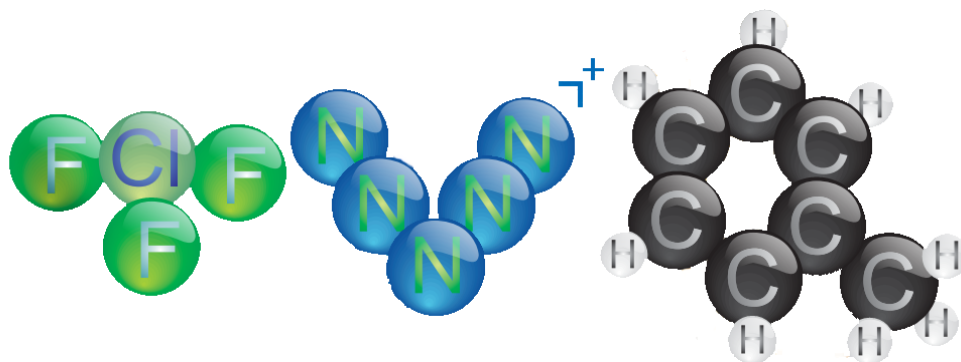


Prova – TVQ 2020 – 3ª Fase



Índice

Análise de resíduos	2
Coloide de nobre	3
Conhecendo suas ferramentas	4
Coulometria	5
Diagramas de More O'Ferrall-Jenks II	6
Galinhas, futebol e explosivos	8
Inorganicamente química inorgânica	11
Lei de Planck	12

1. Análise de resíduos

Um engenheiro está trabalhando em um projeto para o exército. Esse envolve a construção de um analisador automático de uma substância química secreta, mas o engenheiro está encontrando problemas analíticos. Por isso, ele decidiu contratar os serviços de consultoria de Dra. Amina, já que seu grupo de pesquisa é referência nacional em química analítica. Por confidencialidade, o engenheiro não pode dar muitos detalhes sobre esse projeto, mas conseguiu permissão para divulgar alguns dados.

O engenheiro apresentou dados referentes a dois protótipos diferentes do amostrador, identificados como Valquíria e Avalanche (codinomes para manter a confidencialidade dos equipamentos). Os dados, obtidos em sequência com a mesma amostra, são apresentados na tabela 1.

Tabela 1.1. Concentração da amostra encontrada por cada analisador automático

Análise	Valquíria (10^{-3} mol/L)	Avalanche (10^{-3} mol/L)
1°	27,00	35,00
2°	28,00	27,00
3°	29,00	25,00
4°	27,00	28,00
5°	30,00	32,00
6°	30,00	31,00
7°	31,00	28,00
8°	33,00	25,00
9°	32,00	28,00
10°	31,00	26,00

O engenheiro acredita que algumas fontes de erro possíveis são o acúmulo de sujeira do equipamento após o seu uso, ou até flutuações de corrente elétrica no circuito do amostrador. Dra. Amina pediu para que você:

- Indique qual dos analisadores automáticos foi mais preciso, a partir da grandeza estatística adequada.
- Construa um gráfico de resíduos para cada um dos equipamentos.
- Reconheça a partir dos gráficos de resíduos, se possível, a presença de erros sistemáticos em cada um dos equipamentos.
- Aponte se algum dos dois gráficos mostra que pode haver problemas de exatidão da análise.
- Determine qual erro, dentre os previstos pelo engenheiro, é o mais provável para cada um dos equipamentos.

2. Coloide de nobre

Até nesse momento, trabalhamos extensivamente a ideia dos coloides e quão vasto estes podem se encontrar na nossa vida. Dessa vez, retornaremos a trabalhar com eles mas observando um sistema específico: Nosso corpo!

Mais especificamente, analisaremos o fluido que percorre nossas veias e permite que nossa vida exista, ou seja, o sangue. O líquido em questão preenche os organismos dos animais vertebrados e é um dos principais coloides naturalmente estáveis, apesar de muitos indivíduos acreditarem que ele seja uma mistura homogênea. Com base no excerto:

- a) Proponha argumentos para comprovar que o sangue é, de fato, um sistema coloidal e não uma solução.

