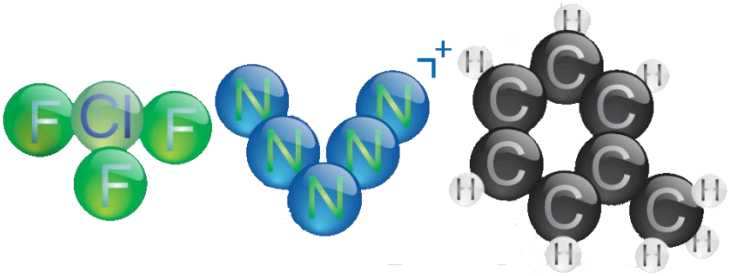
6º Torneio Virtual de Química



2014

2ª fase

LEIA ATENTAMENTE AS INSTRUÇÕES ABAIXO!

01) Esta prova contém **10 (dez) questões *discursivas*** (abertas).

02) A equipe deve *escolher* **05 (cinco) questões** para responder. Recomenda-se fortemente a pesquisa e a consulta a materiais bibliográficos na resolução desta prova.

03) Na **página 21** deste arquivo, encontra-se uma *tabela periódica*. Nas **páginas 22, 23 e 24**, encontram-se os *dados* que se farão necessários na resolução de alguns dos problemas da prova. A correção das questões será feita com base nos valores disponibilizados nessas páginas.

04) As *resoluções* das questões escolhidas devem ser ***digitadas ou escaneadas***, de forma *legível*, sendo que **em uma mesma página não pode haver resoluções de problemas diferentes**. Juntamente a elas deve ser preenchida uma **Ficha de Indentificação**, disponibilizada a seguir (**página 1**); ***ambas*** devem ser enviadas, como anexo, para o e-mail segundafase@torneiovirtualdequimica.com.br, em arquivo **único** e em formato *PDF* (extensão *.pdf*), sendo que ***a referida ficha deve ser a página inicial do documento***.

05) O grupo receberá, via e-mail, uma mensagem *confirmando o envio* da ficha de identificação e das resoluções em **até três dias úteis** após a submissão da mesma. Caso este não seja recebido, é necessário o reenvio do arquivo.

06) Cada equipe só poderá enviar ***01 (uma), e somente uma***, lista de resoluções. Após o recebimento do e-mail de confirmação, **não** serão mais considerados *quaisquer* outros envios de um mesmo grupo.

07) A segunda fase terá **duração de 28 (vinte e oito) dias (quatro semanas),** iniciando-se numa segunda-feira, dia *01º (primeiro) de setembro* de 2014, e se encerrando num domingo, dia *28 (vinte e oito) de setembro* de 2014.

08) O ***resultado da 2ª fase*** será divulgado até o dia *01º (primeiro) de novembro* de 2014 (sábado), no site www.torneiovirtualdequimica.com.br, como uma lista de participantes aptos a participar da **3ª fase**, *presencial* e a ser realizada no dia ***06 (seis) de dezembro* de 2014 (sábado)**.

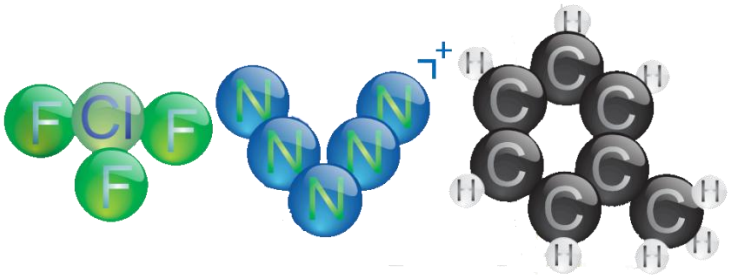
09) Esta fase comporá *80% (oitenta por cento)* da pontuação classificatória para a 3ª fase.

Apoio

UNICAMP

Instituto de Química

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



Torneio Virtual de Química 2014

2ª fase

Nome Completo:

_____

RG:

_____

Nome Completo:

_____

RG:

_____

Nome Completo:

_____

RG:

_____

2014: O Ano Internacional da Cristalografia

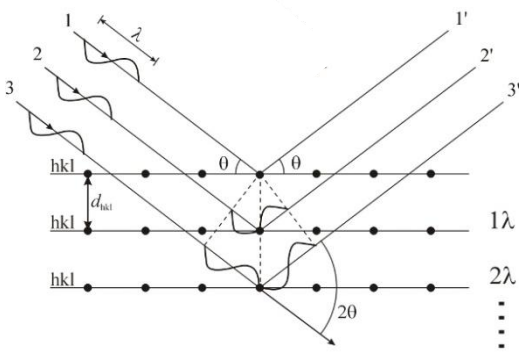
www.iycr.org

*A **Cristalografia** é a ciência multi e inter disciplinar que se ocupa do estudo das **estruturas cristalinas**. Isto é, trata-se da análise da disposição de átomos, íons e moléculas em compostos no **estado sólido** e cuja rede apresenta **organização estrutural não apenas a curta distância, em ambientes locais, como também a longa distância**: os **cristais**.*

