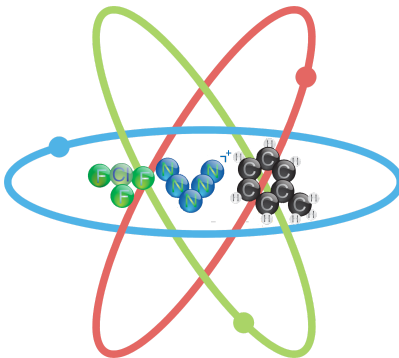


# Gabarito TVQ 2019 - Terceira Fase



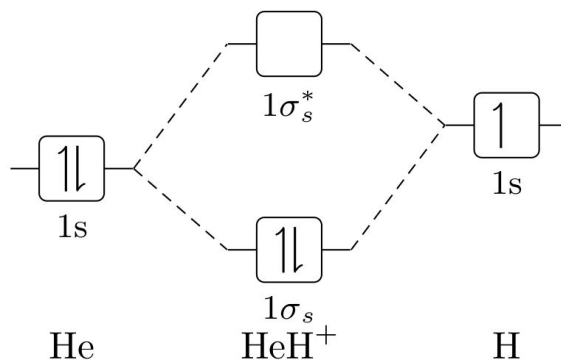
- Questões Alternativas \_\_\_\_\_ pg. 2
- Questão 11: Mais Orbitais Moleculares \_\_\_\_\_ pg. 3
- Questão 12: Estabilidade Especial \_\_\_\_\_ pg. 5
- Questão 13: Simetria e Ponto de Fusão \_\_\_\_\_ pg. 9
- Questão 14: Titulações, pH e Indicadores \_\_\_\_\_ pg. 11
- Questão 15: Xenônio Ultra-Radical \_\_\_\_\_ pg. 13
- Questão 16: Separações, o Retorno \_\_\_\_\_ pg. 15

## Questões Alternativas

<b>Questão</b>	<b>Resposta</b>
1	C
2	A
3	C
4	C
5	B
6	A
7	B
8	C
9	D
10	B

## Questão 11: Mais Orbitais Moleculares

- a) O diagrama deveria apresentar os seguintes itens pedidos no enunciado: distribuição dos elétrons, a qual átomo cada orbital atômico pertence e a identificação dos orbitais atômicos e moleculares.



Observações: muitos alunos acabaram representando nos orbitais atômicos as espécies He<sup>+</sup> ou H<sup>+</sup>, quando na realidade o diagrama representa as espécies atômicas He e H interagindo e formando posteriormente o cátion [HeH]<sup>+</sup>. O objetivo da questão não era saber como isso ocorre, até porque não podemos atribuir que o elétron que “saiu” era de um ou do outro átomo antes de formar a molécula.

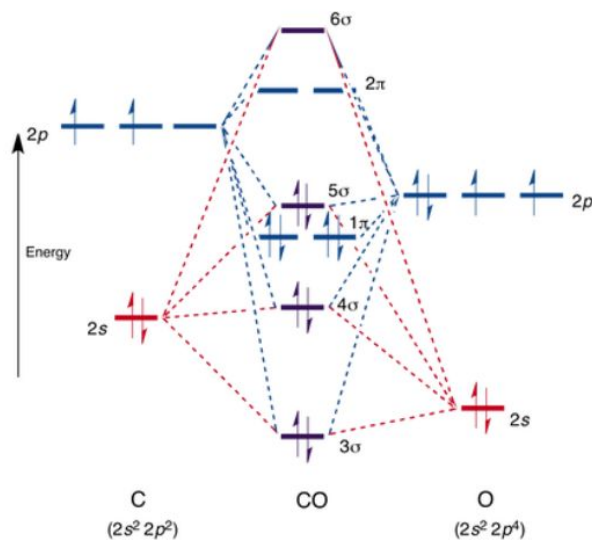
Outra observação é que o hélio necessariamente tinha que ser representado na esquerda, pois é o orbital atômico de menor energia (embora o mais comum nos livros seja colocar o átomo mais eletronegativo na direita, porém é apenas uma convenção). Ambas as considerações foram levadas em conta na correção, porém quem cometeu alguma delas mas tinha feito o resto de forma completa, ainda assim recebeu uma boa pontuação.

