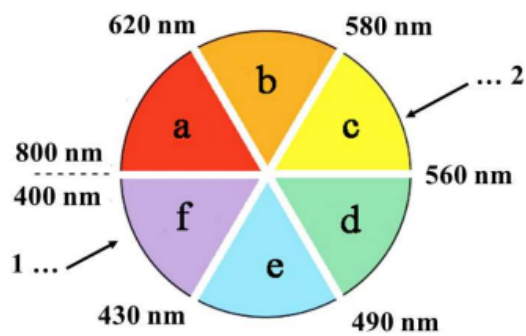
A fórmula da **soma de uma PG infinita**

$$\begin{array}{c}
 \text{Soma infinita} \quad \text{Primeiro termo} \\
 \downarrow \quad \quad \quad \downarrow \\
 S_{\infty} = \frac{a}{1 - r} \\
 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \uparrow \\
 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Razão}
 \end{array}$$

Onde:

- S é a soma da PG infinita,
- a é o primeiro termo da sequência,
- r é a razão da PG.

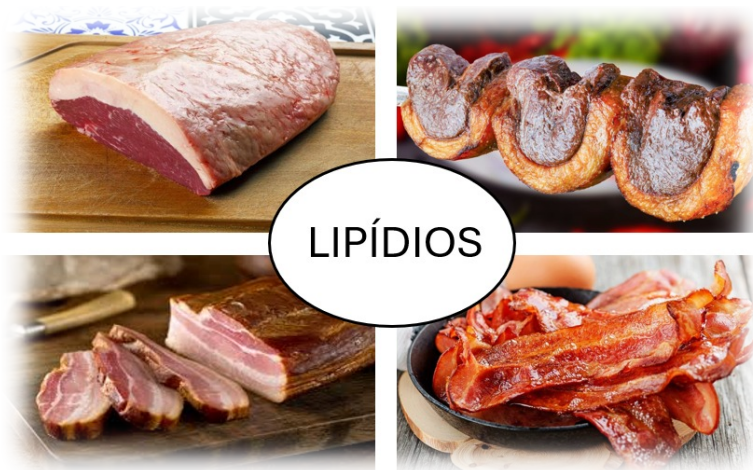
Roda de cores



a: red b: orange c: yellow d: green e: blue f: violet
 1: If a substance absorbs here 2: it appears as this color.

Problema 7 – Lipídios (9% do total)

Os ácidos graxos desempenham quatro funções fisiológicas principais: 1) eles são blocos de construção de fosfolipídios e glicolipídios, componentes importantes das membranas biológicas; 2) algumas proteínas são modificadas por ligação covalente com ácidos graxos, que as direciona para locais na membrana; 3) os ácidos graxos são moléculas de combustível, armazenadas como triacilgliceróis (ou triglicerídeos) que são oxidados para atender às necessidades energéticas de uma célula ou organismo; 4) os derivados de ácidos graxos servem como hormônios e mensageiros intracelulares.

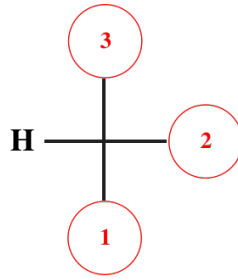


Os três principais tipos de lipídios de membrana são fosfolipídios, glicolipídios e colesterol.

Fosfolipídios, também chamados de fosfoglicerídeos são os componentes principais das membranas celulares. Os fosfolipídios são divididos em dois tipos: os glicerofosfolipídios e os esfingolipídios. Os glicerofosfolipídios são similares aos triacilgliceróis, exceto no carbono C-3, ao invés do grupo OH terminal do glicerol ser esterificado com ácido graxo, ele está esterificado com ácido fosfórico, formando um ácido fosfatídico.

