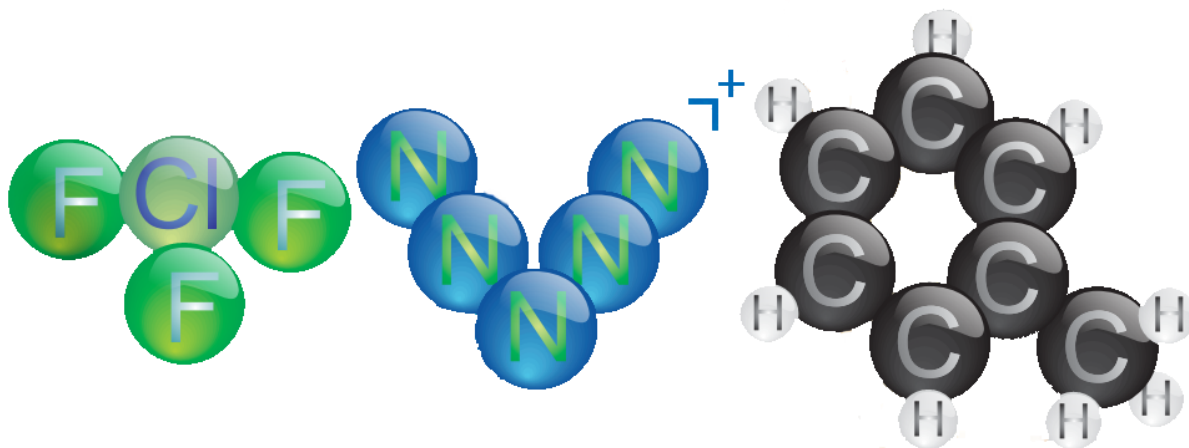


# TVQ 2019 - Primeira Fase

---



Instruções para a realização da prova:

- A prova contém 20 questões. A resolução de todas as questões é obrigatória.
- Cada questão contém 4 afirmações. Os participantes devem julgar cada uma das afirmações como verdadeira ou falsa.
- A prova terá início às 00:00:00 do dia 07/08, e terminará às 23:59:59 do dia 31/08.
- Até a data final da prova, os alunos devem submeter suas resoluções na aba 'acesso', no site [www.torneiovirtualdequimica.com.br](http://www.torneiovirtualdequimica.com.br). Não serão aceitas respostas entregues após essa data.
- A inscrição no torneio ocorre junto da submissão das respostas na primeira fase.
- Para a participação, os alunos deverão realizar um cadastro, também na aba 'acesso'. Cada grupo, de até 3 alunos, deverá realizar um cadastro.
- Boa prova!

# 1. Dados Quantitativos

Num laboratório químico, além de atenção ao procedimento experimental, não se deve dar uma atenção menor ao tratamento de dados. Mais especificamente, para resultados quantitativos, deve-se saber arredondar valores corretamente, empregando uma quantidade adequada de algarismos significativos.

Suponha que você esteja trabalhando num laboratório e fará a síntese de um produto. Para tal síntese, usará 0,5 gramas do sólido A e 2 mL do líquido B. Você tem a sua disposição duas balanças, uma que mede até 2 casas decimais, e outra que mede até 3 casas decimais. Além disso, para o volume do líquido, tem apenas uma pipeta graduada, com 2 casas decimais.

Você fez a conta do rendimento teórico (quanto produto seria obtido se todo o reagente fosse consumido), e determinou que espera-se a formação de 0,24389 gramas do produto P. Entretanto, ainda não ajustou os algarismos significativos desse valor.

Sobre o enunciado e seu conhecimento de química, avalie as alternativas como verdadeiras ou falsas:

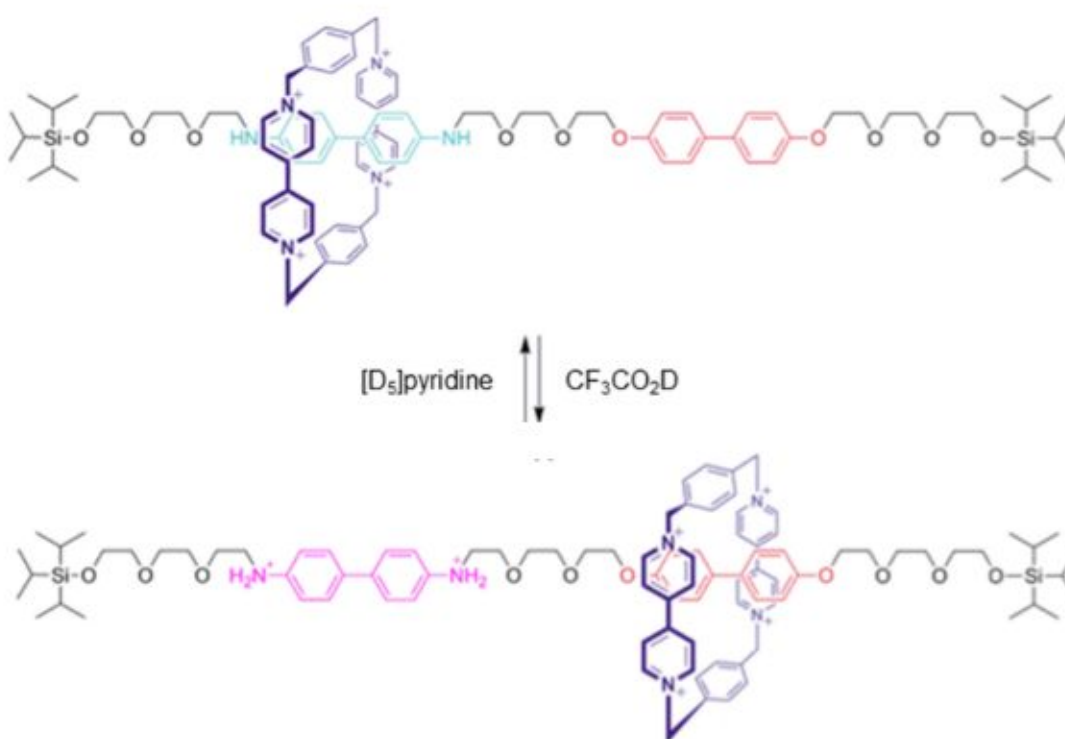
- a) Se o reagente A for o reagente limitante, será útil um maior controle da massa utilizada. Entretanto, se B for o reagente limitante, não é preferencial o uso da balança de 3 casas decimais para se pesar A.
- b) Se B for o reagente limitante, a quantidade de algarismos significativos no produto será 2, ou seja, o valor adequado para se expressar o rendimento teórico é 0,24 gramas.
- c) A balança com 3 casas decimais é mais precisa e exata que a balança de 2 casas decimais
- d) Supondo que, após o início da síntese, seu laboratório obteve uma balança de 4 casas decimais. O emprego dessa balança na pesagem do produto poderá proporcionar uma determinação de rendimento percentual com mais algarismos significativos, comparando com o emprego das balanças antigas.

**Palavras-chave: Algarismos significativos, Rendimento teórico e experimental, Exatidão, Precisão.**

## 2. Rotaxanas

Rotaxanas são estruturas moleculares mecanicamente interligadas em que uma molécula na forma de haltere é passada através de um macrociclo. As extremidades do haltere evitam que o macrociclo se separe do restante da estrutura. Na imagem abaixo, vemos o que podemos chamar de transporte molecular estimulado pela mudança de pH. A variação no pH é um dos estímulos mais usados para a movimentação em rotaxanas, porque ligações hidrogênio, interação eletrostática e íon-dipolo podem ser efetivamente controladas por protonação ou desprotonação.

### Transporte por Variação de pH



**Figura 2.1** Conformações da rotaxana

Apesar da aparente complexidade das estruturas, não se deixe assustar, o princípio envolvido no vaivém do macrocíclico é bastante tangível e pode ser explicado em termos de densidade eletrônica na molécula.

Sobre o tema, julgue as alternativas abaixo.

