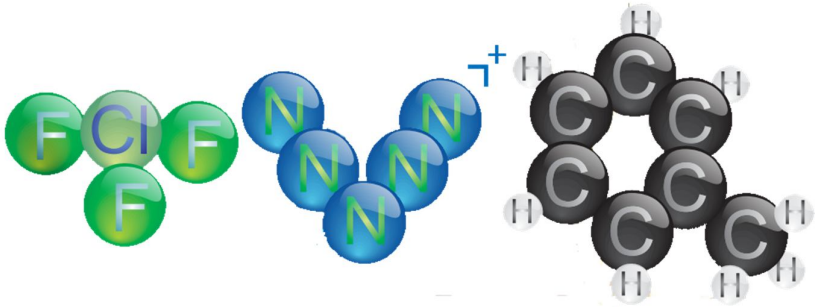
5º Torneio Virtual de Química



2013

1ª fase

LEIA ATENTAMENTE AS INSTRUÇÕES ABAIXO:

01) Esta prova contém **20 (vinte)** questões.

02) Cada questão contém **4 (quatro)** assertivas, às quais se deve atribuir **V**, para as que se julgarem *verdadeiras*, ou **F**, para as consideradas *falsas*.

03) A equipe deve escolher **10 (dez) questões** para responder. Recomenda-se fortemente a pesquisa e a consulta a materiais bibliográficos na resolução desta prova.

04) O *envio das respostas* das assertivas das questões escolhidas se dará com o preenchimento de uma **ficha de inscrição**, disponível na página oficial do TVQ, (*www.torneiovirtualdequimica.com.br*), na seção correspondente à prova de 1ª fase da edição 2013, quando também serão solicitados alguns dados dos membros do grupo.

05) O grupo receberá uma mensagem, via email, confirmando o envio da ficha em até 3 (**três) dias** após a submissão da mesma.

06) A primeira fase terá duração de 3 (**três) semanas**, iniciando-se no dia *4 (quatro) de agosto* de 2013 e se encerrando no dia *25 (vinte e cinco) de agosto* de 2013. O resultado será divulgado no dia *26 (vinte e seis) de agosto* de 2013, quando também terá início a ***2ª fase*** do torneio.

Apoio:

FAEPEX Fundo de Apoio ao Ensino, à Pesquisa e à Extensão

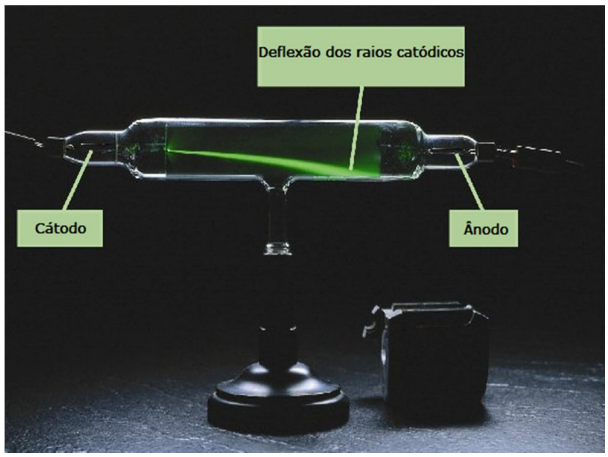
IQ Instituto de Química

UNICAMP

O conceito astronômico de revolução a define como o período ou percurso de um astro em torno de um eixo ou foco. Em um contexto social, uma revolução pode ser compreendida como uma mudança brusca nos fundamentos e preceitos que regem uma sociedade.

A ciência é um fenômeno social, e como tal passa por contínuas revoluções e reconstruções após irem por terra os conceitos preexistentes. Nesta há uma busca interminável de indivíduos para responder às questões essenciais.

Revoluções na Ciência: a transição entre os séculos XIX e XX



Problema 1. Durante a segunda metade do século XIX, o fenômeno de descarga elétrica em tubos de gases rarefeitos intrigava bastante os cientistas. Aparatos elétricos, como o tubo de Geissler e a ampola de Crookes, foram desenvolvidos a fim de desvendar o enigma dos misteriosos feixes luminosos que emergiam do cátodo do sistema - daí a nomenclatura vastamente utilizada à época: *raios catódicos*.

Sir Joseph John Thomson, trabalhando com raios catódicos, havia concluído que eles eram parte integrante da matéria, uma vez que o experimento que os emitia se repetia com qualquer substância em fase gasosa. Laureado com o Prêmio Nobel de Física em 1906, Thomson foi eternizado nas páginas da História como responsável pela primeira descoberta de uma partícula fundamental da natureza: o ***elétron***.

Acerca da natureza dos raios catódicos, julgue:

a) A deflexão dos raios catódicos por um campo elétrico aplicado é inversamente proporcional à energia de ionização do gás utilizado: quanto menor a energia de ionização, maior a quantidade de elétrons produzidos no tubo e maior será desvio causado pela força elétrica.

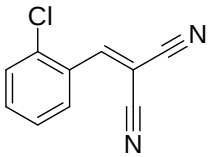
b) A aplicação externa de um campo elétrico e de um campo magnético, ambos cruzados, no experimento da ampola de Crookes, permitiu a Thomson inferir a existência do elétron pela determinação de sua massa.

c) Na ampola de Crookes, a coloração observada *na superfície* do vidro é dependente do gás utilizado no preenchimento do tubo, uma vez que tal coloração é proveniente da emissão de radiação eletromagnética quando elétrons excitados nos átomos dos gases retornam ao estado fundamental.

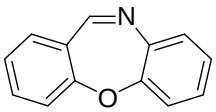
d) Por meio do experimento com raios catódicos e pelas radiações eletromagnéticas emitidas, a natureza dual do elétron proposta por Louis De Broglie pôde finalmente ser corroborada.

Problema 2. Para dispersar turbas e multidões, são utilizados agentes como o gás lacrimogênio, capazes de provocar intensas queimaduras e irritações nos olhos e mucosas do corpo, além de transtornos psicológicos temporários, como a sensação de desespero.