7.1 Escreva a estrutura de um ácido fosfatídico representando a(s) cadeia(s) hidrocarbônica(s) dos ácidos graxos por -R. OBS: A apresentação de oxigênios (apropriados) no fosfato, protonados ou desprotonados, não será levada em conta na correção. **(10 pontos)**

7.2 O ácido fosfatídico natural possui um centro quiral *R*. Utilizando a notação de Fischer incompleta abaixo (com uma configuração absoluta *R* implícita), faça a associação correta entre os radicais no ácido fosfatídico e as prioridades. Os números dentro dos círculos correspondem às ordens de prioridade dos radicais ligados ao carbono assimétrico do ácido fosfatídico, segundo as regras de Cahn-Ingold-Prelog. Escreva os radicais apropriadamente na folha de respostas. **(9 pontos)**

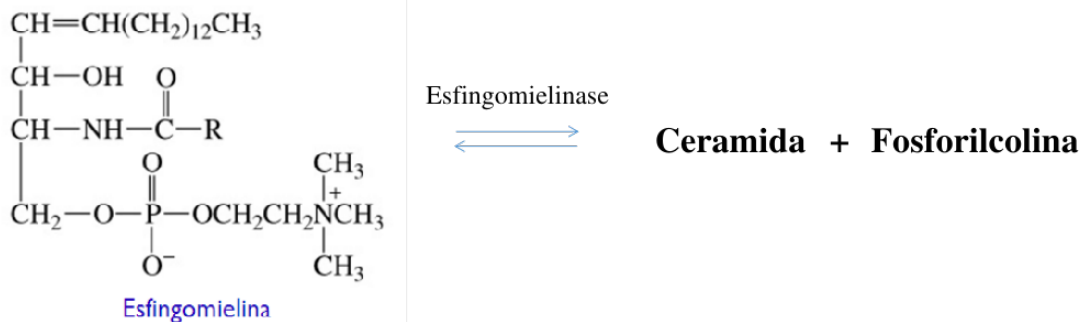


OBSERVAÇÃO IMPORTANTE: Se você respondeu ao item anterior, mesmo sem admitir *a priori* que ele está correto ou não, utilize **OBRIGATORIAMENTE** a mesma estrutura para responder ao item (b). Caso você não tenha respondido ao item anterior, admita que estão disponíveis os três radicais: $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{O}-\text{CH}_3$; $-\text{CH}_2-\text{OH}$

Os esfingolípídios são classificados em esfingomielinas e cerebrosídeos. A esfingomielina é um fosfolípídio que não é derivado do glicerol e a sua estrutura básica é a esfingosina, um aminoálcool que contém uma longa cadeia hidrocarbonada insaturada. Na esfingomielina, o grupo amino da cadeia de esfingosina está ligado a um ácido graxo por uma ligação amídica. Além disso, o grupo hidroxila primário da esfingosina está esterificado ao grupo fosforilcolina (veja estrutura da esfingomielina na reação abaixo).

7.3 Desenhe a estrutura da esfingosina. Não é necessário mostrar as estereoquímicas. (10 pontos)

A enzima esfingomielinase (também chamada de esfingomielina fosfodiesterase ou SMase) converte a esfingomielina em ceramida. Essa enzima catalisa a hidrólise da ligação fosfodiéster da esfingomielina, liberando ceramida e fosforilcolina. Existem diferentes tipos de esfingomielinases, como a ácida, neutra e lisossomal, que atuam em diferentes compartimentos celulares. Essa reação é importante tanto para a regulação dos níveis de ceramida (um lipídio bioativo envolvido em sinalização celular e apoptose) quanto para o metabolismo dos esfingolípídios em geral.



7.4 Desenhe a estrutura da ceramida. Não é necessário mostrar as estereoquímicas. (10 pontos)

7.5 Desenhe a estrutura da colina na sua forma catiônica. Sabe-se que a colina possui uma hidroxila terminal. (8 pontos)

A enzima responsável por converter a ceramida em esfingosina é a ceramidase. Essa enzima catalisa a hidrólise da ligação amida da ceramida, liberando uma molécula de esfingosina e um ácido graxo. Existem diferentes isoformas de ceramidase: ácida, neutra

e alcalina, localizadas em compartimentos celulares distintos, como lisossomos, citosol e membrana plasmática, respectivamente.