- b) O composto [HeH]<sup>+</sup> apresenta certa estabilidade já que os elétrons dessa molécula ocupam um orbital de menor energia do que na situação em que há os dois átomos de He e H separados. Utilizando o conceito de ordem de ligação, pode-se calcular que nesse caso temos:  $O.L = 0.5 \cdot (e.O.L - e.OAL) = 0.5 \cdot (2 - 0) = 1$ . Nesse caso, podemos pensar que há uma densidade eletrônica no eixo que liga os átomos, devido à simetria S dos orbitais atômicos que compõem o orbital atômico ocupado.

Observações: e.O.L (número de elétrons em Orbitais Ligantes) e e.OAL (número de elétrons em Orbitais Anti-Ligantes). Respostas que não mencionaram diretamente alguns desses argumentos, porém dissertaram algo similar e correto ganharam pontos também.

c) De forma semelhante ao item anterior, utilizando a ordem de ligação vemos que o composto  $\text{He}_2$  teria ordem de ligação zero, já que possui dois elétrons em orbitais ligantes e dois elétrons em orbitais anti-ligantes, o que seria energeticamente muito desfavorável. No caso do  $[\text{He-Ne}]^+$  ele possui mais elétrons em orbitais ligantes do que anti-ligantes, conferindo uma ordem de ligação diferente de zero.

d) Dado o diagrama do CO

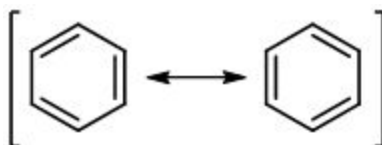


Como o oxigênio é consideravelmente mais eletronegativo que o carbono, os orbitais 2s e 2p do oxigênio devem ser menos energético do que os orbitais do carbono. Assim os orbitais do oxigênio devem ser os da direita (orbitais  $2s^2 2p^4$ ) e os do carbono devem ser os da esquerda (orbitais  $2s^2 2p^2$ ).

e) Pela análise do diagrama observa-se que nenhum dos elétrons está desemparelhado. Assim conclui-se que o CO é diamagnético, sendo assim o CO não deve ser atraído por um campo magnético.

## Questão 12: Estabilidade Especial

- a) A representação mostrada indica um equilíbrio entre duas moléculas. Sabemos porém que, na realidade, nenhuma dessas duas estruturas são observadas. Uma representação mais razoável, baseada na TLV, diz respeito a representação de um híbrido de ressonância. Isto é, uma molécula a qual seria o resultado da superposição dessas duas estruturas. Assim, podemos representar o híbrido através de suas estruturas de ressonância, conforme segue:



- b) Para as moléculas dadas, adotar uma estrutura planar está relacionado a um aumento das tensões de ligações. Portanto, para assumir uma configuração planar (energeticamente desfavorável a princípio), espera-se que a molécula venha a ter algum tipo de estabilização especial, como aromaticidade, para compensar a perda de estabilidade. De fato, segundo a regra de Huckel, o cátion representado é aromático se for plano, enquanto o radical não e o ânion é anti-aromático ( $4n = n^{\circ}e^{-}\pi$ ).



- c) A reação em questão é uma substituição eletrofílica aromática. Nesse caso, os halogênios são desativadores do anel e diretores orto/para. Em relação ao favorecimento dessas posições, dois fatores governam essas tendências: a eletronegatividade e a capacidade de doação de elétrons por ressonância. A posição **orto** será mais afetada pelo primeiro, enquanto a posição **para** pelo segundo. Vemos claramente que quanto maior a eletronegatividade do átomo, menor a quantidade de produto reagido na posição **orto** (devido à menor disponibilidade de elétrons nessa situação). A capacidade de conjugação dos

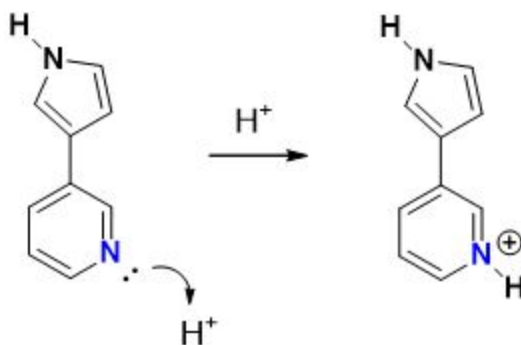
halogênios cresce no sentido oposto ao da eletronegatividade (devido ao tamanho dos orbitais associados), assim, encontramos a ordem inversa para a posição **para**. A velocidade de nitração seria a sobreposição desses dois fatores, criando uma tendência em forma de 'U', conforme observado.