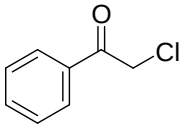
Dentre os diversos componentes do gás lacrimogêneo, o principal deles é o gás CS (clorobenzilmalononitrila), cuja molécula está representada a seguir. Outro composto comumente usado é o gás CR (dibenzoxazepina), o qual possui odor de pimenta e é 6 a 10 vezes mais poderoso que o CS, além de possuir um efeito longo e duradouro, podendo permanecer em uma superfície por mais de 60 dias. O composto cloroacetofenona, conhecido como gás CN, também já esteve presente na composição do gás; porém, pelo fato de apresentar elevada toxicidade, foi substituído pelos outros dois.



Gás CS (Composto A)



Gás CR (Composto B)



Gás CN (Composto C)

Sobre os principais componentes químicos do gás lacrimogêneo, analise as assertivas:

a) Cada molécula dos três compostos A, B e C tem todos seus átomos situados em um mesmo plano.

b) No composto A, identificam-se as funções orgânicas cloreto de acila, alceno e nitrila. Já no composto B, as funções éter e amina secundária podem ser encontradas. Em C, temos as funções cetona e cloreto de alquila.

c) Na molécula do composto B, os dois anéis benzênicos laterais apresentam aromaticidade; já o anel central, por possuir 8 elétrons π, não é previsto como sendo aromático, uma vez que não obedece à regra de Hückel.

d) Os compostos A e C, ao entrarem em contato com a mucosa aquosa do olho humano, sofrem hidrólise e liberam ácido clorídrico, o qual é potencialmente irritante e atua como agente lacrimogêneo.

Um brinde de cianureto

Problema 3. A toxicidade do íon cianeto é conhecida há mais de dois séculos, de modo que reações que formem HCN são consideradas altamente perigosas. O cianeto de hidrogênio é um dos venenos de ação mais rápida conhecidos.

Os riscos da toxicidade do cianeto vieram a público no início de 2000, quando um enorme derramamento de cianeto proveniente do processo de extração de ouro na mina Aurul, em Baia Mare, na Romênia, contaminou o rio Danúbio e diversos outros rios europeus, matando toneladas de peixes e prejudicando o equilíbrio ecológico nessa bacia hidrográfica.

Sobre o íon cianeto, analise as assertivas a seguir:

a) O íon CN^- pode ser classificado como um ligante ambidentado, uma vez que tanto o átomo de carbono como o átomo de nitrogênio possuem pares de elétrons não-ligantes, disponíveis para a formação de ligações químicas.

b) O íon tiocianato, SCN^-, pode ser decomposto pela reação com H_2SO_4 diluído. A reação deve ser cautelosamente realizada em uma capela, a fim de exaurir o gás HCN gerado no processo.

Um método bastante utilizado na eliminação de cianeto em resíduos industriais é o tratamento com uma solução de hipoclorito de sódio, o qual atua como agente oxidante no processo indicado a seguir:

$$i)\ CN^-_{(aq)} + OCl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow X_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$
$$ii)\ X_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \longrightarrow Y_{(aq)} + H_2O_{(l)} + Cl^-_{(aq)}$$
$$iii)\ 2Y_{(aq)} + 3OCl^-_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2CO_{2(g)} + 3Cl^-_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$

c) As espécies X e Y são isoeletrônicas.

d) O procedimento *iii* deve ser realizado em um recipiente distinto daquele na qual a reação *i* ocorre, uma vez que, a utilização de meio ácido em um sistema contendo CN^- promoveria a volatilização de cianeto de hidrogênio.

Propriedades Coligativas: Crioscopia e Ebulioscopia

Problema 4. Diversos fatores podem modificar os pontos de ebulição e de congelamento das substâncias; dentre eles, estão as *propriedades coligativas*.

Propriedades coligativas são aquelas dependentes *apenas* da **razão** entre o número de moléculas do soluto e do solvente, e **não** da identidade química do soluto. Duas delas são relevantes para a modificação dos pontos de ebulição e de congelamento de líquidos: a *ebulioscopia* e a *crioscopia*, sendo a primeira referente à elevação da temperatura de ebulição do solvente e a segunda, ao abaixamento de sua temperatura de congelamento.

Acerca deste assunto, julgue**:**

a) A temperatura de ebulição da água é diferente em alguns planetas do Sistema Solar, seguindo a ordem: $T_{Marte} < T_{Terra} < T_{Vênus}$. Este fenômeno decorre das diferenças entre as temperaturas médias nas superfícies desses planetas.

b) *Azeotrópos* são misturas em que a fração molar dos componentes na fase líquida é igual àquela observada na fase vapor em equilíbrio, fato que inviabiliza a total separação de seus componentes pelo processo de destilação.

c) Etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) e propilenoglicol ($C_3H_8O_2$) são dois compostos utilizados como anticongelantes em radiadores automotivos. Uma solução aquosa de etilenoglicol e outra de propilenoglicol, ambas com a concentração 3 mol L^{-1}, congelam a temperaturas iguais.

d) Uma solução aquosa 0,15 mol L^{-1} de ácido trifluoroacético, cuja densidade é 1,15 $g \cdot cm^{-3}$, congela à temperatura de **– 0,47 °C**.

Dados:

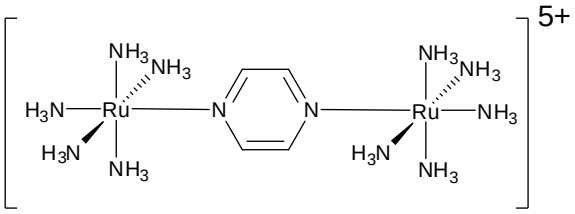
pK_a (Ácido Trifluoroacético) = **– 0,25**

K_f (H_2O) = **1,86 K · kg · mol^{-1}**

Ligações Químicas: o curioso caso de Creutz-Taube

Problema 5. *Complexos* são compostos em que uma espécie central, um átomo ou íon, está rodeada por um conjunto de ligantes, estabelecendo ligações químicas com eles.

Um exemplo de tal estrutura pode ser visto no íon de Creutz-Taube, mostrado abaixo. Trata-se de um complexo bimetálico, contendo dois átomos de rutênio.