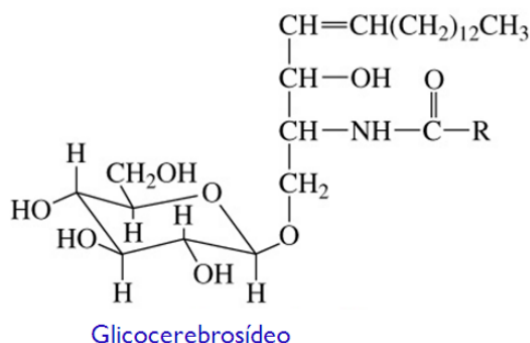
7.6 (6 pontos) Assinale a opção que mostra a associação correta entre os compartimentos celulares e os valores de pH (medidos *in vivo*).

- (A) lisossomos = pH 7,2; citosol = pH 5,0; membrana plasmática = pH 7,5;
- (B) lisossomos = pH 5,0; citosol = pH 7,5; membrana plasmática = pH 7,2;
- (C) lisossomos = pH 5,0; citosol = pH 7,2; membrana plasmática = pH 7,5;
- (D) lisossomos = pH 7,2; citosol = pH 5,0; membrana plasmática = pH 7,5;
- (E) lisossomos = pH 7,5; citosol = pH 7,2; membrana plasmática = pH 5,0;

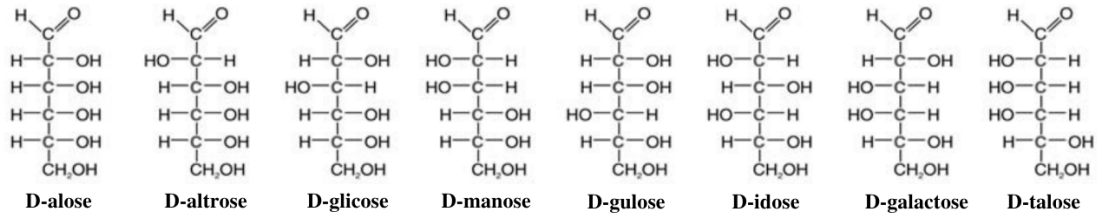
7.7 Com base na classificação de enzimas mostrada na tabela abaixo, classifique a esfingomielinase e a ceramidase. (10 pontos)

Classe de Enzima	Tipo de Reação Catalisada	Exemplos de Reações/Enzimas
Oxidoreduases	Transferência de elétrons (reações de oxidação-redução)	Desidrogenases (álcool desidrogenase), oxidases, redutases
Transferases	Transferência de grupos funcionais entre moléculas	Quinases (transferem grupo fosfato), transaminases
Hidrolases	Quebra de ligações por adição de água (hidrólise)	Peptidases (quebram ligações peptídicas), glicosidases
Liases	Quebra de ligações sem adição de água, formando ou removendo duplas ligações	Descarboxilases (remoção de CO ₂), aldolases
Isomerases	Conversão de isômeros (mudança na estrutura sem alterar a fórmula molecular)	Epimerases, racemases, fosfoglucoisomerase
Ligases	Formação de novas ligações covalentes com consumo de energia (geralmente ATP)	DNA ligase, piruvato carboxilase (formação de C-C)

Nos cerebrosídeos mais simples, o grupo OH primário da esfingosina está ligado a um único resíduo de açúcar através de uma ligação β-glicosídica. O glicosídeo pode ser a β-D-glicose ou um dos seus isômeros da série D. Glicolipídeos mais complexos, como os gangliosídeos, possuem uma cadeia ramificada com até sete resíduos de açúcar. Os glicolipídeos estão orientados de maneira completamente assimétrica, com os resíduos de açúcar sempre voltados para o lado extracelular da membrana.