- a) Embora a imagem associada ao pH mais alto mostre o macrocíclico em um lugar arbitrário, em pH mais baixo a posição inicial será evitada devido à repulsão eletrônica advinda da protonação do grupo amina (uma base de lewis).
- b) Se fosse possível a substituição da amina ligada ao macrociclo por um halogênio, como o flúor, esperaríamos que a estrutura anelar, independentemente do pH, fosse encontrada próxima aos anéis com oxigênios, mais ricos em elétrons, já que o flúor é um fraco ativador de anel.
- c) Tanto o oxigênio quanto o nitrogênio são ativadores do anel aromático, portanto o macrociclo, devido a sua deficiência em elétrons, irá adotar, preferencialmente, posições próximas a essas regiões com praticamente a mesma probabilidade em pH alto.
- d) Os grupos colocados nas extremidades da molécula evitam a saída do macrociclo por diferença de polaridade, isto é, o grupo apolar triisopropilsilil repele o macrociclo polar, obrigando-o a permanecer confinado na estrutura.

**Palavras-chave: Ácido e Base de Lewis, Atração coulômbica, Efeito estérico, Efeito do substituinte no anel aromático**

### 3. Orbitais

Além da ideia de energia quantizada, uma segunda ideia chave em termos de mecânica quântica é a de que nós não podemos, precisamente, determinar onde uma partícula se encontra e sua velocidade (ou, de forma mais formal, seu momento) ao mesmo tempo. Diferentes posições possuem diferentes probabilidades associadas. Como resultado, encontramos a partícula “espalhada” por uma região do espaço.

A chamada função de onda ( $\psi(x,y,z)$ ) é uma descrição matemática do estado quântico de um sistema quântico isolado que contém toda informação mensurável da partícula.

Embora a função de onda não carregue consigo um significado físico, podemos descrever  $[\psi(x,y,z)]^2$  como a probabilidade por unidade de volume (densidade de probabilidade). Ou seja, se a função de onda é relacionada a um elétron, então o seu quadrado nos fornece a variação espacial da densidade eletrônica, sendo, portanto, uma ferramenta bastante interessante.

As funções de onda, as quais são soluções da *equação de Schrödinger* para o átomo de hidrogênio, são tão importantes que possuem nome próprio, os chamados de *orbitais atômicos*. A energia dos orbitais atômicos pode ser calculada pela relação:

$$E_n = -\frac{Z^2 R_H}{n^2}$$

$R_H$  é a constante de Rydberg (=  $2,180 \cdot 10^{-18}$ )

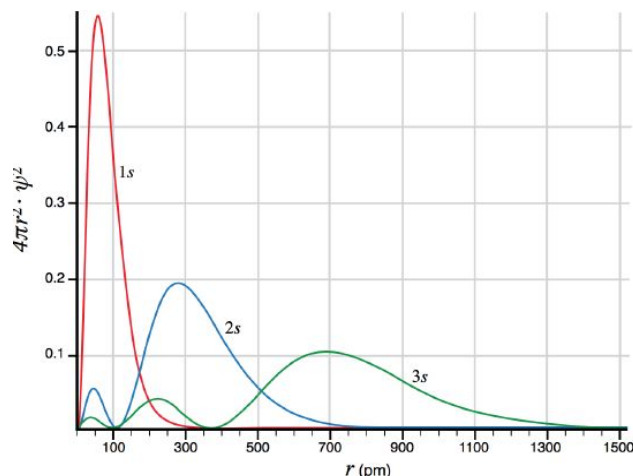
$Z$  é a carga nuclear

$n$  é o número quântico principal

Multiplicando  $[\psi(x,y,z)]^2$  por  $4\pi r^2$ , em que  $r$  é a distância do núcleo até onde se queira, chegamos à *função de distribuição radial*:

$$P(r) = 4\pi r^2 [\psi(r)]^2$$

Temos que  $P(r) \delta r$  é a probabilidade de encontrar o elétron em uma casca de raio  $r$  e espessura  $\delta r$  ( $\delta r$  é uma pequena variação de  $r$ ). A seguir temos um gráfico de  $P(r)$  para três orbitais diferentes.



**Figura 3.1** Funções de distribuição radial de orbitais s.

- a) De maneira não rigorosa, podemos interpretar o significado dos números quânticos da seguinte maneira: o *número quântico principal* (**n**) está relacionado com o tamanho do orbital, o *número quântico secundário*, ou azimutal, (**l**), se relaciona com a forma do orbital, e o *número quântico magnético* (**m<sub>l</sub>**) está relacionado com a orientação do orbital.
- b) As energias dos orbitais atômicos do Hidrogênio, assim como para átomos hidrogenóides, dependem apenas de seu número quântico principal (**n**). Assim, para um mesmo valor de n, os orbitais serão degenerados. Por exemplo, os cinco orbitais 3d, os três 3p e o 3s possuem todos a mesma energia.
- c) Imaginando que o gráfico mostrado diz respeito ao Hidrogênio, espera-se que em um gráfico equivalente para átomos hidrogenóides, os picos mostrados sejam cada vez menores, conforme cresce o número de prótons do hidrogenóide. Isso se deve ao aumento da carga nuclear efetiva associada ao átomo.
- d) No gráfico, cada ponto no qual a função de distribuição radial é zero é interpretado como um nodo, isto é, uma região onde não há probabilidade de se encontrar o elétron.

**Palavras-chave:** Números quânticos, Degenerecência, Superfície Nodal

## 4. Ligação Covalente

As ligações covalentes envolvem o compartilhamento de elétrons. Elas podem ser entendidas como interações entre os orbitais de átomos, e podem ser classificadas segundo sua simetria. Dentre essas classificações, pode-se destacar as ligações  $\sigma$  (sigma) e  $\pi$  (pi). Sobre essas ligações julgue os itens:

- a) A ligação  $\sigma$  apresenta a simetria cilíndrica, enquanto a ligação  $\pi$  não.
- b) Os orbitais  $\sigma$  ligantes possuem uma grande densidade eletrônica intranuclear. Como essa região é a de maior estabilização eletrônica devido ao posicionamento dos elétrons entre os núcleos, os orbitais  $\sigma$  ligantes geralmente possuem uma energia menor do que as dos orbitais  $\pi$  ligantes.
- c) O efeito de ressonância mais acentuado observado na molécula de  $C_2^-$ , em comparação à molécula de  $C_2$ , deixa a ligação dessa mais fraca.
- d) Para a formação de uma ligação  $\pi$ , os orbitais participantes devem possuir energia e geometria favoráveis. Isso explica a ligação B-I no  $BI_3$  ser mais forte do que a ligação B-F no  $BF_3$ .

**Palavras-chave: Ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , ressonância, combinação de orbitais**

## 5. Conjugação

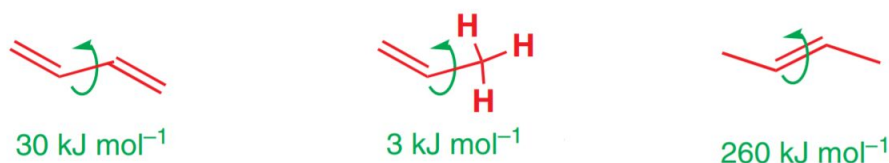


Figura 5.1 Barreiras energéticas de rotação

Quando duas ligações duplas são separadas por apenas uma ligação simples, as duplas ligações são ditas **conjugadas**. Nessa situação, diz-se que os elétrons dessas ligações estão **deslocalizados** e as estruturas apresentam **ressonância**. Por meio desse tipo de fenômeno, podemos explicar várias propriedades de inúmeros compostos. Na figura 5.1, temos os valores de energia de rotação para algumas moléculas, o que pode ser tido como uma evidência da conjugação.

Outras evidências da conjugação podem ser obtidas pela análise do comprimento de ligação de algumas moléculas com ligações semelhantes em ambientes químicos distintos. Por exemplo, podemos atribuir a diminuição da ligação C-N de uma amida (135 pm) em relação a uma mesma ligação C-N numa amina (149 pm) à ressonância presente na amida e ausente na amina, conforme mostrado na figura 5.2.