Para exemplificar para seu amigo Geraldinho que muitos sistemas coloidais não são evidentes a olho nu, você pensa em elaborar um experimento caseiro utilizando-se apenas de utensílios encontrados em sua casa, eletrodomésticos e produtos encontrados no mercado, visando provar que o leite é um sistema coloidal.

- b) Descreva como você faria esse procedimento, utilizando esquemas e reações caso julgue pertinente e justificando as escolhas tomadas.

Apesar do álcool em gel e os mais variados sabões cumprirem a mesma função, vimos uma massificação da busca e consumo do primeiro, enquanto os sabões chegaram até a ser alvo de preconceito por pessoas mal informadas, alegando que apenas o álcool era capaz de protegê-los do COVID-19. Com base nisso:

- c) Liste as vantagens e desvantagens dos dois produtos e, com base nelas, conclua por qual motivo o álcool em gel teve um grande disparo em suas vendas em relação ao detergentes.

3. Conhecendo suas ferramentas

Na questão de segunda fase “Cisplatina e o Câncer” foi estudada a função e o uso da molécula cisplatina, porém muitas vezes é importante conhecer também a própria molécula, desde sua formação até sua estrutura. Tendo em vista o que foi estudado na fase anterior, e seus conhecimentos:

- a) Desenhe a estrutura geométrica da Cisplatina $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, mostrando sua polaridade.

Para melhor compreender o funcionamento de compostos podemos descrever suas estruturas de maneira mais aprofundada. Um dos métodos faz uso da simetria das moléculas, conceito que consiste em avaliar a invariância de propriedades frente a alguma operação. Podemos descrever moléculas em termos das operações de simetria que podem realizar, entre essas operações estão: identidade (E), inversão (i), rotação própria (C_n) e plano de reflexão (σ).

A operação de identidade corresponde em manter a molécula inalterada, todas moléculas, por mais assimétricas que sejam, possuem identidade.

Uma inversão consiste em mover cada parte da molécula ao longo de uma linha reta passando por um centro de inversão: para cada parte da molécula existe uma parte idêntica diametralmente oposta, passando através do centro da molécula. Um objeto comum que pode passar por essa operação é uma carta de baralho.

A rotação própria compreende a uma rotação de $360^\circ/n$ ao redor de um eixo de ordem n, ou seja, em um eixo de ordem 4, como o de uma rosa dos ventos simples, tem-se uma rotação de 90° e um C_n com $n = 4$.

Por fim, temos os planos de reflexão, que consistem em mover cada parte da molécula ao longo de uma linha perpendicular a um plano de reflexão até um ponto equidistante do lado oposto do plano. Dentro dessa simetria, existem 3 tipos: σ_v que contém o eixo principal, σ_h , perpendicular ao eixo principal, e σ_d , que contém o eixo principal e bissecta dois eixos.

- b) Com base no seu desenho do item (a), no texto, e nos seus conhecimentos, apresente todas as operações de simetria da cisplatina, ilustrando-as em um desenho simplificado.
- c) Sabemos do largo uso da cisplatina no combate ao câncer, porém a transplatina não apresenta tal capacidade. Com isso em mente, podemos ver se há diferenças entre esses isômeros, incluindo em sua simetria. Liste as operações de simetria da $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.
- d) Explique como possuem simetrias diferenciadas leva essas moléculas a terem polaridades diferentes.

4. Coulometria

A coulometria é uma técnica de análise eletroquímica que se fundamenta na medida do número de elétrons que são transferidos em uma determinada reação. Com a medida da corrente e com o conhecimento do número de elétrons envolvidos na reação, é possível determinar a concentração da amostra.