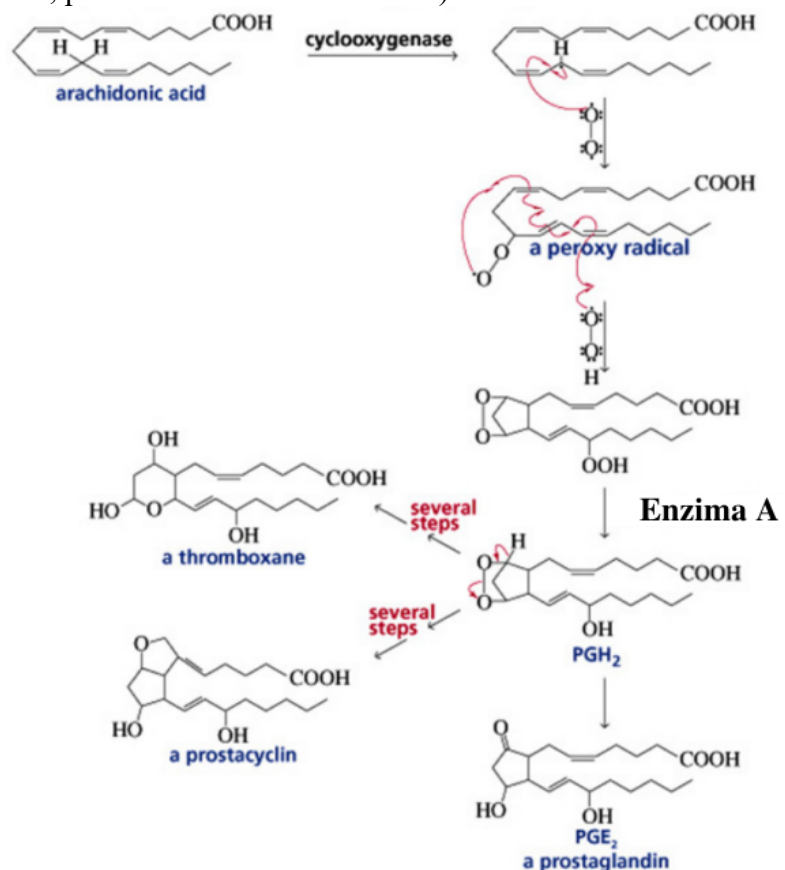
Na figura do cerebrosídeo acima, o carboidrato ligado à hidroxila na estrutura base da esfingosina, é a β-D-glicose. A Figura abaixo mostra a série D de isômeros da glicose.



Sabe-se que o outro glicosídeo possível para ligar-se à esfingosina no cerebrosídeo é a D-galactose, um epímero da D-glucose.

7.8 seguindo a mesma lógica representada nas estruturas aberta e fechada da glicose mostradas acima, desenhe a forma cíclica do outro epímero da D-glucose, na série mostrada, que NÃO é a D-galactose. Represente o carbono anomérico com a hidroxila “formada” para cima, ou seja, mostre a forma β . (12 pontos)

Eicosanoides são moléculas bioativas derivadas de ácidos graxos poli-insaturados, principalmente das famílias ômega-3 e ômega-6, como o ácido araquidônico. Eles atuam como mensageiros químicos locais (hormônios parácrinos), regulando processos fisiológicos e patológicos em células próximas ao local de sua síntese. O esquema abaixo mostra a biosíntese dos compostos de uma das famílias de eicosanoides, os prostanoídes (prostaglandinas, prostaciclina e tromboxanos):



7.9 A enzima A no esquema acima realiza uma redução convertendo um grupo -OOH para um grupo -OH. Qual o nome da enzima? Considere que a reação é irreversível. (10 pontos)

A lipidômica é uma área dedicada ao estudo do conjunto completo de lípidios presentes nas células, tecidos ou órgãos de uma dada espécie. Assim, o lipidoma é de fundamental importância para a compreensão do metabolismo, da fisiologia, da resposta a estresses ambientais, entre outros fatores, do organismo estudado.

Suponha que numa dada pesquisa, o lipidoma de uma amostra vegetal foi estudado por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS, do inglês Electrospray Ionization Mass Spectrometry). Por simplicidade, considere apenas o lipidoma em termos dos triacilglicerídeos da amostra e que foi realizada a hidrólise e retirada de todo o glicerol. Além disso, considere que os únicos ácidos graxos presentes são aqueles da tabela abaixo e que eles foram metilados para a análise (ao invés de ácidos, temos os ésteres metílicos sendo detectados).

Ácido	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural Condensada
Láurico	$C_{12}H_{24}O_2$	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$

Os resultados relevantes, a partir dos picos dos íons moleculares, são (razão massa/carga; porcentagem relativa): 214,338 (70%); 242,390 (50%); 270,442 (100%); 296,478 (90%); 298,494 (23,3%).

7.10 Forneça o valor da massa molar do triacilglicerídeo, que melhor representa o lipidoma citado. **(15 pontos)**

Dica: use as massas atômicas da tabela periódica para levar em conta as abundâncias isotópicas.