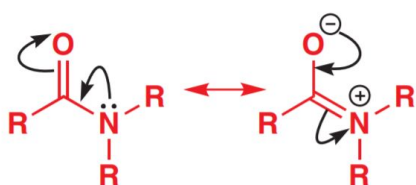


Figura 5.2 Ressonância na amida

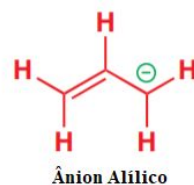
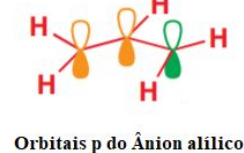


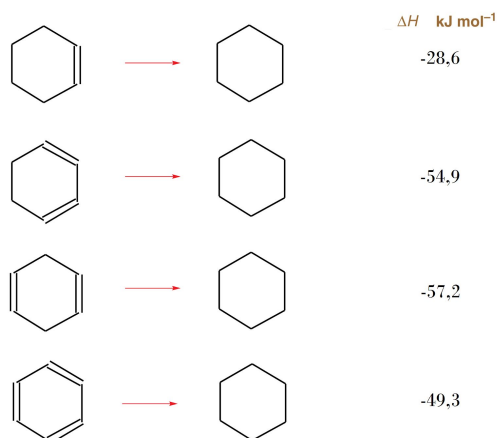
Figura 5.3 Ressonância no ânion alílico



Além de ligações conjugadas, outra restrição intrínseca aos sistemas conjugados é uma estrutura plana a fim de possibilitar a sobreposição necessária dos orbitais p envolvidos na conjugação, como ilustrado na figura 5.3 para o caso do ânion alílico.

A figura 5.4 mostra o efeito da conjugação sobre a estabilidade da molécula, isto é, quanto menor o  $\Delta H$  maior a estabilidade da molécula. Note que, se fôssemos nos basear no cicloexeno para calcular a variação de entalpia do benzeno na sua redução, teríamos calculado um valor de  $-85,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$





**Figura 5.4** Entalpias de hidrogenação

- A barreira energética associada à rotação da ligação central sigma C-C do butadieno está relacionada ao seu caráter de dupla (energia de rotação superior ao que seria esperado para uma ligação sigma) devido à conjugação presente na molécula. Por esse mesmo motivo, esperaríamos que a ligação sigma central C-C no butadieno fosse mais longa que a ligação correspondente no butano.
- Uma evidência da ressonância associada a amidas é a diminuição da basicidade de Lewis do átomo de nitrogênio devido à deslocalização de seu par eletrônico pela molécula. Por esse motivo, é esperado que a molécula 2-quinuclidona seja menos básica que uma metilamida.
- Através das estruturas de ressonância para o ânion alílico e o radical alílico, é possível concluir que, embora os elétrons estejam dispersos por toda molécula, há maior densidade eletrônica nos carbonos encontrados nas extremidades, enquanto que no cátion alílico essa densidade encontra-se, principalmente, no carbono central.
- A molécula de benzeno possui uma conjugação especial que lhe provê uma estabilidade especial chamada aromaticidade, assim como inúmeros outros compostos, chamados aromáticos, como o [18]-anuleno, o dicátion proveniente do ciclooctatetraeno, e o famoso TNT.

**Palavras-chave: Regra de Hückel, Entalpia de combustão, Barreira rotacional**

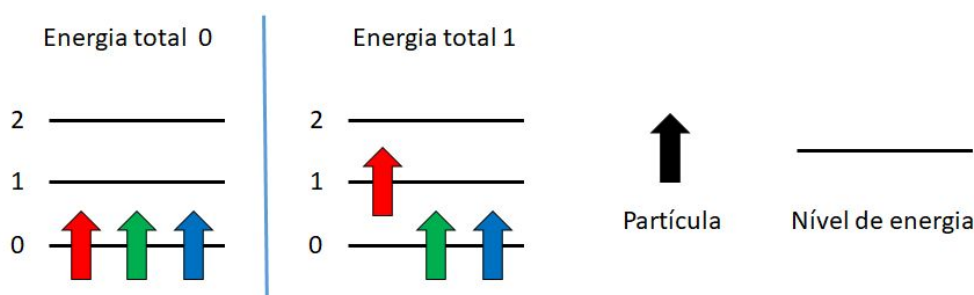
## 6. Entropia: Definição Estatística

A **entropia** é um conceito que, apesar de ser apresentado no contexto da termodinâmica, teve também uma definição posterior, mais relacionada com o campo da mecânica estatística. Essa definição, dada por Ludwig Boltzmann, é definida matematicamente por:

$$S = k_b \ln(\Omega)$$

Na equação,  $S$  é a entropia,  $k_b$  é a constante de Boltzmann, que vale  $1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , e  $\Omega$  (ômega) é a quantidade de microestados de um sistema.

Para entendermos o que essa equação nos diz, vamos estudar um caso fictício, ilustrado pela figura 6.1. Nele, temos três partículas (identificadas por 3 setas de cores diferentes) que podem ocupar 3 estados de energia, 0, 1 ou 2. Vamos estudar os estados de energia total 0 e energia total 1.



**Figura 6.1** Esquema da distribuição de energia das partículas

Em nosso exemplo, vamos calcular a entropia de cada um dos estados de energia total. No estado de energia total 0 há apenas um micro-estado, já que há apenas uma maneira de se distribuir as três partículas no nível de energia 0. Já no estado de energia total 1, qualquer uma das 3 partículas podem ocupar o nível de energia 1, com as outras duas ocupando o nível 0. Dessa maneira, esse estado apresenta 3 microestados.

Baseado no enunciado e no seu conhecimento de química, avalie as seguintes afirmativas como verdadeiras ou falsas.

- O estado de energia total 2 apresenta 6 microestados.
- No estado de energia total 0, a entropia vale  $k_b$ .
- Se todos os microestados possuem mesma probabilidade de acontecerem, então o estado de energia mais provável para o sistema é o estado de maior entropia.

d) Segundo essa visão da entropia, para qualquer processo a entropia necessariamente deve crescer.

**Palavras-chave: Entropia de Boltzmann, Logaritmo natural, Segunda lei da termodinâmica**

## 7. Conceitos da Primeira Lei da Termodinâmica

A termodinâmica é a área do conhecimento que trabalha com a energia, e a troca dessa entre corpos. Esse estudo é normalmente feito a partir da definição de grandezas termodinâmicas e de equações que relacionam essas grandezas.

Dentre as relações matemáticas da termodinâmica, algumas recebem destaque por serem a base dessa área do conhecimento: as leis da termodinâmica. Existem 4 delas, que são ordenadas da lei zero até a terceira lei.

A primeira lei envolve conceitos de conservação de energia. Ela separa 2 formas nas quais a energia pode ser transmitida: na forma de calor e de trabalho. Então, ela enuncia que a variação na energia acumulada de um corpo, chamada de energia interna, pode ser descrita por:

$$\Delta U = q + w \quad (1)$$

ou de outra maneira:

$$\Delta U = q - w \quad (2)$$

em que  $\Delta U$  é a variação da energia interna do corpo,  $q$  é o calor trocado no processo e  $w$  é o trabalho. Embora diferentes, ambas as formas são equivalentes. O trabalho da equação (1) refere-se ao trabalho realizado pela vizinhança sobre o sistema, enquanto na equação (2) refere-se ao trabalho realizado pelo sistema na vizinhança, e por isso possuem sinais opostos.

A respeito do tema abordado no texto acima, são feitas 4 afirmações a respeito da primeira lei da termodinâmica. Julgue-as como verdadeiro ou falso:

- Adotando a convenção da equação (1), em uma transformação com temperatura constante, o calor trocado entre o sistema e o universo é igual ao trabalho, porém, com sinal trocado.
- Em uma transformação isovolumétrica, o calor do processo termodinâmico corresponde à variação da energia interna.
- Adotando a convenção da equação (2), o trabalho envolvido corresponde à variação de energia interna, com mesmo sinal, quando há uma transformação adiabática.
- Durante a compressão de um gás ideal, quando aplicada uma força constante, o trabalho realizado sobre ele é igual a zero.