- d) Trata-se de reações ácido-base. O aceptor de elétrons (ácido de lewis) é o próton e o doador de elétrons é um dos átomos de nitrogênio (base de lewis). Como reações ácido-base possuem controle termodinâmico, o produto formado é o mais estável (de menor energia livre). Assim:

No primeiro caso, o nitrogênio protonado é o  $sp^2$ . Nessa situação, há possibilidade de um efeito de ressonância estabilizador semelhante a um sistema alílico, que contribui para a estabilidade desse ácido conjugado.

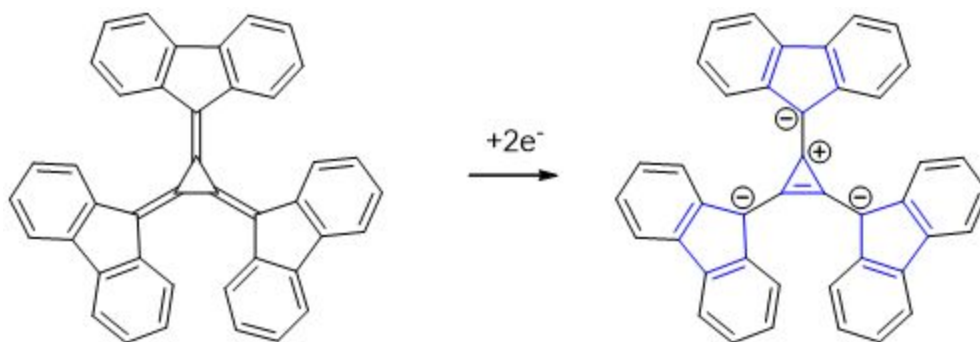


No segundo caso, o nitrogênio protonado é o da Piridina. Caso contrário, haveria a perda de aromaticidade para o ciclo superior (isto porque o par eletrônico do nitrogênio do 'pirrol' está em conjugação com as duplas ligações), resultando em um ácido conjugado menos estável.

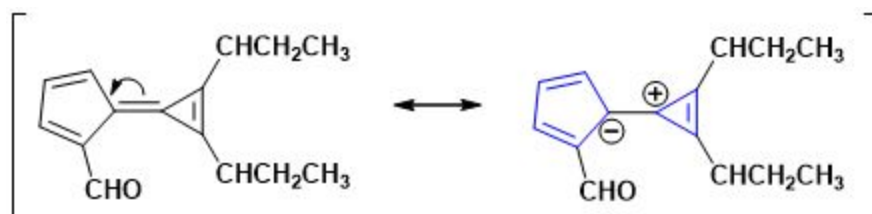


e) A explicação para todos estes fenômenos está associada à perda ou ganho de aromaticidade durante o processo descrito.

(i) Ao ganhar dois elétrons o composto 1, conforme sugere o esquema abaixo, ganha mais quatro ciclos aromáticos. Portanto, é razoável supor que o alto potencial de redução está relacionado ao ganho de estabilidade.



(ii) A estrutura de ressonância com cargas mostrada abaixo é especialmente representativa tendo em vista a formação de dois anéis aromáticos. Logo, pode-se dizer que a ligação dupla possui um caráter de ligação simples se comparado a outras duplas ligações convencionais, o que explica sua baixa barreira de rotação.



(iii) Semelhante à explicação anterior, a estrutura de ressonância com cargas para o composto 4 é bastante representativa e, portanto, devemos esperar alta polaridade associada à molécula devido à separação de cargas. Quando tentamos adotar o mesmo raciocínio para o composto 3, vemos que a representação com separação de cargas não é tão representativa quanto o outro, em vista que é formado apenas um cátion alílico no ciclo da direita (além do ciclo aromático vizinho, também presente em 4).