Problema 1 – Terpenos (6% do total)

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	Total
50	10	10	10	20	100

1.1.

A	B	C
D		E

1.2.

--	--

1.3.

--

1.4.

--

1.5.

F	G
----------	----------

Problema 2 – Condrosterina (6% do total)

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Total
48	4	4	18	4	10	12	100

2.1

A	B	C
D	E	F

2.2

--

2.3

- 1 Adição de Michael 2 Reação Aldólica
3 Nitro-Aldol 4 Reação de Mannich

2.4

--

2.5

- 1 Sim, porque apresenta três estereocentros
2 Não, porque apresenta um plano de simetria
3 Sim, porque o grupo alil apresenta liberdade conformacional
4 Não, por causa da presença dos grupos metila geminais (*gem*-dimetil)

2.6

--

2.7

--

Problema 3 – Felkin Cram (6% do total)

3.1	3.2	3.3	3.4	Total
30	30	24	16	100

3.1

--

3.2

--

3.3

A	B	C
----------	----------	----------

Sigilo

Caderno de respostas

3.4



Problema 4 – Termodinâmica, Fotocatálise e Catálise Heterogênea na Produção de Hidrogênio Solar (8% do total)

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	Total
14	12	5	9	6	12	14	6	6	12	4	100

4.1

 $\Delta G =$ _____ $K_p =$ _____

4.2

Porcentagem de conversão _____

4.3.

A B C D

4.4

4.5

A B C D E

4.6

AQY = _____

4.7

 $E_g =$ _____ $\lambda_c =$ _____

4.8

 A B C D

4.9

 A B C D E

4.10

Área superficial específica: _____

4.11

A B C D

Problema 5 – Semelhanças na Química (6% do total)

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	5.11	5.12	Total
6	8	9	8	5	5	10	10	15	8	8	8	100

5.1

5.2

Banda / cm^{-1}	2050	750	480
Vibração			

5.3

Energia da banda no SCN^-	Energia da banda no SeCN^-		
2050 cm^{-1}	<input type="checkbox"/> maior	<input type="checkbox"/> menor	<input type="checkbox"/> semelhante
750 cm^{-1}	<input type="checkbox"/> maior	<input type="checkbox"/> menor	<input type="checkbox"/> semelhante
480 cm^{-1}	<input type="checkbox"/> maior	<input type="checkbox"/> menor	<input type="checkbox"/> semelhante

5.4

Energia do ν_{CN} em complexos M-NCS em comparação aos complexos M-SCN é
 maior menor semelhante

Energia do ν_{CS} em complexos M-NCS em comparação aos complexos M-SCN é
 maior menor semelhante

5.5

carbonílico imínico

5.9

A large, empty rectangular box with a thin black border, occupying most of the page below the number 5.9. It is intended for the student to write their answers to the question.

5.10

5.11

Estiramento $C\equiv N$: banda _____

Estiramento $C\equiv O$: banda _____

5.12

A B C D

Problema 6 – Elemento X (9% do total)

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	6.11	Total
40	10	10	2	3	4	4	9	4	10	4	100

6.1

6.2

X_n	A	C
D	E	

6.3

(1)	
(2)	
(3)	