*Diz-se multidisciplinar porque a infinita **maioria** das espécies químicas conhecidas – a única exceção é o **hélio elementar** – apresenta-se ou pode se apresentar, sob faixas características de temperatura e pressão, no **estado sólido**, a maioria destes como **cristais** (**materiais vítreos** e alguns materiais poliméricos são algumas das exceções e exemplos de **sólidos não-cristalinos**, ou **amorfos**). Deste modo, físicos e engenheiros físicos, engenheiros elétricos e engenheiros eletrônicos, engenheiros mecânicos, engenheiros metalúrgicos, engenheiros de minas, geólogos, engenheiros de petróleo, engenheiros químicos, **químicos**, bioquímicos, farmacêuticos e biólogos podem estar, ou de fato estão, interessados em algum tipo de sólido cristalino e, portanto, fazem ou podem fazer uso da cristalografia para o desempenho de suas atividades.*

Diz-se interdisciplinar porque é bastante raro, hoje em dia, que não se trabalhe em equipes com mais de um tipo de profissional e/ou que o estudo realizado, por mais específico que seja, exige conhecimentos uma única área, e não é diferente neste caso.

*Em física, por exemplo, busca-se modelar e entender os motivos dos arranjos adotados pelos átomos, por meio de descrições eletrostáticas e quanto-mecânicas, assim como refinar e desenvolver técnicas instrumentais e respectivos equipamentos para a análise de compostos no estado sólido. Deste tratamento vieram as **duas** primeiras grandes descobertas científicas para a cristalografia, agraciadas com **dois** **Prêmios Nobel em Física sequenciais**, nos anos de **1914** e de **1915**. O primeiro coube ao alemão **Max von Laue** **(01)**, "por sua descoberta do fenômeno de difração de raios X pelos cristais"; o segundo foi outorgado a **William Henry Bragg** **(02)** e a seu filho **William Lawrence Bragg** **(03)**; este, até hoje, é o **mais jovem** cientista a ser agraciado com um Prêmio Nobel em Física (ele o recebeu aos 25 anos!), "pelos serviços prestados à análises de estruturas cristalinas por meio dos raios X". Destaque-se em seu legado a **lei de Bragg** (W. Lawrence Bragg, 1912), que descreve a interação dos raios X com cristais e é escrita como*



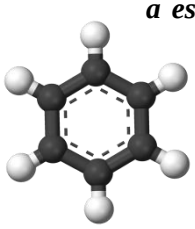
O fenômeno de difração de raios X em cristais.

$$n\,\lambda = 2\,d_{hkl}\,sen\,\theta$$

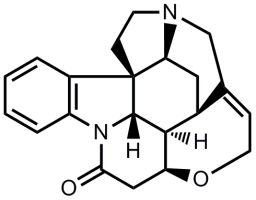
*Nela, **n** é um número inteiro que indica a ordem da reflexão considerada pelos planos de alta densidade*

atômica e eletrônica da estrutura cristalina, d_{hkl} *é a distâncias entre dois destes planos paralelos e consecutivos,* λ *é o comprimento de onda da fonte de raios X utilizada e* θ *é o ângulo entre a radiação incidente e a amostra.* ***A primeira estrutura cristalina resolvida foi a do cloreto de sódio (NaCl)****, e até os dias atuais esta lei é a base dos métodos de análise de sólidos cristalinos de todos os tipos e complexidades pelos métodos de* ***difração de raios X de pó*** *e* ***difração de raios X de monocristal****, técnicas instrumentais que permitem a identificação e caracterização estrutural detalhada de diversos materiais.*

Em 1929, a britânica ***Kathleen Lonsdale*** ***(04)*** *foi responsável por, finalmente,* ***elucidar a estrutura do benzeno****, mostrando que existiam seis ligações de comprimentos idênticos, e, portanto, tinha-se de fato uma estrutura cíclica na qual se alternam ligações duplas e simples. Em 1948, o holandês* ***Johannes Martin Bijvoet*** ***(05)*** *resolveu a estrutura da* ***estriquinina****, uma molécula orgânica mais complexa, caso este considerado o primeiro no qual um cristalógrafo foi o responsável por decidir entre as alternativas propostas por químicos orgânicos.*

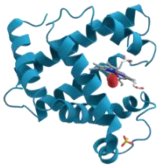


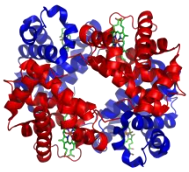
Benzeno.