Estudos espectroscópicos indicam que estes átomos de rutênio são equivalentes; entretanto, a carga total +5 sugere que eles se apresentem em diferentes estados de oxidação: um, +2 e o outro, +3. Por esta e outras de suas particularidades, este é também chamado um *complexo de valência mista*. Uma molécula como esta pode suscitar diversos estudos sobre a natureza das ligações químicas, seja em sua própria estrutura, seja a partir de sua interação com outras espécies.

Sobre as ligações químicas existentes no complexo de Creutz-Taube, analise as assertivas:

a) Enquanto as ligações entre os átomos do complexo apresentam grande caráter covalente, a ligação deste com seus contra íons pode ser vista como essencialmente iônica.

b) A pirazina é um composto aromático, apresentando elétrons π deslocalizados. Por extensão, esta deslocalização eletrônica permite que a carga +5 esteja dispersa sobre todos os átomos do íon, e igualmente distribuída sobre os dois átomos de rutênio, justificando sua equivalência.

c) Enquanto as ligações C-C no benzeno são todas idênticas, na pirazina a presença de heteroátomos substitui algumas delas por ligações C-N. A diferença de eletronegatividade entre C e N confere uma contribuição eletrostática à ligação, que a fortalece e encurta em relação à perfeitamente covalente ligação C-C, distorcendo o hexágono e evitando que o composto seja planar.

d) A reação de formação do complexo é dada a seguir:

Reação 1) $[Ru(NH_3)_5(C_4H_4N_2)]^{2+} + [Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} \longrightarrow \left[[Ru(NH_3)_5]_2(C_4H_4N_2)\right]^{4+}$

Reação 2) $\left[[Ru(NH_3)_5]_2(C_4H_4N_2)\right]^{4+} + Ag^{+} \longrightarrow \left[[Ru(NH_3)_5]_2(C_4H_4N_2)\right]^{5+} + Ag$

Sobre as energias e comprimentos das ligações Ru-N dos dois complexos envolvidos na reação 2, é possível inferir que, num mesmo complexo, nem todas elas são iguais; ainda, comparando o precursor e o produto, tais ligações são diferentes.

"Só podemos comparar coisas comparáveis."

Problema 6. No modelo atômico atualmente aceito, todo elétron é descrito por uma expressão matemática denominada função de onda (**ψ**), associada à resolução da equação de Schrödinger (que pode ser resolvida exatamente apenas para o átomo de hidrogênio). Tal abordagem permite explicar tanto as tendências quanto as anomalias observadas para as propriedades eletrônicas dos átomos ao longo de um mesmo período, ou de uma mesma família, em toda a extensão da tabela periódica.

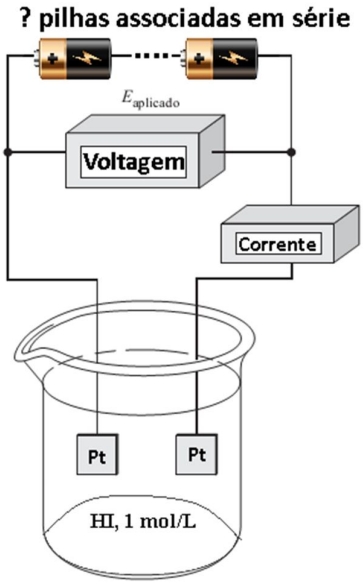
Um fator essencial ao estudo desta periodicidade é a **carga nuclear efetiva** (**Z_{ef}**), que é resultado de uma extrapolação das conclusões obtidas da análise do sistema monoeletrônico correspondente. Esta leva em conta não apenas o número atômico (**Z**), como também as repulsões elétron-elétron presentes nos diferentes níveis de energia de um átomo, ao lançar mão dos conceitos de *blindagem* e de *penetração*.

A blindagem é quantificada por um parâmetro denominado fator de blindagem, *S*, de modo que $Z_{ef} = Z - S$. O conceito de penetração é reflexo da distribuição radial dos máximos de densidade eletrônica de cada orbital onde, **quanto mais próximos do núcleo** situarem-se estes máximos, **mais penetrante** será o orbital e, portanto, maior será o valor da carga nuclear efetiva sentida por um elétron que o ocupe.

Acerca da carga nuclear efetiva e suas implicações nas tendências periódicas, julgue:

a) A energia do orbital 1s da espécie He^+ é mais negativa do que a energia do orbital 1s do hidrogênio, uma vez que é maior a carga nuclear efetiva sentida pelo elétron na primeira espécie.
b) Em um mesmo período da tabela periódica, é tendência que a primeira energia de ionização aumente progressivamente da esquerda para a direita. Entretanto, ela é maior para o berílio que para o boro, uma vez que, no segundo, o elétron a ser retirado encontra-se em um orbital 2p, o qual é menos penetrante que o orbital 2s.
c) Na primeira série de transição externa é observado um comportamento anômalo quanto aos raios atômicos dos elementos: apesar do aumento da carga nuclear efetiva ao longo do período, os raios não diminuem gradativamente, uma vez que a repulsão entre os elétrons nos orbitais d se contrapõe à tendência esperada.
d) Um elétron adicionado a um átomo de um elemento do grupo 18 e do *n*-ésimo período irá ocupar o orbital *(n+1)*s, o qual penetra menos que o orbital *n*p e, por isso, sente menos intensamente os efeitos da carga nuclear efetiva. Isto implica afinidades eletrônicas pouco favoráveis termodinamicamente para todos os elementos do grupo.

Problema 7. A eletrólise é um processo industrial muito utilizado, sendo útil para a obtenção de metais e de produtos comerciais como o hipoclorito de sódio (presente na água sanitária), para a galvanização de superfícies, entre outros. O processo faz uso da aplicação de uma corrente elétrica, no intuito de tornar possível uma reação eletroquímica *não-espontânea*.



Células eletroquímicas, devido às propriedades intrínsecas dos seus componentes, apresentam resistência elétrica. A Lei de Ohm ($\frac{U}{i} = R$) descreve o efeito dessa resistência na grandeza da corrente na célula. Uma célula eletrolítica preparada com ácido iodídrico, $HI_{(aq)}$, é mostrada ao lado e especificada abaixo.

Dados:

Voltagem de uma pilha AA: **1,5 V**

Resistência interna da pilha a 25 °C: 0,1 Ω

Volume inicial da solução de HI: 1,0 L

Concentração da solução HI = 1,0 mol L^{-1}.