**Palavras chave: Convenção de Sinais, Energia Interna, Calor, Trabalho**

## 8. Constantes de Equilíbrio

Muitas vezes, pensamos em reações químicas como unidirecionais, ou seja, apenas como o consumo de reagentes e a formação de produtos. Entretanto, a reação contrária (produtos formando reagentes) também pode ocorrer. Ademais, se a reação de formação de produtos, a partir de reagentes, for tão rápida quanto a formação de reagentes a partir de produtos, não observamos mais reação. Essa situação é conhecida como equilíbrio químico.

É observado que equilíbrios químicos sempre acontecem quando uma proporção matemática dos produtos e dos reagentes é atendida. Nesse contexto, define-se a constante de equilíbrio. Como exemplo, para uma reação genérica a constante de equilíbrio é definida por K, como visto a seguir.

$$c_1 R_1 + c_2 R_2 \rightleftharpoons c_3 R_3 + c_4 R_4$$
$$K = \frac{(a_{R_3})^{c_3}(a_{R_4})^{c_4}}{(a_{R_1})^{c_1}(a_{R_2})^{c_2}}$$

Na equação da constante de equilíbrio,  $a_x$  denota a atividade da espécie X. Atividade pode ser aproximado para  $[X]$  (concentração de X), se X for um soluto, ou a  $P_x$  (pressão parcial de X), se X for um gás. Vamos, a partir de agora, usar o exemplo de reação em fase líquida ideal, ou seja,  $a_x = [X]$ . Saiba que o discutido para essa questão também é válido para a reação em fase gasosa, quando  $a_x = P_x$ .

No caso da reação em fase líquida ideal, define-se K como:

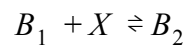
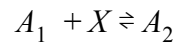
$$K = \frac{[R_3]^{c_3}[R_4]^{c_4}}{[R_1]^{c_1}[R_2]^{c_2}}$$

A constante de equilíbrio pode ser utilizada para se prever o sentido de uma reação química. Se a concentração das espécies não obedecer K, mas sim resultar em um valor menor, a reação formará produtos, até que concentração das espécies obedeça K. De forma análoga, se a razão estiver dando maior que K, os produtos são consumidos e reagentes são formados.

Sobre o enunciado e seus conhecimentos de química, avalie as alternativas como verdadeiras ou falsas:

- A definição de constante de equilíbrio dada sempre prevê que a adição de uma espécie favorece a reação no sentido de consumo dessa espécie.

- b) Observando a definição de  $K$ , e com o princípio de Le Châtelier em mente, deduz-se que a temperatura deve afetar o valor de  $K$ .
- c) Como a definição de  $K$  leva em conta a concentração das espécies, uma diluição definitivamente provocará o deslocamento da reação.
- d) Sejam  $A_1$  e  $B_1$  espécies que reagem independentemente com  $X$ , e formam respectivamente  $A_2$  e  $B_2$ . Sabendo que  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$  e  $B_2$  são todos inertes entre si, ou seja, um não reage com o outro, então, em uma solução de todos esses compostos, não se espera que a posterior adição de  $A_1$  ao meio afete a concentração de  $B_1$ , e vice-versa.



**Palavras-chave: Lei de Chatelier, Constantes de equilíbrio**

## 9. Gases Ideais vs. van der Waals

Um dos primeiros campos da química a ser bastante desenvolvida foi o estudo de gases. Para se ter uma ideia de quanto é antigo essa área de estudo, uma das primeiras leis empíricas de gases, a Lei de Boyle, foi enunciada em 1662.

Um dos motivos para o sucesso do estudo de gases no início da química é a sua relativa simplicidade. Suas propriedades podem ser entendidas fazendo-se algumas aproximações, que simplificam bastante o problema. Algumas das principais aproximações são:

1. As partículas gasosas não interagem entre si e com as bordas de um recipiente, a não ser por colisões.
2. Todas as colisões das partículas são perfeitamente elásticas (não há energia cinética perdida durante a colisão).
3. O volume das partículas gasosas, muito menor do que o volume que o gás como um todo ocupa, é desprezível.

Com tais considerações, pode-se entender melhor a lei dos gases ideais, que enuncia que a pressão, a temperatura, o volume e a molaridade de um gás podem ser relacionados por

$$PV = nRT$$

Apesar do sucesso que essa lei pode ter em modelar alguns gases, existem outros para os quais essa relação não é tão bem respeitada. Para isso, desenvolveram-se leis empíricas para gases. Um exemplo é a equação de van der Waals, que introduz as constantes positivas  $a$  e  $b$ , determinadas empiricamente, na equação dos gases ideais, resultando em:

$$(P + a\frac{n^2}{V^2})(V - nb) = nRT$$

Com o enunciado e seu conhecimento de química, avalie as afirmativas como verdadeiras ou falsas:

- a) As aproximações 1 e 2 dos gases ideais prevêm que, ao se dobrar a quantidade de gás em um recipiente, mantendo volume e temperatura constantes, o choque das partículas com a parede também dobrará, ou seja, a pressão do gás dobrará. Esse resultado concorda com a lei dos gases ideais.
- b) Ao se considerar a primeira aproximação como inválida, as interações entre as partículas gasosas, que são atrativas, provocam uma redução no choque das partículas com as paredes, ou seja, uma redução da pressão. Esse resultado concorda com a soma do termo  $a\frac{n^2}{V^2}$  na pressão, na equação de van der Waals, já que para mesmos valores de  $V$ ,  $n$  e  $T$ , e

desprezando o termo  $nb$  do volume (ou seja, considerando  $nb = 0$ ), a pressão determinada pela equação de van der Waals é menor do que a pressão determinada pela lei dos gases ideais.

- c) Admita  $n$  e  $P$  constantes, e  $a\frac{n^2}{V^2}$  muito pequeno (ou seja, considere  $a\frac{n^2}{V^2} = 0$ ). A lei dos gases ideais prevê que o gráfico de  $V$  vs  $T$  seja uma reta que passa pela origem ( $V=0$  e  $T=0$ ). Já a equação de van der Waals resulta numa reta que compreende um ponto com  $T = 0$  e  $V$  positivo. Dessa maneira, a equação de van der Waals está levando em conta um volume intrínseco do sistema, desprezado pela lei dos gases ideais na terceira aproximação.
- d) Admita que  $a$  e  $b$  são constantes com a temperatura, e  $n$  e  $V$  constantes. A pressão calculada pela equação de van der Waals se aproxima à calculada pela lei dos gases ideais para temperatura elevadas. Caso se mantenha  $P$  constante ao invés de  $V$ , o volume determinado pela equação de van der Waals também se aproxima do calculado pela lei dos gases ideais.

**Palavras-chave: Gases Reais, Forças de van der Waals, Equação de Reta**



## 10. Princípios de Separação

Para a realização de análises químicas é necessário, na maioria dos casos, a realização de alguma técnica de separação para que o composto de interesse, comumente chamado de analito, possa ser analisado.

Avalie a veracidade das afirmativas a seguir sobre as técnicas de separação:

- a) De forma geral, os métodos de separação usam propriedades físicas e/ou químicas para segregar o analito dos demais compostos.
- b) Os objetivos de uma separação são geralmente a eliminação ou redução de interferentes de forma que a informação sobre uma mistura complexa possa ser obtida.
- c) Devido à elevada sensibilidade das técnicas de separação, elas demandam que as análises não podem ser feitas simultaneamente com a separação.
- d) Um exemplo prático de um produto de uma técnica de separação é a gasolina, que é um dos produtos da destilação fracionada do petróleo.

**Palavras-chave: Separação, analito, interferentes**

## 11. Substituição Nucleofílica na Carbonila

O grupo carbonila, encontrado em aldeídos, cetonas e vários outros compostos, é, sem dúvida, o grupo funcional mais importante na química orgânica. A ligação polarizada C=O confere ao átomo de carbono uma carga parcial positiva, a qual atrai nucleófilos negativamente carregados e encoraja reações de adição nucleofílica a carbonilas, como mostrado abaixo.