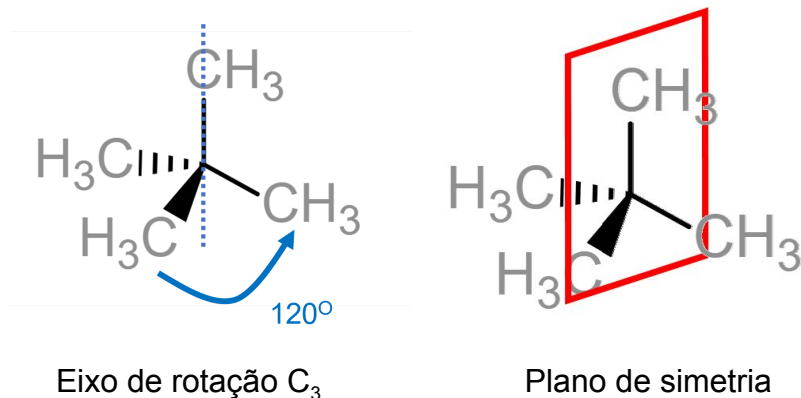




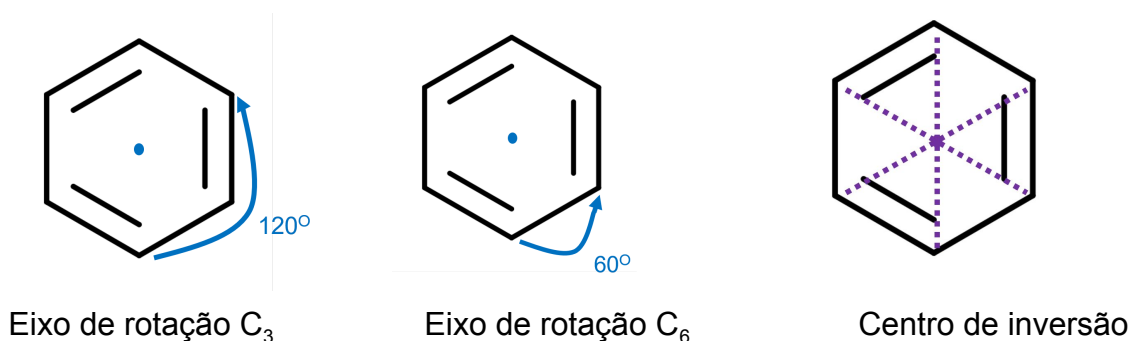
## Questão 13: Simetria e Ponto de Fusão

a) As figuras 1-5 apresentam exemplos de elementos de simetria que são presentes apenas nas moléculas mais simétricas do par.

- Primeiro Par:



- Segundo Par



b) O benzeno apresenta um eixo de rotação  $C_6$ , ausente no tolueno. Dessa forma, o benzeno pode rotacionar  $60^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $240^\circ$  e  $300^\circ$  e sua estrutura cristalina permanece inalterada. Pode-se pensar que o benzeno sólido apresenta mais microestados ( $\omega$ ) que o tolueno sólido, devido a essas posições adicionais. Como o aumento de  $\omega$  também aumenta-se a entropia, como pode ser visto pela definição de Boltzmann de entropia. Teoriza-se então que quando a o benzeno sólido está a uma temperatura que permite a rotação das moléculas ao longo do eixo  $C_6$ , a entropia do benzeno sólido é maior do que a entropia do tolueno sólido devido a maior quantidade de microestados acessíveis no sólido desse composto.

- c) Seja  $\Delta U$  a entropia molar de fusão do composto,  $\Delta J$  a entalpia molar do composto, e T a sua temperatura de fusão. Então:

$$\Delta U = \frac{\Delta J}{V} \Leftrightarrow$$
$$\Leftrightarrow V = \frac{\Delta J}{\Delta U} \text{ Eq. 1}$$

- Caso 1: Aumento das interações intermoleculares, com  $\Delta U$  constante

O aumento das interações intermoleculares no sólido provoca o aumento de  $\Delta J$  de fusão, já que é necessário quebrar tais interações para liquefazer o sólido. Junto do aumento de  $\Delta J$ , se observará portanto o aumento de T, como pode ser visto pela relação da Eq. 1. Conclui-se portanto que o aumento das interações intermoleculares, com  $\Delta U$  constante, devem provocar um aumento na temperatura de fusão do sólido.