Temperatura de realização do experimento: 25 °C

Assumir os eletrodos de platina como sendo ideais e inertes.

Sobre a eletrólise considerada, julgue os itens a seguir:

a) Considerando que a resistência elétrica do sistema é 30 Ω, são necessárias, no mínimo, **três pilhas** arranjadas em série para promover o processo eletrolítico com uma corrente de 60 mA na cuba eletrolítica estudada.

b) A adição de sulfato de sódio à solução aumenta a condutibilidade elétrica da solução, elevando a corrente elétrica e, consequentemente, causa um aumento na velocidade de formação de gás hidrogênio no cátodo.

c) Acompanhando a reação pela adição do indicador misto de Yamada à cuba eletrolítica, nota-se, à volta do cátodo, uma gradação de cores ao longo do processo. Esta se deve às modificações estruturais que ocorrem a cada um dos indicadores com a variação do pH. A coloração observada é um efeito organoléptico, resultado da combinação das cores individuais de cada indicador, visto que estes têm seus máximos de absorção em frequências diferentes.

d) A adição de 1,0 mol de KC*l* à solução inibiria a formação cor acastanhada oriunda do íon tri-iodeto, I_3^-, sendo observada, em seu lugar, a liberação de gás cloro (Cl_2) proveniente da oxidação do íon cloreto.

Configurações eletrônicas cartesianas

Problema 8. α, β, γ e δ são elementos químicos **diferentes** e suas configurações eletrônicas estão descritas a seguir:

α: **[A]** $(n_1\text{-}1)d^x\ n_1s^y\ n_1p^z$

β: **[B]** $(n_2\text{-}1)d^x\ n_2s^y\ n_2p^z$

γ: **[C]** $(n_3\text{-}1)d^x\ n_3s^y\ n_1p^{z+1}$

δ: **[D]** $(n_3\text{-}1)d^x\ n_1s^y\ n_1p^{z-4}$

Sabendo que **[A]**, **[B]**, **[C]** e **[D]** representam configurações eletrônicas de cerne de gases nobres, julgue:

a) α e β são do mesmo grupo, enquanto α e δ pertencem ao mesmo período da tabela periódica.

b) Se $x = 0$, $y = 2$ e $z = 5$, então α e seus ânions *podem* apresentar uma baixa polarizabilidade na maioria dos seus compostos, o que é responsável por muitas de suas aplicações, como a baixa aderência de vários materiais, a exemplo do Teflon®.

c) Se δ = Boro, os compostos $\delta\alpha_3$ e $\delta\beta_3$ *podem* atuar como ácidos de Lewis.

d) Se γ = B (aqui B ≠ Boro, ou seja, B = um gás nobre), *se existirem* oxoânions estáveis contendo β como elemento central, *os mesmos não podem existir* para α.

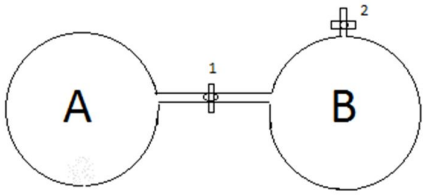
"A quantidade total de entropia no universo pode ser revertida?"

***Isaac Asimov,* em *A Última Pergunta*.**

Problema 9. Entropia (do grego εντροπία) é uma grandeza termodinâmica associada ao grau de dispersão de matéria e energia em determinado sistema. Tal conceito ocupa posição privilegiada na Termodinâmica, a qual postula que:

$$\boxed{\text{“}A\ entropia\ de\ um\ sistema\ isolado\ tende\ a\ aumentar.\text{”}}$$

Uma aproximação razoável para um sistema isolado, útil para estudar variações entrópicas em fenômenos gasosos, são os arranjos de balões indeformáveis e adiabáticos conectados. Considere o sistema ao lado em que os balões isovolumétricos A e B de **1,0 L** estão conectados por um tubo de volume desprezível munido de uma válvula 1. O balão B faz contato com a atmosfera de **1,0 atm** por meio da válvula 2.



Suponha que ambas as válvulas estejam inicialmente fechadas, que o balão A esteja preenchido com 1,0 mol de gás He em equilíbrio térmico com o ambiente e que o balão B esteja sob vácuo absoluto.

Considerando essa situação, analise as assertivas:

a) Caso a válvula 1 seja aberta, enquanto a válvula 2 é mantida fechada, a temperatura do sistema será reduzida, tal como previsto pela lei de Gay-Lussac.

b) Caso a válvula 1 seja aberta, enquanto a válvula 2 é mantida fechada, a probabilidade de que todos os átomos de He permaneçam no balão A é de $(0{,}5)^{N_a}$, onde N_a é o número de Avogadro.

c) Caso a válvula 1 seja aberta, enquanto a válvula 2 é mantida fechada, $W_{expansão} = 0$ e $\Delta S_{expansão} = 0$, o que é viável pela 2ª Lei da Termodinâmica.

d) Caso as válvulas 1 e 2 sejam abertas concomitantemente, $W_{expansão} \neq 0$ e $\Delta S_{expansão} \neq 0$, o que é viável pela 2ª Lei da Termodinâmica.

¡Polímeros por toda parte!

Problema 10. Polímeros são macromoléculas de alta massa molar, formadas a partir da conexão entre grupos adequados de moléculas menores, denominados monômeros.

Uma rápida reflexão sobre a composição do mundo que nos cerca revela que estamos cercados de materiais poliméricos. Diversas biomoléculas, fundamentais para a própria existência do ser humano, são polímeros naturais. Além disso, materiais poliméricos sintéticos, tais como sacolas plásticas, materiais de escritório, materiais de construção, utensílios culinários, ferramentas médicas e muitos outros, são componentes indissociáveis da sociedade humana moderna.