- a) Escreva a reação que ocorre na redução do ácido pícrico em meio ácido, sabendo que nessa redução os grupos nitro do ácido pícrico são reduzidos a aminas primárias.
- b) As reações redox sempre ocorrem em pares, ou seja, se uma espécie sofre redução, haverá outra(s) espécie(s) sofrendo oxidação, e vice-versa. Com isso em mente, liste possíveis reações inversas que podem acontecer no contra eletrodo da reação acima, sabendo que o meio é aquoso e que HCl atua como eletrólito.
- c) Escreva uma possível reação global para essa análise.
- d) A análise de uma solução de 500 mL ácido pícrico foi feita com coulometria de corrente constante. Sabendo que essa análise demorou 24,3 minutos com corrente constante de 30 mA, qual a concentração de ácido pícrico na amostra? Considere MM (ácido pícrico=229,10 g/mol), $F = 96485 \text{ C/mol}$.

Dica: Lembre-se que $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$

- e) Esboce o gráfico de concentração de ácido pícrico por tempo e o gráfico de potencial aplicado por tempo, explicando as tendências observadas.

5. Diagramas de More O'Ferrall-Jenks II

Depois de fazer a questão “Diagrama de Jenks-More O’Ferrall” da segunda fase do TVQ 2020, você ficou animado com tudo que aprendeu e resolveu iniciar um estudo próprio relacionado ao tema. Devido à situação imposta pela pandemia de COVID-19, você não poderia ir até um laboratório e achou conveniente proceder com uma investigação via métodos computacionais de análise, usando seu notebook.

Seu objetivo é avaliar o efeito de diferentes substituintes (R) sobre a reatividade de uma molécula frente a uma reação de substituição nucleofílica. Usando um software adequado, você conseguiu calcular superfícies de entalpia que ilustram a mudança de entalpia ao longo da reação, a depender de como exatamente ocorre o mecanismo. A topografia que acompanha o mecanismo S_N2/S_N1 ao longo da série $R = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}$ e t-Bu para a transformação $\text{H}_2\text{O} + \text{R-OH}_2^+ \rightarrow \text{R-OH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, é mostrada na figura 5.1.