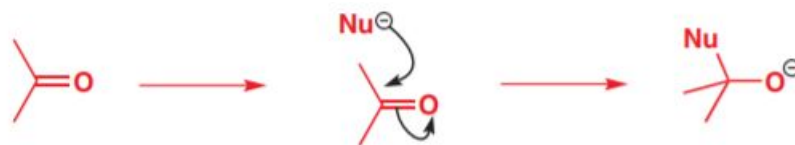


Figura 11.1 Ataque nucleofílico à carbonila

Catálise ácida pode ser empregada para aumentar a reatividade do grupo carbonila. Entretanto, apenas uma extensão muito pequena das carbonilas são protonadas: o pKa da acetona protonada é -7 ou seja, por exemplo, mesmo HCl 1M (pH 0) deve protonar apenas 1 em  $10^7$  moléculas de acetona. Apesar dessa proporção, a reação é reproduzível.

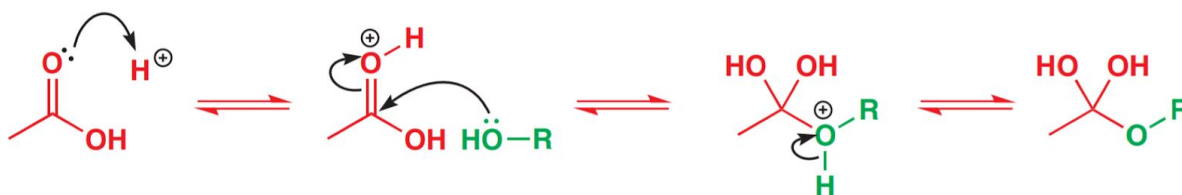


Figura 11.2. Catálise ácida

- Na formação do Diol, mostrada acima, a catálise ácida funciona tornando o eletrófilo mais eletrófilo e melhorando a característica do grupo de saída. A catálise básica, para mesma reação, iria funcionar tornando o nucleófilo mais nucleófilo: a ausência de um eletrófilo excelente seria compensada pela presença de um melhor nucleófilo,  $^-O-R$  ao invés de  $HO-R$ .
- Mesmo proporções ridículas de carbonilas protonadas, como dito no enunciado, são suficientes para aumentar enormemente a velocidade da reação de substituição em carbonilas. Isso é devido ao fato de que as carbonilas protonadas tornam-se eletrófilos fantásticos, viabilizando a reação com nucleófilos fracos, como álcoois.
- Cetais se decompõem em meio ácido aquoso numa sequência de etapas que começa com a protonação do oxigênio do cetal. Como cetais não são eletrófilos como as cetonas ou

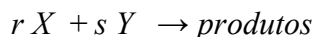
aldeídos, são estáveis em meio básico. Assim, a formação de cetais é mais efetiva em meio básico.

- d) Ditiocetais podem ser formados fazendo-se reagir ditióis com aldeídos e cetonas, por meio de um mecanismo análogo ao de formação de cetal, e são estáveis em meio ácido, uma vez que a ligação hidrogênio com o enxofre é pouco efetiva.}

**Palavras-chave: Cetal e Hemicetal, Hidrólise de Cetal, Nucleofilicidade e Eletrofilicidade, Catalise ácida e básica, Mecanismo de formação de Cetal**

## 12. Titulação

Titulação é um procedimento analítico em que se usa uma reação química para se determinar a concentração de uma solução. Isso será ilustrado por uma titulação genérica. Seja X e Y compostos que reagem seguindo a seguinte equação:



em que r e s são os coeficientes estequiométricos da reação.

A ideia geral da titulação é que pode-se conhecer a concentração de uma solução de X usando a reação. Para isso, prepara-se uma solução de Y de concentração conhecida, que é adicionada lentamente a um determinado volume da solução de X até que a reação se complete. Então, pode-se usar as seguintes variáveis para calcular a concentração de X: Volume adicionado de Y ( $V_y$ ), Volume inicial de X ( $V_x$ ), concentração da solução de Y ( $C_y$ ), e os coeficientes estequiométricos (r e s).

Para que a titulação funcione, é preciso que tenhamos alguma indicação de que a reação se completou. É comum o uso de algum agente indicador colorido. Esse agente muda de cor dependendo da composição química da solução. Normalmente, existem 2 possibilidades: ou o indicador tem uma cor na presença de X e outra em sua ausência, ou esse indicador tem uma cor quando se tem Y na solução, e outra quando não se tem Y no meio.

Com o enunciado e seus conhecimentos de química, avalie as alternativas como verdadeiras ou falsas.

- Seja a concentração de Y ( $C_y$ ) 0,01 mol/L. Foi feita uma titulação de 25 mL de X ( $V_x = 25$  mL) utilizando 15 mL de Y ( $V_y = 15$  mL). Sabendo que a reação de X e Y é de 2:3 (r = 2, s = 3), a concentração de X é de 0,015 mol/L.
- A transição do indicador não é abrupta, mas gradual. Por exemplo, se um indicador passa de incolor para rosa forte, perto do fim da reação observamos uma transformação gradual, passando de incolor para rosa fraco e, então, para rosa forte.
- A titulação pode ser empregada mesmo se a reação entre X e Y for lenta.
- Para uma titulação precisa, é necessário que se conheça precisamente a concentração do titulante (Y). Para isso, é importante que esse composto tenha uma alta estabilidade, sendo preferível que seja um padrão primário.

**Palavras-chave: Ponto final da titulação, Padrão primário**

### 13. Xenônio Radical

É comum dizer que os elementos do grupo 18 são inertes pois, em condições usuais, apresentam baixa reatividade. Embora possuam tal característica, existem diversos compostos estáveis que apresentam esses elementos em sua estrutura. Dentre os elementos desse grupo, o principal expoente é o xenônio, formando diversos óxidos, fluoretos e inclusive ligações com grupos eletronegativos volumosos.

Em primeira análise, podemos utilizar modelos simples, tal como o VSEPR, para prever como será a geometria e o número de ligações que um dado composto terá. Contudo, temos que lembrar que nem sempre a descrição dada condiz com os resultados experimentais.

Considerando os dados da tabela abaixo referente aos compostos  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  e  $\text{XeF}_6$ , e seus conhecimentos acerca do tema, assinale como verdadeiro ou falso os itens a seguir:

Propriedade	$\text{XeF}_2$	$\text{XeF}_4$	$\text{XeF}_6$
Geometria	linear	quadrada	octaédrica
Comprimento de ligação (pm)	200	195	189

- a) Efeitos de repulsão de pares isolados diminuem o comprimento de ligação, ao passo que o aumento do nox do Xe leva a um aumento no comprimento de ligação.
- b) Ao comparar a geometria prevista pela teoria VSEPR com os resultados da tabela, podemos dizer que os compostos  $\text{XeF}_2$  e  $\text{XeF}_4$  estão de acordo, enquanto o composto  $\text{XeF}_6$  não concorda com os dados experimentais.
- c) Embora derivados de xenônio sejam isoláveis e caracterizáveis, os compostos de gases nobres são muito reativos, pois, por possuírem o octeto completo, os gases nobres preferem a forma monoatômica.
- d) A análise estrutural e a medição de propriedades para essa classe de compostos nem sempre é fácil, e os resultados podem não ser tão exatos e precisos. Contudo, podemos de antemão prever algumas dessas propriedades com base em conhecimentos prévios. Portanto, podemos afirmar que:
  - i. O comprimento de ligação Xe-O é menor do que o da ligação Xe-F, no composto  $\text{XeOF}_2$

- ii. A geometria esperada para o composto  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  é a mesma do  $\text{XeF}_4$
- iii. O íon  $[\text{XeO}_6]^{4-}$  terá geometria octaédrica