Acerca de polímeros, julgue os itens:

a) O poliacetileno possui condutibilidade elétrica superior à do polietileno, decorrente da presença de elétrons π em ligações duplas conjugadas.

b) Apesar da molécula de estireno não possuir centros assimétricos, existe um centro quiral em cada unidade monomérica do poliestireno sindiotático.

c) Na formação da baquelita, uma resina fenol-formaldeído, a expansão da cadeia polimérica se dá principalmente nas posições *orto* e *para* do anel aromático fenólico por reações de substituição nucleofílica aromática.

d) A borracha natural, a qual se trata de um material polimérico com unidades monoméricas isoprênicas, é um material de baixa resistência mecânica. Contudo, quando aquecido com enxofre sob condições adequadas, ela torna-se um material bastante resistente em virtude da formação de ligações polissulfídicas entre os monômeros.

Problema 11. A descoberta acidental, em tempos imemoriais, de que o suco de uva eventualmente se transformava em vinho foi motivo de grande regozijo para a humanidade. Contudo, a subsequente e inevitável descoberta de que vinho se transformava em vinagre foi, apesar do repúdio inicial, tomada com ânimo - uma vez que, desde então, o vinagre se revelou um importante item na vida dos seres humanos como condimento imprescindível em muitas de nossas refeições.

A transformação de vinho em vinagre é resultado da oxidação do etanol a ácido acético, devido ao contato com o oxigênio atmosférico. O ácido acético é o principal composto responsável pela acidez do vinagre.

Para a determinação de seu teor em uma amostra de vinagre, utilizou-se um procedimento de titulação ácido-base: um analista transferiu, utilizando uma pipeta volumétrica calibrada de 15,0 mL, uma alíquota de V_{pipeta} = 14,993 mL dessa amostra para um balão volumétrico, também calibrado, de volume $V_{balão}$ = 99,84 mL, completando-o com água destilada. Após homogeneizá-lo, foram tituladas alíquotas de 14,993 mL dessa amostra, transferidas com a mesma pipeta, com uma solução de NaOH padronizada de concentração C_{NaOH} = 0,097 mol L^{-1}, em triplicata e utilizando **fenolftaleína** como indicador. Os resultados estão a seguir:

	1ª replicata	**2ª replicata**	**3ª replicata**
Volume de titulante consumido / mL	16,10	16,20	16,25

A respeito da titulação do ácido acético no vinagre, julgue as assertivas a seguir:

a) A constatação do fim da titulação vem da observação surgimento da cor rósea. Eventualmente, após a viragem, quando se deixa o erlenmeyer em repouso, a solução volta a ficar incolor decorridos alguns minutos. No caso do ácido acético, isso se deve ao deslocamento de seu equilíbrio ácido-base:

$$HOAc_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons OAc^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

b) O vermelho de metila é um indicador adequado para a titulação do ácido clorídrico, mas não para a do ácido acético, pois sua viragem ocorre antes do ponto final da titulação.

c) A análise realizada apresenta uma estimativa de desvio padrão de 0,003%. Logo, a proporção mássica de ácido acético detectado no vinagre pela análise deve ser expressa como **(0,628 ± 0,003) % (m/m)**, de modo que se pode considerar a amostra de vinagre analisada dentro dos padrões de consumo estabelecidos pela legislação brasileira.

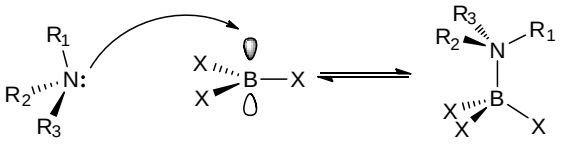
d) Os pontos finais da titulação de neutralização do ácido acético utilizando timolftaleína e azul de bromotimol como indicadores serão diferentes entre si e do ponto de equivalência.

O boro em defesa do orbital p

Aminas, ao ataque!

Problema 12. Os conceitos de acidez e basicidade são essenciais ao estudo das interações químicas. Dentre as várias ideias propostas, Lewis considera *bases* os compostos capazes de doar "pares" de elétrons, e *ácidos* as espécies aceptoras de pares eletrônicos. Algumas tendências da reatividade ácido-base podem ser previstas pela análise das propriedades dos elementos presentes, das ligações entre eles, da distribuição da densidade eletrônica e de fatores estéricos.

São exemplos de ácidos e de bases de Lewis, respectivamente, haletos de boro e aminas, cujo comportamento ácido-base é expresso abaixo, com o equilíbrio de formação de um aduto:



A respeito da acidez e basicidade desses compostos, julgue as assertivas a seguir:

a) A acidez dos haletos de boro segue a sequência $BBr_3 < BCl_3 < BF_3$, uma vez que, quanto maior a eletronegatividade do halogênio, maior o dipolo positivo sobre o átomo de boro.

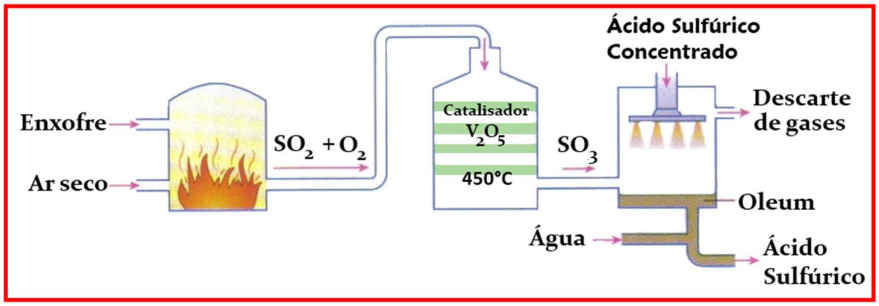
b) Haletos de boro podem atuar simultaneamente como ácido e base de Lewis, tal como observado no equilíbrio de dimerização do iodeto de boro:

$$2BI_{3(s)} \rightleftharpoons B_2I_{6(s)}$$

c) Em fase gasosa, a ordem de basicidade das metilaminas segue a ordem: $NH(CH_3)_2 > NH_2CH_3 > N(CH_3)_3$, o que é justificado pelo valores das constantes de basicidade dessas espécies: pK_b(dimetilamina) < pK_b(metilamina) < pK_b(trimetilamina).

d) Já para as sililaminas, em qualquer meio, a ordem de basicidade é: $NH_2SiH_3 > NH(SiH_3)_2 > N(SiH_3)_3$, uma vez que, quanto maior o número de átomos de silício ligado ao nitrogênio, maior o efeito mesomérico retirador sentido pelo par de elétrons.