- Caso 2: Aumento da entropia absoluta do sólido, com  $\Delta J$  constante

A variação na entropia de fusão é a diferença entre a entropia absoluta do líquido com a do sólido ( $\Delta U = U_{lks} - U_{uqn}$ ). Dessa forma, o aumento na entropia absoluta do sólido faz com que o valor de  $\Delta U$  decresça. De novo usando a Eq. 1, prevê-se um aumento de T, ou seja, o aumento da entropia absoluta do sólido com  $\Delta J$  constante deve levar ao aumento da temperatura de fusão.

- d) Sólidos de moléculas mais simétricas apresentam mais microestados disponíveis, por suas moléculas poderem ocupar os sítios cristalinos com uma maior variedade de posições. Esse aumento na quantidade de microestados equivale ao aumento da entropia absoluta do sólido, resultando na menor variação na entropia de fusão, e por fim, numa temperatura de fusão maior.

## Questão 14: Titulações, pH e Indicadores

a)  $P_{DC(PQ_3)_2} = \frac{6,525}{261} = 0,025 \text{ mols}$        $P_{PCQJ} = 100 \times 0,5 \times 10^{-3} = 0,05 \text{ mols}$

$[H^+]_{\text{inicial}} = \frac{10^{-14}}{0,5} = 2 \times 10^{-14}$        $pH_{\text{inicial}} = -\log [2 \times 10^{-14}] = 13,7$

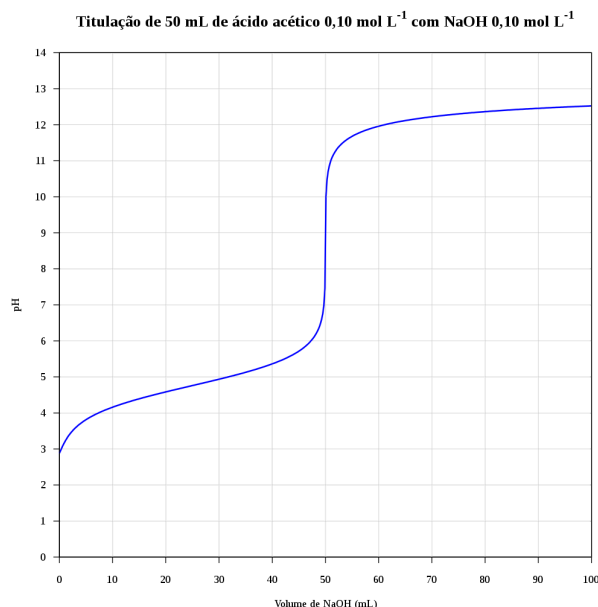
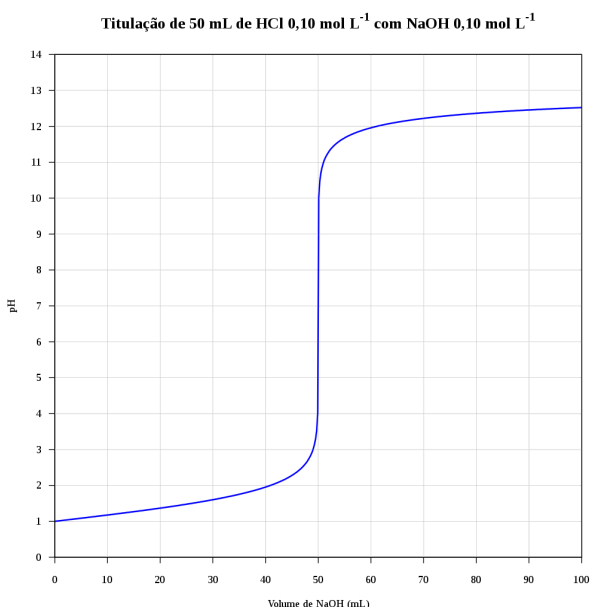
$P_{DC(QJ)_2} = 0,025 \text{ mols}$        $P_{PCQJ} = 2 \times 0,025 = 0,05 \text{ mols}$