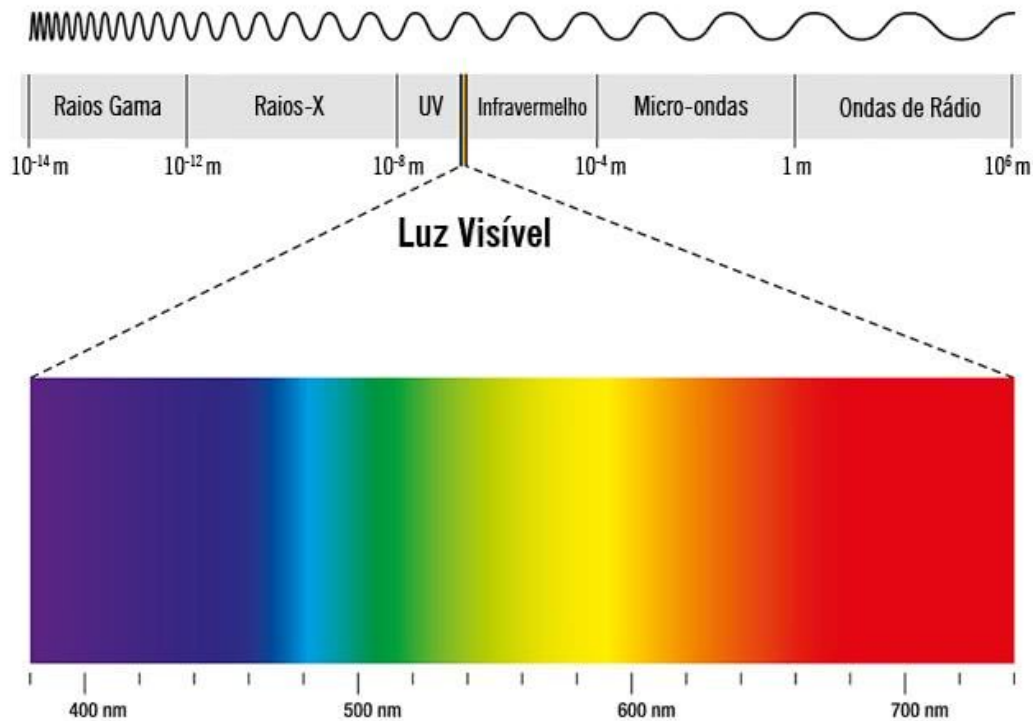
**Palavras-chave: Geometria Molecular, VSEPR, Distribuição Eletrônica, Hipervalência, Notação de Lewis**

## 14. Luz e Cor

A luz visível ao olho humano corresponde à parcela do espectro eletromagnético cujo comprimento de onda se encontra entre 400 e 760 nm. Acima e abaixo dessa região estão as regiões do infravermelho (760 nm a 1 mm) e do ultravioleta (100 a 400 nm), respectivamente. Note que a luz visível é chamada assim porque é a parcela que o olho humano é capaz de enxergar. Outros animais, como os pássaros, possuem uma visão muito mais aguçada, que permite interpretar o espectro ultravioleta, além de serem muito mais sensíveis ao espectro visível que o olho humano.

O motivo das colorações vistas no nosso cotidiano, como o verde das folhas e o vermelho das pétalas de rosas, não é tão trivial e constitui a base de uma área da física e química denominada espectroscopia. Esta descreve a maneira pela qual a radiação é capaz de interagir com a matéria e quais fenômenos essa interação gera. Ela pode ocorrer por meio de um espalhamento, da emissão ou da absorção da luz, sendo o último modo de interação o responsável pela coloração das substâncias.

Desta maneira, a interação de moléculas com a luz foi largamente estudada desde o século XIX e foi observado que os resultados são facilmente reprodutíveis pois, na escala molecular, quando uma substância colorida é atingida pela luz branca, isto é, composta por todas as cores presentes no espectro visível, ela absorve aqueles fótons que são capazes de promover uma excitação eletrônica.



**Figura 14.1** Espectro Eletromagnético

Com base nos conceitos acerca do tema, responda:

- A informação recebida pelos nossos olhos e posteriormente interpretada pelo cérebro é a cor complementar à faixa de fótons absorvida pela substância colorida.
- Como a clorofila é uma substância de coloração esverdeada, espera-se que ela absorva a radiação nos comprimentos de onda próximos a 500 nm, enquanto a hemoglobina, que é avermelhada, absorva em cerca de 670 nm.
- Quanto maior a energia dos fótons absorvidos para que a excitação eletrônica ocorra, menor a frequência destes fótons e, conseqüentemente, maior o comprimento de onda da radiação absorvida.
- Modificações estruturais em uma molécula, como a adição ou remoção de átomos de hidrogênio, podem alterar completamente o perfil de absorção da amostra, podendo fazer uma solução de uma substância inicialmente rosada passar a ser incolor.

**Palavras-chave:** Espectro eletromagnético, colorações, excitação eletrônica

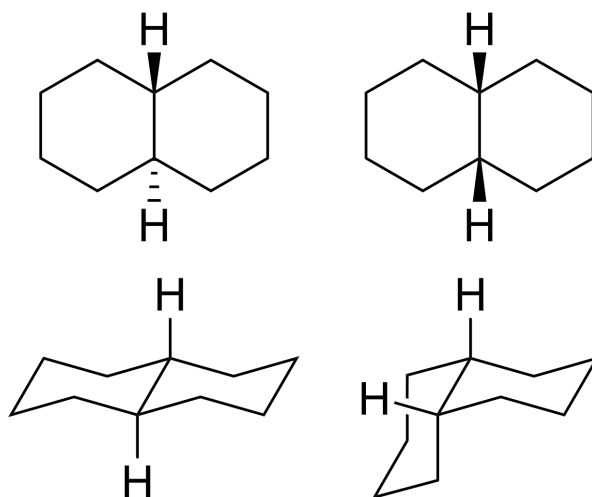


## 15. Quiralidade

A ideia de quiralidade se refere à carência de certos elementos de simetria. Qualquer figura geométrica ou grupo de pontos é dito quiral se sua imagem especular (imagem no espelho) não é sobreponível consigo mesmo. Um exemplo bastante familiar de um elemento quiral são nossas mãos, a mão esquerda é uma imagem espelhada não superponível da mão direita. Não importa como as duas mãos estejam orientadas, é impossível que todas as principais características de ambas as mãos coincidam em todos os eixos. Não por acaso, a palavra *quiralidade* vem do Grego  $\chi\epsilon\iota\rho$  “mão”.

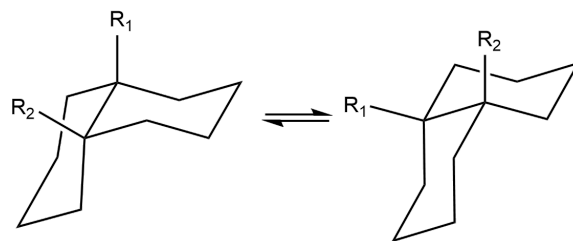
Na Química, com relação às estruturas moleculares, a característica que mais frequentemente causa quiralidade é a presença de um carbono assimétrico (átomo de carbono ligado a quatro diferentes átomos ou grupo de átomos).

A Decalina (biciclo[4.4.0]decano) é um hidrocarboneto bi-cíclico que consiste na fusão de dois anéis de cicloexano com uma ligação C–C em comum. Abaixo são mostrados, respectivamente, da esquerda para a direita, as moléculas de trans e cis-decalina.



**Figura 15.1** Isômeros da Decalina

- Já que as decalinas não possuem nenhum carbono com quatro substituintes diferentes, estas moléculas não são quirais.
- A cis-decalina existe em constante interconversão de suas conformações, conforme mostrado abaixo.



Como os confôrmeros da cis-decalina são imagens especulares não superponíveis um do outro, dizemos que eles são enantiômeros e, portanto, mesmo que os confôrmeros existissem de maneira estável isoladamente cada um, não seria possível separá-los através de métodos como cromatografia ou destilação.

- c) Embora uma solução de cis-decalina não possua atividade óptica, uma mistura de cis e trans-decalina em igual proporção molar irá possuir.
- d) A entalpia de combustão da cis-decalina deverá ser maior do que a da trans-decalina devido às interações estéricas entre as duas ramificações do biciclo. Isto é, a cis-decalina deverá ser menos estável que a trans-decalina.