Problema 13. O ácido sulfúrico é o ácido mineral mais importante utilizado na indústria química e sua comercialização tornou-se relevante já no século XVIII. Atualmente, esse composto é produzido pelo processo do contato, cujo procedimento está ilustrado na figura ao lado. Ele se baseia na oxidação de enxofre a trióxido de enxofre em duas etapas:



$$\text{Reação i) } S_{8(l)} + 8O_{2(g)} \rightleftharpoons 8SO_{2(g)} \qquad \Delta_r H < 0$$

$$\text{Reação ii) } 2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)} \qquad \Delta_r H < 0$$

O SO_3 produzido é posteriormente dissolvido em H_2SO_4, levando à formação do *oleum* (ácido sulfúrico fumegante) segundo a reação:

$$\text{Reação iii) } SO_{3(g)} + H_2SO_{4(l)} \longrightarrow H_2S_2O_{7(sulf.)}$$

O oleum obtido pode ser hidratado, levando à formação de uma solução aquosa de H_2SO_4:

$$\text{Reação iv) } H_2S_2O_{7(sulf.)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow 2H_2SO_{4(aq)}$$

Acerca do processo de contato, julgue os itens:

a) A formação dos produtos na reação *(ii)* é favorecida pelo aumento da quantidade de enxofre queimado, pelo acréscimo de O_2 ao conversor e pelo aumento do número de câmaras catalíticas no conversor.

b) O aumento da concentração de V_2O_5 aumenta a velocidade da reação e desloca o equilíbrio (*ii)* no sentido de formação do anidrido sulfúrico, otimizando o rendimento do processo.

c) É importante que o reator que promove a conversão do SO_2 a SO_3 seja mantido a altas temperaturas, evidenciando que, por mais que os fatores termodinâmicos sugiram que o processo deva ocorrer a baixas temperaturas, a cinética da reação exige a manutenção do processo a altas temperaturas.

d) Sabendo que para cada 150 kg de H_2SO_4, 1 kg de SO_3 foi dissolvido, devem ser adicionados aproximadamente **3,31 kg** de água ao *oleum* para obter uma solução aquosa de H_2SO_4 cuja proporção mássica de ácido é 98 % e de água, 2%.

Experimentando hidróxidos

Problema 14. De acordo com a classificação de Arrhenius, base é qualquer composto que, quando dissolvido em água, libera íons hidróxido, OH^-:

$$A(OH)_{n(s)} \xrightarrow{H_2O} A^{n+}_{(aq)} + nOH^-_{(aq)}$$

Em quatro tubos de ensaio, foi realizada separadamente a adição de 10 mL de água destilada, além de uma quantidade previamente pesada de dois hidróxidos metálicos desconhecidos:

Tubos A e B: 10 mL de água destilada + 0,97 g do hidróxido 1

Tubos C e D: 10 mL de água destilada + 0,41 g do hidróxido 2

- Nos tubos A e B, não foi observada a dissolução do sólido, mas a formação de uma suspensão gelatinosa.

- Nos tubos C e D, houve completa dissolução do sólido e soluções límpidas foram obtidas.

Posteriormente, aos tubos A e C, foram adicionados separadamente 10 mL da solução de HCl 5,0 mol L^{-1} e aos tubos B e D, separadamente, foram adicionados 10 mL da solução de HF 5,0 mol L^{-1}. No tubo A, após a adição de ácido, observada completa dissolução do material sólido. No tubo B, foi constatada a presença de 1,036 g de um precipitado. No tubo C, nenhuma modificação foi observada. No tubo D, também foi observada a presença de 0,444 g de um precipitado.

Com estas informações é possível afirmar que:

a) A dissolução do hidróxido 1 não aconteceu na adição de ácido ao tubo B porque o HF é um ácido mais fraco que o HCl.

b) Os metais presentes nos cátions dos hidróxidos 1 e 2 estão em posição diagonal na tabela periódica.

c) A massa molar do hidróxido 1 é menor que a do hidróxido 2.

d) O aquecimento do hidróxido 1 a altas temperaturas leva à formação de um óxido anfótero, o qual possui a propriedade de reagir tanto com ácidos como com bases.

Problema 15. Em meio aos trajetos diários, deparamo-nos com inúmeros fenômenos, como a neblina, os raios crepusculares, ou, ainda, as cores intermitentes do céu.

Tais fenômenos são parcialmente explicáveis pelo espalhamento Rayleigh da luz do Sol, devido à interação de tal radiação com as partículas de poeira cósmica dispersas nos gases da baixa atmosfera terrestre. Misturas como esta, com partículas finamente divididas e de dimensões entre 1 nm e 1 µm compondo uma fase denominada dispersa, e envoltas por um meio dito dispergente, são chamadas **coloides**.

Os sistemas coloidais estão muito presentes no cotidiano da vida moderna, de itens de higiene pessoal a muitos alimentos. Estamos, de fato, cercados de coloides.

Sobre coloides, julgue:

a) Uma questão de fundamental importância na preparação de uma dispersão coloidal é a manutenção de sua estabilidade cinética, pois o possível agrupamento de partículas com o tempo pode levar a um crescimento das mesmas, ao ponto de a força gravitacional romper a homogeneidade do sistema e levar à formação de uma suspensão.

b) Em uma emulsão, a repulsão eletrostática estabelecida entre o agente emulsificante, aderido à fase dispersa, e as partículas do meio dispersor, estabiliza a emulsão. Um exemplo disso é a aderência da caseína a micropartículas de gordura, que mantém o leite homogeneizado. Outro exemplo é o mecanismo da detergência, que destrói as moléculas de gordura devido à repulsão das inúmeras partículas eletrizadas aderidas às gotas, inviabilizando sua futura agregação.