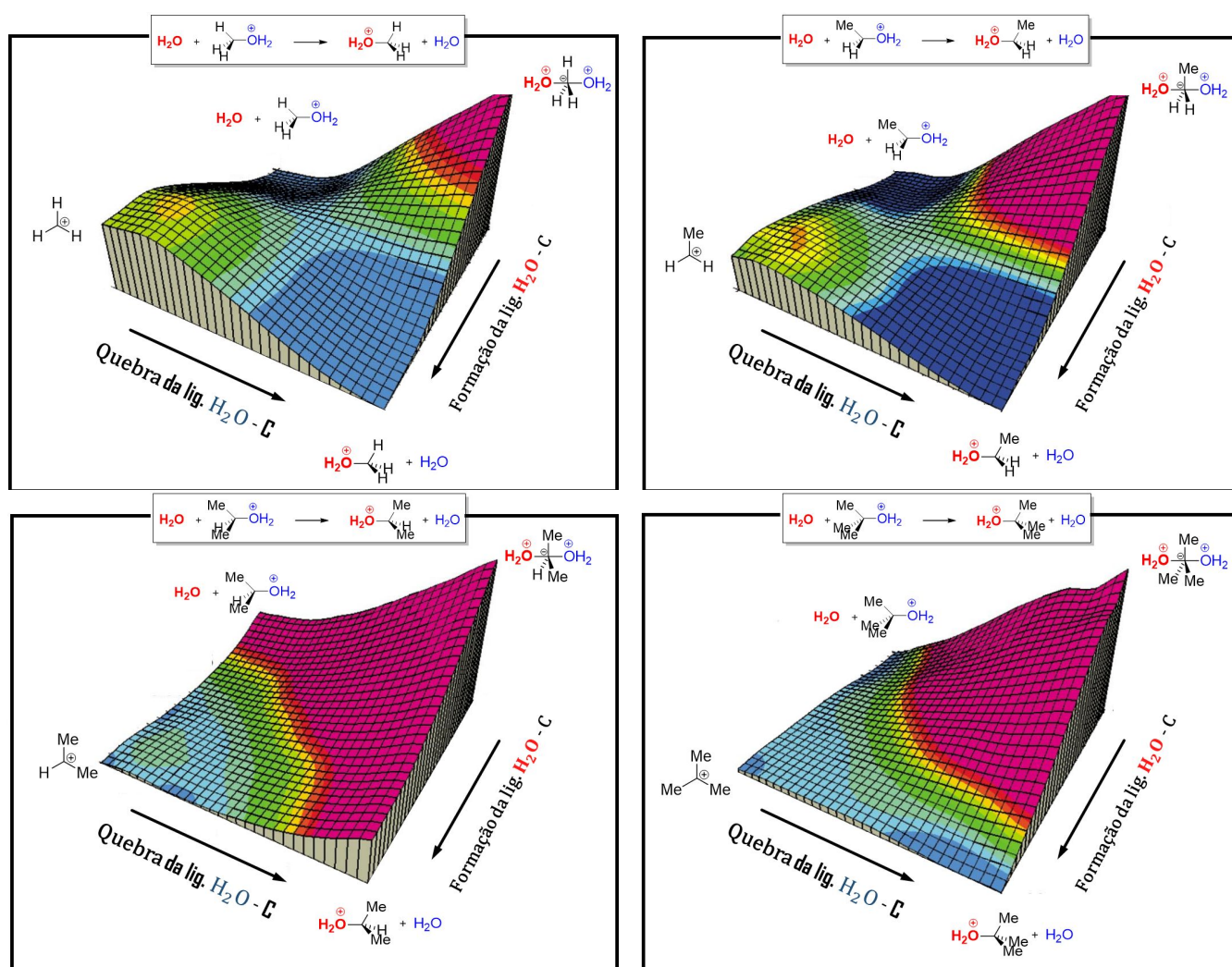


Figura 5.1. Superfícies de entalpia calculadas por métodos computacionais para a reação de S_N envolvendo substrato com diferentes graus de metilação.

- a) Na questão da 2ª fase discutimos superfícies de energia em termos de energia livre de Gibbs. Nessa questão, usamos cálculos de entalpia. Neste caso, que informação relevante deixamos de considerar?
- b) Escolha um dos gráficos apresentados e construa um esboço de um diagrama de More O'Ferrall a partir dele. Isto é, você deve fazer um gráfico 2D com algumas curvas de níveis que indiquem a variação de entalpia (lembre-se de indicar os eixos e as espécies correspondentes aos vértices). Lembre-se que é apenas um esboço, não precisa ser perfeito!
- c) No seu esboço do item anterior, indique um caminho razoável para uma reação S_N2.
- d) Pode-se observar tendências marcantes nas superfícies obtidas conforme aumenta-se o número de grupos metila no substrato. Elas são esperadas? Como você racionaliza a diminuição de energia associada ao intermediário catiônico e o aumento da energia do intermediário pentacoordenado ao longo da série?
- e) Pelas superfícies obtidas, você acredita que a mudança dos substituintes pode alterar o mecanismo seguido pela reação? Quais substituintes favorecem cada mecanismo, majoritariamente?
- f) Para a reação que você escolheu, o grupo abandonador é igual ao grupo de entrada (H₂O). Isso faz com que a superfície de energia tenha uma característica de simetria especial. Indique essa simetria e explique *brevemente* a razão para ela ser observada nesta reação.

6. Galinhas, futebol e explosivos

Na primeira fase do Torneio Virtual de Química deste ano, vimos na questão sobre soluções tampão um exemplo de como o Princípio de Le Chatelier interfere no nosso cotidiano, tendo relação inclusive com o pH do nosso sangue. Nesta questão, iremos explorar ainda mais essas relações.



Em 2002, na FUVEST, uma questão de química da primeira fase nos conta que as galinhas não transpiram e que, portanto, em dias mais quentes elas ficam ofegantes. Através do sistema em equilíbrio apresentado abaixo, é possível perceber que uma consequência disso é a produção de ovos mais finos e, portanto, mais frágeis, pois o principal componente da casca de ovo é o carbonato de cálcio.