**Palavras Chaves: Decalinas, Isomeria espacial, Efeito Estérico, Atividade Ótica**

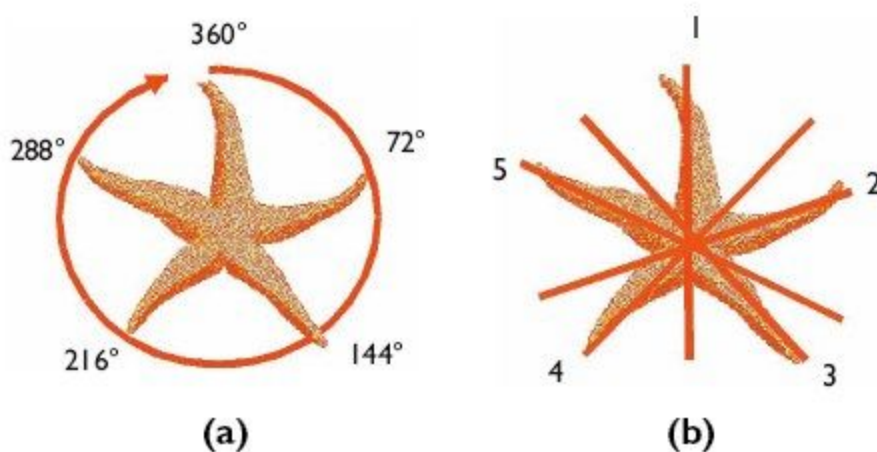
## 16. Simetria

Com o objetivo de descrever espacialmente uma molécula de maneira universal e objetiva, foram desenvolvidos os elementos de simetria, que são planos especulares, eixos de rotação e centros de inversão. Já a reflexão, rotação ou inversão das moléculas empregando estes elementos são chamadas de operações de simetria. Para conter um determinado elemento de simetria, após uma operação, uma molécula deve ter exatamente a mesma aparência que tinha antes de operação, isto é, fotografias da molécula tiradas no mesmo local antes e após a operação de simetria devem ser indistinguíveis.

Uma das operações de simetria é a rotação. Ela é descrita por um eixo, e é simbolizada pelo símbolo  $C_n$ , em que  $n$  é  $\frac{360}{\Theta}$ , sendo  $\Theta$  o ângulo da rotação. Para exemplificar, estrelas do mar possuem (na verdade, possuiriam idealmente) um eixo de rotação  $C_5$ , já que girá-las em  $72^\circ$  mudaria uma foto dela. Isso pode ser visto na figura 16.1 (a).

Outra operação de simetria é a reflexão, descrita por um plano e simbolizada por  $\sigma$ . Nessa operação, o plano definido funciona como um espelho, ou seja, tudo de um lado do plano deve ser equivalente ao outro lado. A figura 16.1 (b) apresenta 6 desses eixos.

Uma terceira operação de simetria é a inversão. É definido um ponto, chamado centro de inversão. Para um objeto com essa simetria, se iniciarmos em qualquer ponto no objeto, e andarmos até o centro de inversão, e depois a mesma distância além do centro, chegaremos em um ponto equivalente. A estrela do mar não apresenta um centro de inversão, mas caso tivesse 6 membros ao invés de 5, apresentaria.



**Figura 16.1** Simetria de uma estrela do mar

Indique se as afirmativas a seguir são verdadeiras ou falsas:

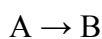
- a) Toda molécula apresenta a operação  $C_1$
- b) Uma outra operação de simetria é o eixo de rotação impróprio. Ele é uma combinação de uma rotação com uma reflexão.
- c) Considerando que uma ligação covalente pode ser entendida como a sobreposição de orbitais, então a simetria de uma molécula deve ser decisiva para a formação de ligações químicas.
- d) As moléculas de  $O_2$  e  $CO_2$  apresentam as mesmas operações de simetria.

**Palavras-Chave: Operações de simetria, Identidade, Rotação imprópria**

## 17. Decaimento Exponencial

Cinética química é o estudo do avanço da reação ao longo do tempo. Um estudo sistemático da cinética pode dar informações valiosas sobre como as reações ocorrem, além de ser crucial em aplicações na indústria, em que se ambiciona realizar as reações da forma mais eficiente possível, e de ser importante em aplicações de conservação, na qual se deseja desacelerar as reações químicas.

Os estudos iniciais de cinética química mostraram que existem algumas leis matemáticas que regem várias reações químicas diferentes. Essas leis são conhecidas como leis de velocidade. Um exemplo é a lei de velocidade de primeira ordem. Um exemplo é o caso genérico da reação de A para B, como mostrado a seguir.



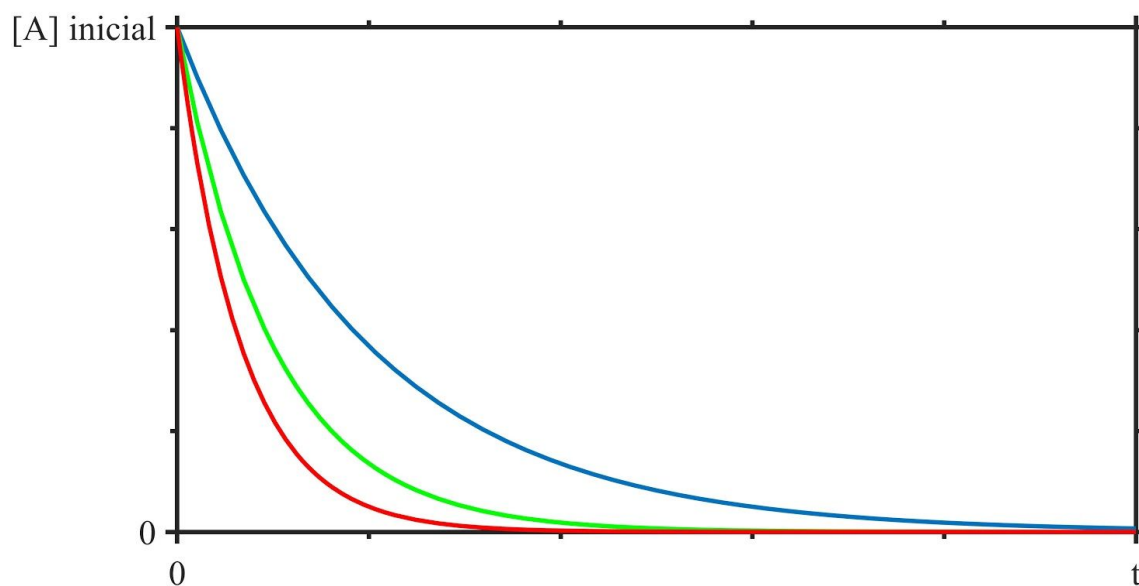
$$v = k \times [A] \quad (1)$$

$$[A] = [A]_0(e^{-k \times t}) \quad (2)$$

A lei de velocidade pode ser dada em sua forma convencional (equação 1), assim como na forma integrada (equação 2). No primeiro caso, relaciona-se a velocidade  $v$  da reação, que representa a variação da concentração de A no tempo, com a concentração de [A] naquele instante, e a uma constante  $k$ . Já a segunda equação, que pode ser obtida matematicamente da primeira, relaciona diretamente a concentração de A com o tempo  $t$ .

Observe que a lei é de primeira ordem pois o expoente em [A] na primeira equação é 1. A ordem da lei de velocidade é o expoente  $n$ , portanto, se a lei fosse de segunda ordem, a lei de velocidade seria  $[A]^2$ , por exemplo.

Na figura 17.1, apresentam-se 3 curvas de velocidades, descritas pela lei de velocidade, no modelo da equação (2). As curvas diferem apenas nos valores de  $k$ , que são apresentados na tabela 1.



**Figura 17.1** Lei de velocidades integradas, para  $k = 1, 2$  e  $3$ .

**Tabela 17.1** Valores das constantes de velocidade

	Curva 1	Curva 2	Curva 3
$k$ (1/s)	1	2	3

Com base no enunciado e em seu conhecimento de química, avalie as afirmações como verdadeiras ou falsas.