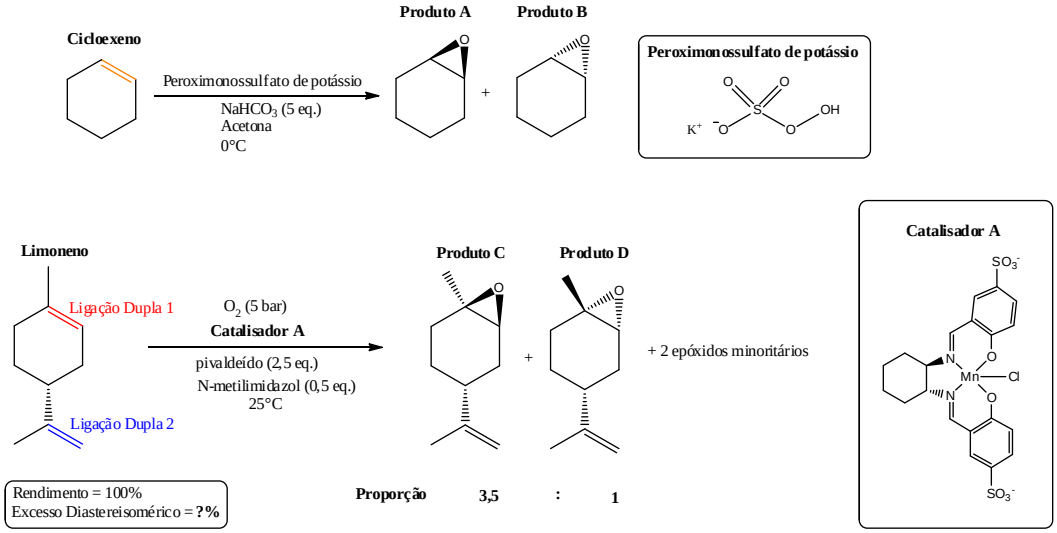
c) Uma solução supersaturada de cloreto de sódio, semelhantemente aos coloides, se atravessada por um feixe de radiação eletromagnética, promove seu espalhamento, devido a um fenômeno denominado Efeito Tyndall.

d) A filtração não é uma técnica adequada à separação das substâncias de uma solução ou de uma mistura coloidal, uma vez que as partículas constituintes desses sistemas são muito pequenas para serem retidas por filtros convencionais.

*Saber, de fato, **é ter** na mente algo duradouro.*

Problema 16. A função química éter, frente a outros grupos funcionais orgânicos, apresenta baixa reatividade, de modo a ser pouco utilizada como intermediária sintética, salvo exemplos como os acetais e os epóxidos.

Dois procedimentos reacionais que visam à síntese de epóxidos estão ilustrados abaixo:



Acerca dessas reações, julgue as assertivas a seguir.

a) Na epoxidação do cicloexeno, o produto A é decorrente de uma epoxidação *syn*, uma vez que o grupamento epóxi se formou no plano frontal da molécula. Já no produto B, o grupamento epóxi se formou na face oposta, o que evidencia uma epoxidação *anti*.

b) Mesmo se fosse utilizado um catalisador quiral, o produto da epoxidação do cicloexeno não causaria desvio da luz plano-polarizada.

c) Na epoxidação do limoneno, o excesso diastereoisomérico é de aproximadamente 56 %.

d) Na epoxidação do limoneno foi observada quimiosseletividade, e não de regiosseletividade, uma vez que as ligações duplas não estão conjugadas.

A liga metálica revolucionária

Problema 17. O funcionamento do mundo moderno como o conhecemos é essencialmente dependente do aço. Sendo a mais versátil e importante de todas as ligas metálicas, o aço é componente presente em praticamente todas as atividades humanas.

A obtenção do aço é feita por um procedimento semelhante ao de produção do ferro metálico a partir do processo de alto-forno. O minério de ferro hematita, cujo principal componente é o composto Fe_2O_3, é adicionado junto com coque, carbono amorfo, $C_{(s)}$, e diversas reações químicas acontecem. As três principais estão expressas abaixo:

$$\text{I. } C + O_2 \longrightarrow CO_2$$
$$\text{II. } CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$
$$\text{III. } Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$$

Julgue:

a) O gás O_2 atua como agente oxidante na reação I e sua presença é indispensável no alto forno, contudo sua quantidade deve constantemente monitorada a fim de evitar a oxidação da hematita à magnetita, Fe_3O_4.

b) O aço, em qualquer composição, não apresenta ponto de fusão definido, uma vez que o ferro, cujo ponto de fusão é 1538°C, funde primeiro que o carbono, cujo ponto de fusão sob a forma alotrópica de grafite é superior a 3000°C.

c) Sabendo que, em 2012, o Brasil produziu 34,7 megatoneladas de aço com teor mássico de Fe de 96%, a quantidade de minério de hematita de pureza de 65% necessária para essa produção foi de aproximadamente 73,3 megatoneladas e a massa de CO_2 liberado na atmosfera associado a esse processo foi de 39,4 megatoneladas.

d) A *susceptibilidade magnética* representa o grau de magnetização que o material sofre quando submetido a um campo magnético externo. A susceptibilidade do ferro é superior à da magnetita, a qual, por sua vez, é maior que a da hematita.

Problema 18. Em 1896, o francês Henri Becquerel, ao estudar sais de urânio, descobriu o fenômeno de radioatividade, ou seja, a propriedade de núcleos atômicos instáveis emitirem partículas a fim de atingirem maior estabilidade.

Apesar do triste uso irresponsável da radioatividade e de eventuais acidentes, os quais ceifaram inúmeras vidas, o esclarecimento e o entendimento proporcionados pelo empenho contínuo de diversos cientistas em estudar a radioatividade se desdobrou no surgimento de várias aplicações benéficas para os nuclídeos instáveis, tais como em exames médicos, produção de energia, atividades de esterilização e estudos arqueológicos.