Portanto, todo o hidróxido da solução é consumido, e a solução deve atingir neutralidade

$$pH_{\text{final}} = 7$$

$$\Delta pH = -6,7$$

b)



Deve-se ressaltar que o gráfico da titulação de ácido fraco possui uma região de tamponamento, a qual se observa um ponto de inflexão, e o ponto de equivalência se encontra acima do pH 7.

c)  $HNO_3$  0,1 M  $pH = -\log 0,1 = 1$

$H_2SO_4$  0,07 M Aqui nesse caso devido a ausência do pKa do  $HSO_4^-$ , deveria se considerar a ionização de 100% do ácido  $HSO_4^-$ , portanto  $pH = -\log 0,14 = 0,85$

$HNO_3$   $1 \times 10^{-7}$  M nesse caso devido a concentração de ácido ser muito baixa, deve-se considerar o equilíbrio de ionização da água nos cálculos. Dessa maneira, temos:

Balanço de Massa:

$$- [\text{NO}_3^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Balanço de Carga:

$$- [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-] = [\text{H}^+]$$

Substituindo na Fórmula do Kw, temos:

$$([\text{H}^+] - [\text{NO}_3^-])[\text{H}^+] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+]^2 - (1 \times 10^{-7})[\text{H}^+] - 10^{-14} = 0$$

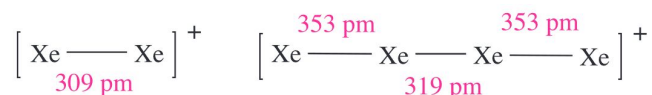
Resolvendo a equação:

$$[\text{H}^+] = 1,618 \times 10^{-7} \text{ M, portanto } \text{pH} = -\log 1,618 \times 10^{-7} = 6,79$$

- d)** Em meio básico a forma predominante será a forma A. Isso pode ser explicado pelo fato de que em um meio básico as hidroxilas atacam os hidrogênios ácidos da molécula, retirando esses hidrogênios e deixando a molécula negativa, ainda haverá um rearranjo dos elétrons em um dos ciclos para desfazer a aromaticidade e formar o ciclo com o enxofre.
- e)** Primeiramente é necessário lembrar que indicadores ácido-base são ácidos ou bases fracas, assim caso seja adicionado uma grande quantidade do indicador um haverá um erro significativo devido a presença do  $\text{H}^+$  liberado pelo indicador.

## Questão 15: Xenônio Ultra-Radical

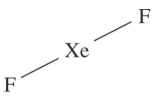

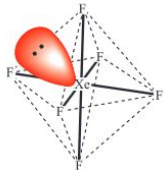
- a) A molécula  $[\text{Xe}_2]^+$  possui apenas dois átomos, então a única forma possível é o composto ser linear. Já a molécula  $[\text{Xe}_4]^+$ , como dito no enunciado, é formada pela condensação de duas unidades de  $[\text{Xe}_2]^+$ , sendo que a forma linear é mais estável do que se ele virasse um quadrado, tanto por causa da tensão de anel, quanto pelo fato dos orbitais do Xe serem muito difusos, o que seria quase impossível fazer uma ligação de  $90^\circ$  entre três Xe e acomodar os pares não ligantes.



Observação: muitas respostas colocaram que o composto  $[\text{Xe}_4]^+$  era em forma de “T”, porém, colocando os quatro átomos de forma linear, a repulsão dos pares eletrônicos, quanto dos próprios átomos, é minimizada. Nesse caso, a nota deste item foi metade do total.

- b) O espectro foi obtido de uma amostra contendo os dois sais, tanto o verde quanto o azul. Como foi fornecido uma roda com os comprimentos de ondas de cada cor e seus respectivos complementares, e sabe-se que a cor que vemos é aquela que não foi absorvida, ou seja não há sinal no espectro, então temos que o pico em 700 nm, que corresponde ao vermelho é complementar ao verde, e o pico em 600 nm é complementar ao azul, portanto o primeiro sal corresponde a banda em 700 nm e o segundo sal a banda em 600 nm.

c) e d)