- A relação correta das constantes é: azul-curva 1, verde-curva 2, vermelho-curva 3.
- Como a equação não apresenta o termo  $T$ , alterar a temperatura não deve influenciar as curvas apresentadas na figura 17.1.
- A unidade da velocidade de reação  $v$  é mol/s.
- Imagine que  $A$  seja um elemento radioativo, e que um contador geiger detecte toda a radiação liberada da solução. Então, a diluição da solução deve fazer com que o contador apite mais lentamente.

**Palavras-chave:** Lei de velocidade, Equação de Arrhenius, Análise dimensional

## 18. Precipitação

A precipitação é a formação de um sólido em uma solução aquosa. Esse fenômeno acontece quando há a presença de uma combinação de um cátion e ânion específicos em solução, de modo que juntos formem um sal insolúvel.

A precipitação tem uma grande importância no campo da química analítica. Técnicas quantitativas empregam esse fenômeno, o caso da titulação por precipitação ou da gravimetria. Além disso, a precipitação é uma importante técnica na análise qualitativa, na qual se realiza testes que indicam a presença ou não de uma espécie em solução. Deseja-se testar a presença do íon A em solução, então o íon B pode ser usado se o sal formado AB (ou qualquer outra composição elementar) for insolúvel. Dessa maneira, caso se introduza o íon B em uma solução, e não ocorra a formação de precipitado, pode-se garantir que A não está presente no meio.

Com base no enunciado e nos seus conhecimentos de química, avalie as afirmações como verdadeiras ou falsas.

- No caso do enunciado, caso a introdução de B provoque precipitação, pode-se garantir a presença de A na solução.
- Imagine uma solução aquosa que só pode ter  $\text{AgNO}_3$  ou  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , ou ambos. É possível identificar a composição dessa solução empregando  $\text{NaCl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Em relação aos sais de prata com halogênios, a ordenação crescente desses em relação à solubilidade em água é:  $\text{AgI} < \text{AgBr} < \text{AgCl} < \text{AgF}$ . Isso pode ser explicado parcialmente pela solvatação facilitada de íons menores.
- Em uma solução aquosa com os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , se  $\text{HNO}_3$  6M for adicionado, não ocorrerá precipitação.

**Palavras-chave: Precipitação, Análise qualitativa, Protonação de amina**

## 19. Polaridade

**Polaridade** é um fenômeno que ocorre por conta dos diferentes valores de **eletronegatividade** de cada átomo em uma ligação, que gera uma deformação na **nuvem eletrônica**. Essa deformação das nuvens gera propriedades que podem ser observadas a nível macroscópico, como a miscibilidade de substâncias e o estado físico delas.

Com base em seus conhecimentos em química, marque como verdadeiro ou falso.

- a) A interação do clorofórmio com a água é muito fraca, por ser do tipo dipolo induzido-dipolo permanente, sendo mais fraca que as interações dipolo induzido-dipolo induzido. Assim, é observada a formação de duas fases com a mistura das duas substâncias, uma fase inferior inorgânica e uma superior orgânica.
- b) Moléculas com momento dipolo forte interagem apenas com moléculas que possuem um momento dipolo parecido.
- c) A carga nuclear efetiva de cada átomo é um dos fatores que mais afetam a polarizabilidade de uma molécula, sendo que quanto maior a **carga nuclear efetiva** de um átomo, mais difícil é de polarizar a nuvem do mesmo.
- d) Não é possível deduzir a basicidade ou acidez de uma molécula olhando apenas para o momento dipolo, sendo necessário analisar outros fatores.

**Palavras-chave: Forças intermoleculares, Carga nuclear efetiva, Ácidos e bases de Lewis**



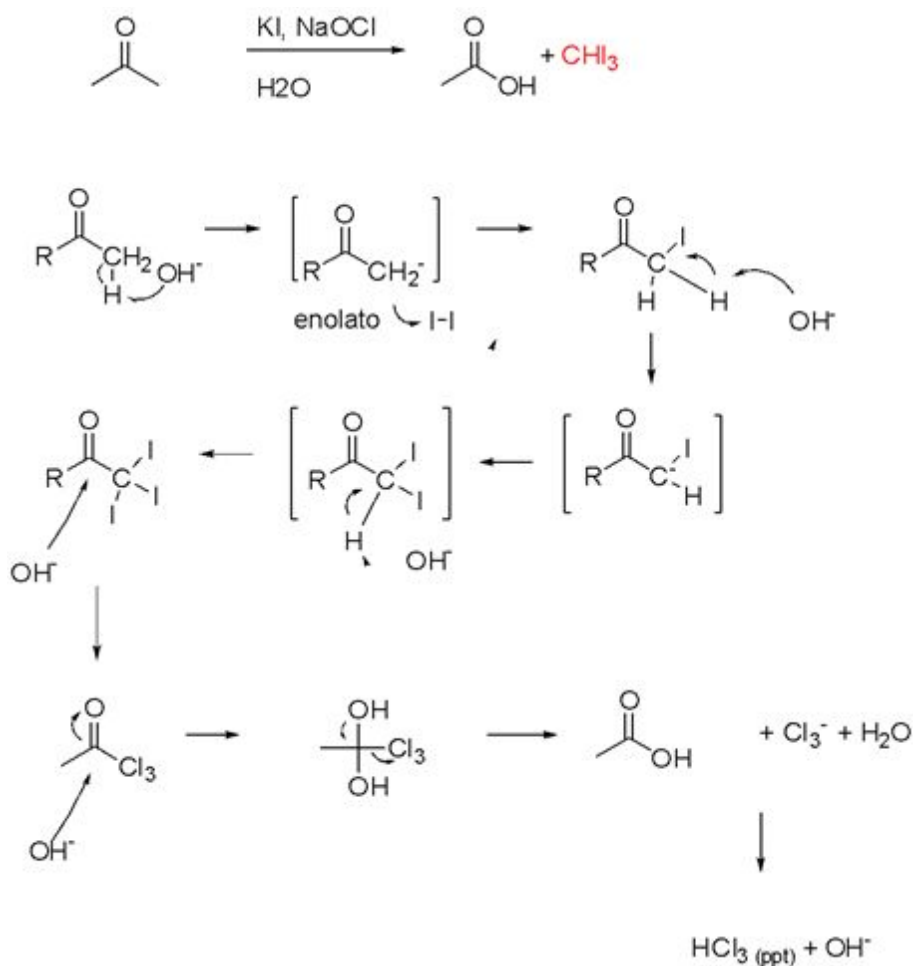
## 20. Testes Orgânicos

Sobre alguns testes orgânicos, julgue os itens como verdadeiro ou falso.

O **reativo de Tollens** possui alto potencial de redução e reage apenas com os aldeídos e com  $\alpha$ -hidroxi-cetonas, não reagindo com cetonas como função única. Nessa reação, os aldeídos reduzem o cátion da prata  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$ , que compõe o reativo. Isso ocasiona a formação de prata metálica que é depositada nas paredes do tubo de ensaio. Sobre esse teste, julgue:

- Esse teste dará resultado positivo para a Sacarose.
- Esse teste dará resultado positivo para a Frutose.

A oxidação de metil cetonas é uma das rotas utilizadas para obtenção de iodofórmio,  $\text{CHI}_3$ , composto análogo ao clorofórmio,  $\text{HCCl}_3$ . O produto observado no fundo do béquer é o iodofórmio, obtido pela substituição sucessiva de hidrogênios por iodetos. A seguir segue uma proposta de mecanismo de reação:



- c) Em uma experiência para identificar metil cetonas, o teste do iodoformio foi realizado. Observou-se a formação de um precipitado amarelado, logo, o teste deu negativo.
- d) Com o intuito de mudar o experimento, um cientista não usou KI e reagiu acetona com NaOCl em meio básico. Observou-se a formação de mistura heterogênea de duas fases líquidas, onde a fase mais densa é a fase aquosa.

**Palavras-chave: Nomenclatura orgânica, Cetonas, Densidade**