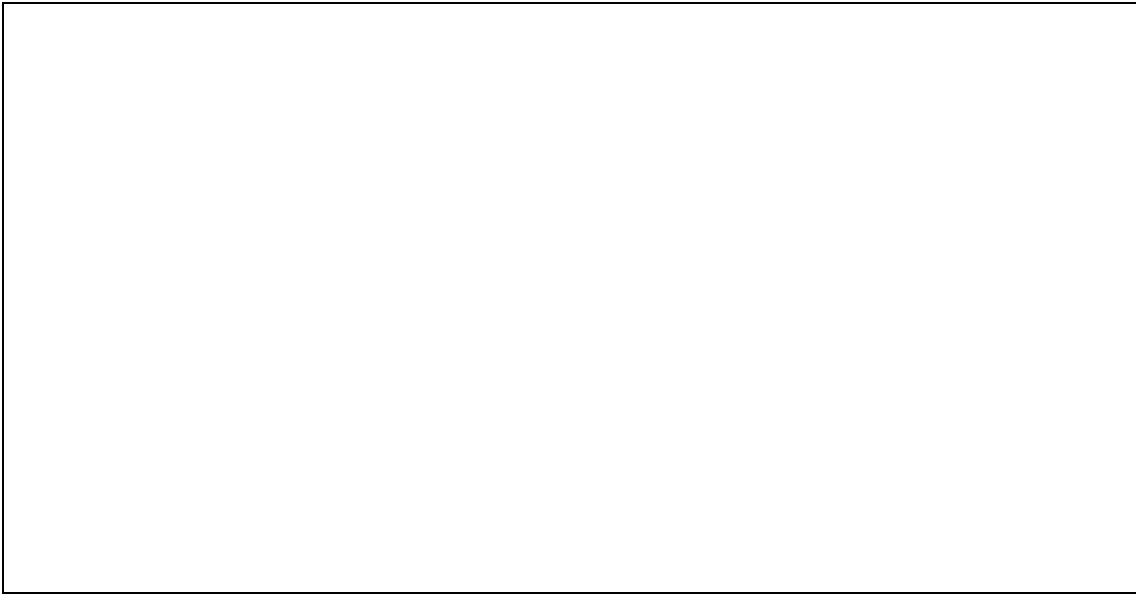
6.4

--

6.5

<input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> B <input type="checkbox"/> C
--

6.6



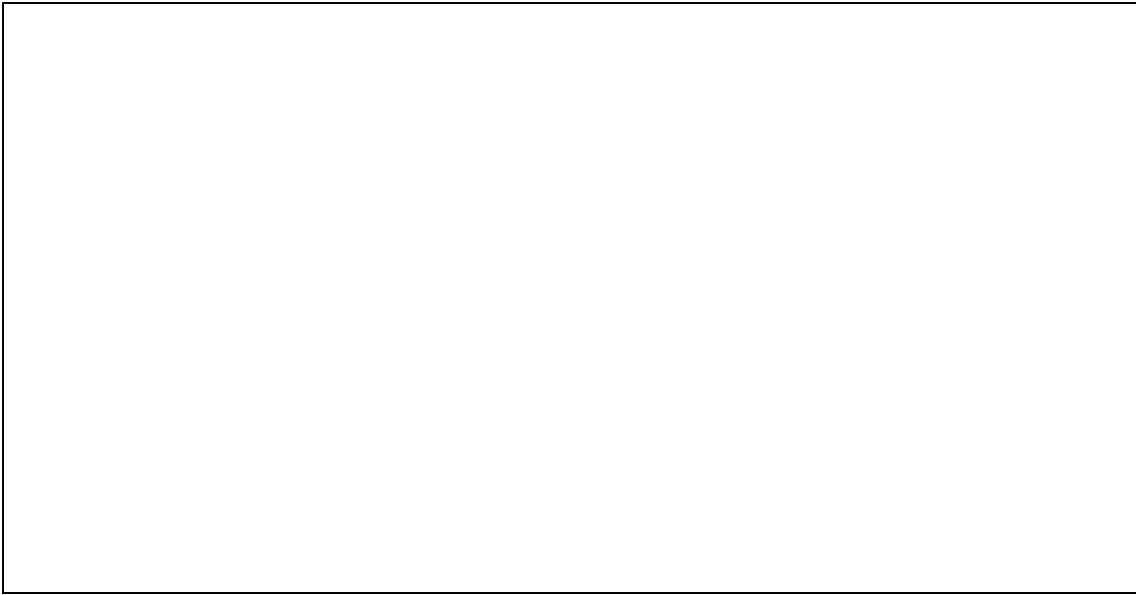
6.7




6.8

A large, empty rectangular box with a thin black border, occupying most of the page below the question number. It is intended for the student to write their response to question 6.8.

6.9



6.10



6.11



Problema 7 – Lipídios (9% do total)

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	7.10	Total
10	9	10	10	8	6	10	12	10	15	100

7.1

7.2

1 =

2 =

3 =

7.3

7.4

7.5

7.6

A B C D E

7.7

Esfingomielinase: _____

Ceramidase: _____

7.8

7.9

Nome da Enzima A: _____

7.10

Massa molar: _____