- $Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons CaCO_3(s)$
- $CO_3^{2-}_{(aq)} + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^{-}(aq) + OH^{-}(aq)$
- $HCO_3^{-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^{-}(aq)$
- $H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons CO_2(g) + OH^{-}(aq)$

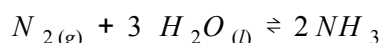
Nessa questão, era esperado que os candidatos respondessem que uma possível solução seria dar água com gás para as galinhas. Apesar de soar estranho, essa resposta tem sentido químico. Ao administrarmos água carbonizada a essas aves, o gás carbônico perdido com a hiperventilação é repostado e o sistema volta ao equilíbrio.

- a) Suponha que após atingir o equilíbrio químico, a energia livre de Gibbs padrão desse sistema seja igual a $-35,0 \text{ kJ}$ e dado $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$, determine a constante de equilíbrio K .

- Considere a temperatura igual a 25°C
- $\Delta G^\circ =$ Energia Livre de Gibbs padrão
- $\Delta G =$ Variação da Energia Livre de Gibbs
- $R = 8,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Até agora, vimos somente como a mudança na concentração desloca o equilíbrio químico, porém, existem outras variáveis, tais como a temperatura e a pressão.

A amônia é uma molécula muito presente no nosso dia-a-dia e com grande valor industrial, sendo amplamente utilizada na agricultura. Um dos métodos utilizados para a sua síntese é o método Haber-Bosch, que consiste na seguinte reação:



Esse método foi utilizado em escala industrial pela primeira vez na Primeira Guerra Mundial para a produção de explosivos. A fim de obter um melhor rendimento, essa síntese foi testada a diversas temperaturas, pressões e catalisadores.

- b) Essa síntese tem melhor rendimento ao ser realizada a altas ou a baixas pressões? justifique.
- c) Tendo em vista que foram utilizados inicialmente 4 mols de nitrogênio, 6 mols de hidrogênio e que foram obtidos 4 mols de amônia a um volume constante igual a 1 L, calcule a constante de equilíbrio (K_p) nas seguintes condições:
- Síntese feita a 300 K
 - Síntese feita a 450°C
 - Síntese feita a 400 K

Observação: Considere os gases como sendo gases ideais. $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ em que $\Delta n = \text{Mol de gás produzido} - \text{mol de gás inicial}$. Desconsidere os efeitos da entalpia.

- d) Discuta que relação é encontrada entre os resultados obtidos e o Princípio de Le Chatelier.
- e) Sabemos, porém, que esses gases não são ideais, pois existem forças intermoleculares que agem sobre eles com maior ou menor intensidade. Uma forma de se calcular a pressão desses gases é utilizando os parâmetros de Van der Waals. Com eles, temos a seguinte relação:

$$p = \frac{nrt}{v-nb} - a \frac{n^2}{v^2}$$

Escolha uma das temperaturas citadas no item (c) e calcule, usando os dados da tabela abaixo, o K_p dessa solução.

Tabela 6.1. Valores

Gás	a [L² · atm · mol⁻²]	b [L · atm · mol⁻²]
Amônia	4,225	0,03707
Nitrogênio	1,390	0,03913
Oxigênio	1,378	0,03183
Hidrogênio	0,2476	0,02661
Água	5,536	0,03049

$$K_p = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2})(p_{H_2O})^3}$$

Obs: As constantes a e b representam, respectivamente, o papel das atrações e repulsões. Considere R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹.

- f) Segundo os resultados obtidos anteriormente, podemos afirmar que as forças interativas dessa reação são pouco ou muito significativas? Justifique.

7. Inorganicamente química inorgânica

Vocês se lembram da questão Fatores Complexos da 1ª fase do TVQ 2020? Se lembram de Dq também ?

$$Dq = K \cdot \frac{r^4}{a^5}$$

Vamos conversar sobre ele agora. No item (a) da questão “Simplesmente Química”, foi pedido geometria, arranjo eletrônico e hibridização. Os complexos podem apresentar diferentes geometrias e dessa maneira o valor de Dq muda também.

- Explique por que Dq (Tetraédrico) é menor do Dq (octaédrico).
- Imagine que você tenha um metal que pode formar complexos octaédricos e tetraédricos em uma solução contendo íons cloreto. Explique por que haverá a tendência a ser observada somente uma geometria para o complexo formado. Qual será essa geometria?