A respeito do assunto, julgue as assertivas a seguir:

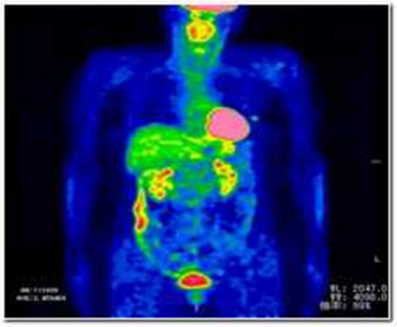
a) Sabendo que a proporção isotópica de carbono em seres vivos, C^{12}/C^{14}, é igual a $9{,}8 \times 10^{11}$, uma ossada humana encontrada em 2013 cuja razão C^{14}/C^{12} é de $8{,}0 \times 10^{-13}$ pode ter pertencido a Hamurabi, governante babilônico.

b) Em 13 de setembro de 1987, um contador Geiger registrou uma atividade de 50,9 TBq no material radiológico contendo Cs^{137} do acidente de Goiânia. 25 anos depois, a massa remanescente de Cs^{137} no interior de um compartimento no qual o material foi selado seria de 8,96 gramas.

c) Em um recipiente selado com um mol de bismuto-211, a massa de tálio-207 ao longo de 1 hora de análise deve atingir inicialmente um valor máximo de massa, para, posteriormente sofrer uma redução contínua de massa devido ao decaimento a chumbo-207, tal como se vê na sequência de decaimento:

$$^{211}_{83}\text{Bi} \xrightarrow[\text{emissão } \alpha]{t_{1/2} = 2{,}14 \text{ min}} {}^{207}_{81}\text{Tl} \xrightarrow[\text{emissão } \beta]{t_{1/2} = 4{,}77 \text{ min}} {}^{207}_{81}\text{Pb (estável)}$$

d) O flúor-18, ao sofrer decaimento radioativo, emite uma partícula de carga positiva que, ao interagir com elétrons, promove a liberação de raios gamas, radiação que não sofre deflexão em campos elétricos. A detecção desses raios é o princípio do exame clínico denominado PET (*Positron Emission Tomography*).



$$^{18}_{9}\text{F} \longrightarrow {}^{18}_{8}\text{O} + ?$$

Dados:

Vida-média do carbono-14: **8266,6 anos**

Meia-vida do Césio-137: **30,2 anos**

As ligações químicas podem ser vistas como resultado das interações das nuvens eletrônicas individuais dos átomos que as compõem. As interações iônicas podem ser vistas como interações não-direcionais, enquanto as covalentes, direcionais. Esta direcionalidade implica restrições estéricas, tanto de natureza *conformacional* como *configuracional*.

Estruturas que podem ser interconvertidas simplesmente pela rotação de ligações simples são denominadas **conformações** de uma mesma molécula. Já estruturas referentes que só podem ser interconvertidas pela quebra de uma ligação são denominadas **configurações**.

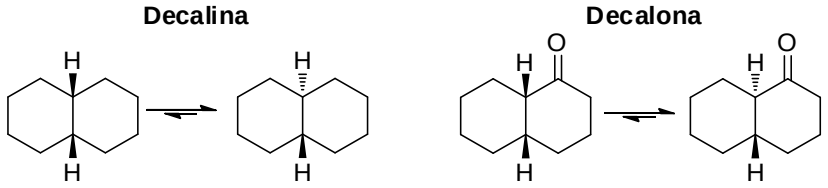
Acerca deste assunto, julgue as assertivas dos problemas a seguir.

Um problema conformado

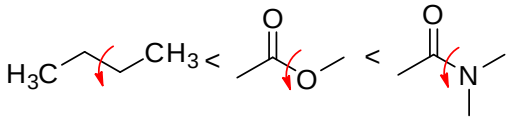
Problema 19.

a) Há uma tensão angular mínima no ciclopentano, porém uma considerável tensão torsional. O ciclopentano não é planar, de modo que as geometrias mais estáveis para ele são as de meia-cadeira e envelope.

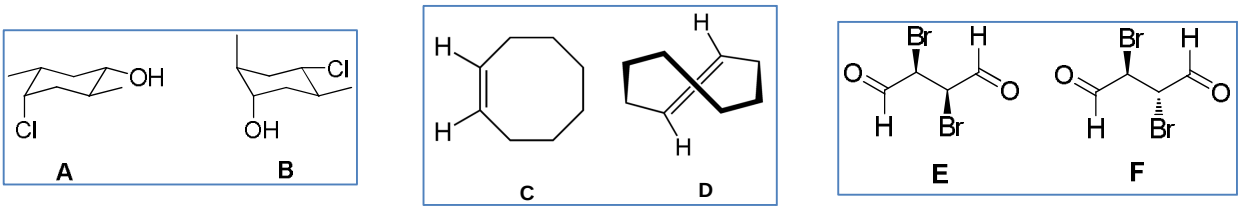
b) Como na *trans*-decalina, os dois anéis do sistema bicíclico podem ficar na conformação cadeira, esta forma é mais estável que a *cis*-decalina. O mesmo vale para a decalona, porém a isomerização *cis* → *trans* é muito mais rápida para a **decalona** do que para a **decalina**, devido ao efeito retirador de elétrons da carbonila.



c) As barreiras energéticas de rotação para as ligações destacadas segue a ordem:



d) Os 3 conjuntos de moléculas a seguir representam pares de diastereoisômeros:

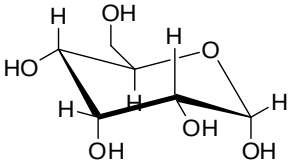


Twister

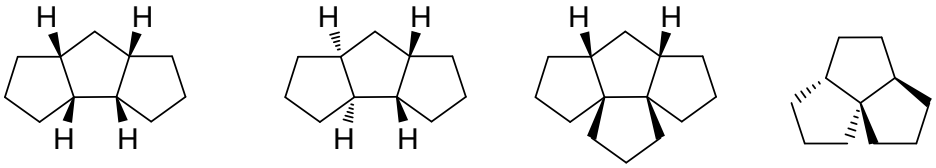
Problema 20.

a) O *cis*-1,3-dimetilcicloexano é um composto aquiral, porém o *cis*-1,2-dimetilcicloexano deve ser visto como uma mistura racêmica de seus isômeros conformacionais.

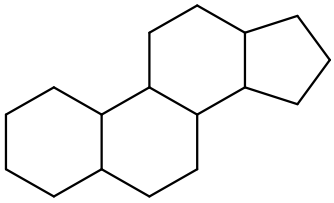
b) A reação da seguinte hexose com boroidreto de sódio resultará num composto aquiral.



c) Dos compostos a seguir, apenas dois são quirais:



d) O ciclopentanoperidrofenantreno, unidade estrutural básica dos esteroides, pode existir na forma de 64 estereoisômeros.



•

•

.

.

- Fim da prova da 1ª Fase do Torneio Virtual de Química 2013 -