Propriedade	$\text{XeF}_2$	$\text{XeF}_4$	$\text{XeF}_6$
Geometria	linear 	Quadrado planar 	octaédrico 
Número de oxidação do Xe	+2	+4	+6
Comprimento de ligação (pm)	200	195	189

Observação: muitos alunos pensaram apenas no impedimento estérico que a adição de ligantes causa no comprimento de ligação, porém nesse caso sabemos que o flúor é razoavelmente “pequeno”, e o xenônio demasiado “grande”, o que faz esse efeito não ser tão relevante quanto a atração eletrostática causada pelo aumento do nox no Xe, então o  $\text{XeF}_6$ , por ter o maior estado de oxidação, tem a ligação Xe-F mais forte dentre os três. Vemos que embora o nox seja predominante ao efeito de repulsão dos pares isolados, a diferença no comprimento é muito baixa (5 pm) em cada caso, o que mostra que há uma “competição” entre esse efeito repulsivo e esse efeito atrativo quase que semelhante, porém “vencida” pela atração.

## Questão 16: Separações, o Retorno

Nota: Será exposto aqui as respostas do autor da questão. Entretanto, existem diversas possibilidades de resposta para todos os itens desta questão, então, não se espante caso não encontre sua resposta aqui!

**a) Filtração:** Separação de sólido e líquido usando um meio filtrante

Decantação: Separação de sólido e líquido usando diferença de densidade

Extração: Separação de sólido e líquido por diferenças de afinidade (solubilidade);

Neste item, apenas foi considerado como incorreto respostas que não incluíram a definição breve da técnica ou caso esta não tenha sido feita de maneira correta

**b) Para a filtração, temos:**

- Preparo de café: o café em pó é extraído pela água quente e a borra é separada do café em um filtro.
- Preparo de suco de fruta: A polpa da fruta é separada do suco empregando a filtração.
- Purificação de água: São utilizados microfiltros para a purificação de água da torneira.

Aqui foi avaliado se a técnica de separação listada realmente é empregada nos exemplos mencionados.

Foram descontados pontos para os alunos que mencionaram aplicações de um método que não foi mencionado no item anterior

**c) Procedimento:**

- Lavar a areia úmida com a água do mar em uma peneira muito fina ou simplesmente deixando o sistema em repouso em um balde, separando assim o suco (e o sal contido nele) da areia;
- Aquecer a mistura contendo água do mar, o suco e o sal em um fogão em uma panela mantendo-a sem tampa. Ao atingir aproximadamente 100°C, a água vai começar a evaporar e sair da panela, restando apenas o suco e o sal;
- Tampar a panela e, ao atingir cerca de 200°C, o suco deverá começar a evaporar e este pode ser retirado com cautela usando a própria panela (já que o

suco deve condensar na tampa) ou uma superfície mais fria (como uma outra tampa que não estava sendo utilizada), separando assim o suco do sal.

Neste item, foi considerado se o aluno conseguiria associar utensílios domésticos aos mecanismos de separação necessários para concretizá-las, além de organizar os processos de separação de uma maneira que seja condizente com as propriedades físico-químicas das substâncias.

Foram descontados pontos para os alunos que não explicitaram a etapa de extração que envolve a passagem de água corrente ou alguma outro solvente para retirar o suco de groselha da areia, tendo em vista que a areia mantém tanto a água quanto o suco adsorvido em sua superfície e, logo, uma filtração ou decantação sem a adição de uma solução seria impossível de ser realizada;

Foram descontados pontos para os alunos que não explicitaram os utensílios domésticos empregados para realizar a separação;

d) Sim, desde que os seguintes cuidados e suposições sejam feitas:

- O volume de água do mar utilizado seja conhecido;
- A água do mar seja composta apenas de sal (cloreto de sódio);
- Uma concentração média de sal na água do mar seja imposta;
- O volume de suco de groselha que foi contaminado seja conhecido;
- A areia não tenha absorvido a água adicionada (ou que um volume médio de água absorvido pela areia seja imposto) e tenha desprendido todo o suco derramado nela.

Claramente, o número de incertezas associadas ao processo são inúmeras, então, aqui foi avaliado se o aluno teria consciência dos fatores que afetam uma quantificação em Química, logo, tanto sim como não seriam aceitos como respostas corretas, desde que justificadas da maneira apropriada