Por último, trazendo conceitos de cinética para a nossa discussão, sabe-se que existem 3 tipos de mecanismos para a troca de ligantes, Mecanismo Dissociativo(D), Mecanismo de Troca-Interchange(I) e Mecanismo Associativo(A). Eles não serão cobrados nessa questão mas, utilizando os conceitos de cinética:

- Qual a energia que determina se um complexo é lábil ou não?
- É possível o complexo ser inerte e instável? Discorra sobre as energias envolvidas em cada conceito e traga para sua solução as ideias de estável, instável, lábil e inerte.

8. Lei de Planck

Ao longo do TVQ 2020, você se deparou com várias equações e teorias para modelar o comportamento da emissão de radiação de um corpo negro. Como visto, o modelo que obteve maior sucesso foi o proposto por Max Planck, porém outros cientistas, tais como Wien e Rayleigh-Jeans, também tiveram papel fundamental nessa área.

- O modelo obtido por Planck conseguiu corrigir desvios grotescos que o modelo de Rayleigh-Jeans apresentava. Mostre matematicamente o fato desse modelo ser tão discrepante conforme o comprimento de onda diminui e diga quais as consequências históricas decorrentes desse fato.
- Embora um ferreiro, muito provavelmente não tenha estudado a emissão de um corpo negro e a Lei de Planck, ele sabe exatamente os pontos corretos para trabalhar quando está forjando um metal baseando-se apenas na cor. Explique por que nesse caso é possível fazer tal correlação.
- O gráfico abaixo apresenta a relação entre a radiância espectral em função do comprimento de onda para diversas temperaturas. Discuta como a temperatura afeta a posição dos picos e verifique como a Lei de Wien está relacionada com isso.

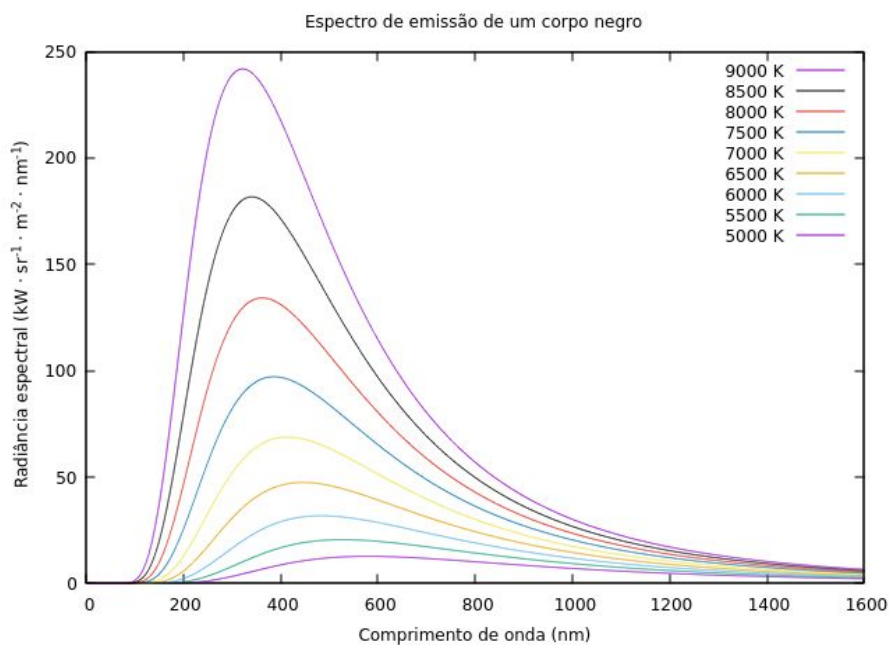


Figura 8.1. Espectro de emissão para diversas temperaturas

- Explique por que telescópios que fazem medidas espectroscópicas de estrelas estão, em geral, localizados em altas altitudes na órbita terrestre. Além disso, discuta o que aconteceria com os espectros caso as medidas fossem feitas ao nível do mar.