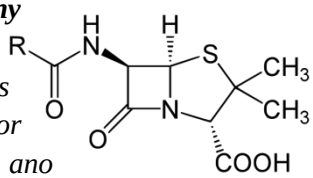


Estriquinina.

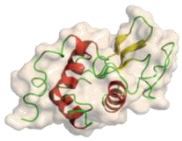
Em ***1962****,* ***Max Ferdinand Perutz*** ***(06)*** *e* ***John Cowdery Kendrew*** ***(07)*** *dividiram o* ***Prêmio Nobel em Química*** *"por seus estudos sobre as estruturas de proteínas globulares": a resolução das estruturas da* ***hemoglobina*** *e da* ***mioglobina****, respectivamente.* ***Dorothy Crowfoot Hodgkin*** ***(08)*** *também foi agraciada com o* ***Prêmio Nobel em Química de 1964****, "por suas determinações, por meio de técnicas envolvendo raios X, das estruturas de importantes substâncias bioquímicas" – ela foi a responsável por confirmar as estruturas da* ***penicilina*** *e da* ***vitamina B12****, por exemplo. Ainda, no ano seguinte (1965),* ***David Chilton Phillips*** ***(09)*** *foi o primeiro a determinar em minúcias a estrutura da* ***lisozima****.*



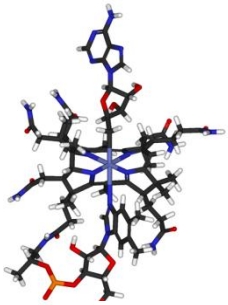




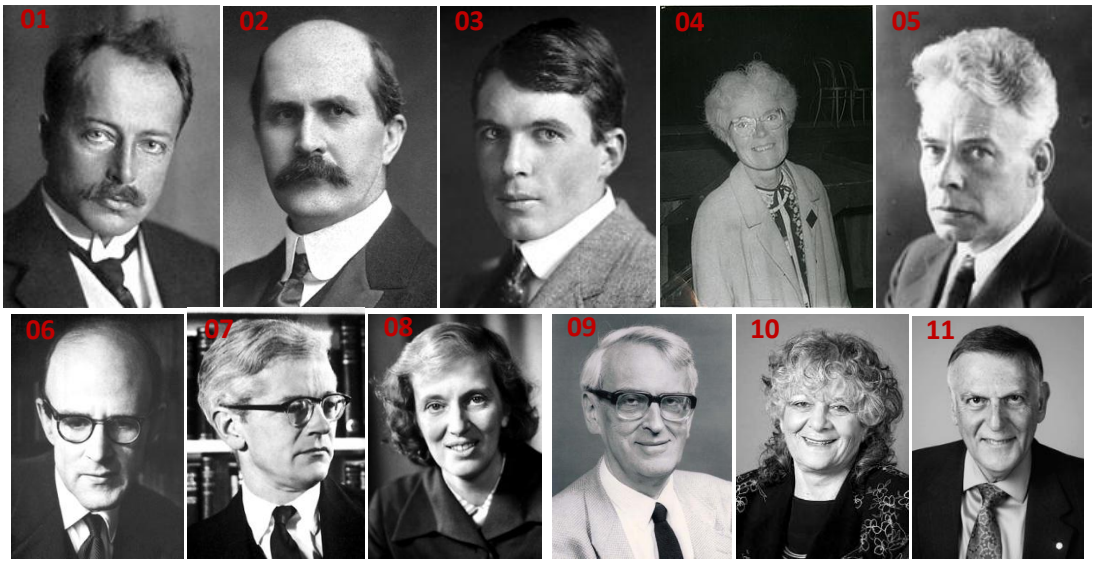
Mais recentemente, em ***2009****, a cristalógrafa israelita* ***Ada Yonath*** ***(10)*** *dividiu o* ***Prêmio Nobel em Química*** *com Venkatraman Ramakrishnan e Thomas A. Steitz "por seus estudos acerca da estrutura e da função do* ***ribossomo****". Em* ***2011****, o também israelense* ***Daniel Shechtman*** ***(11)*** *foi também agraciado com um* ***Prêmio Nobel em Química*** *pela "descoberta dos* ***quasicristais****", que apresentam padrões de simetria até então desconhecidos.*

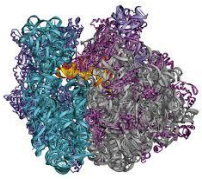


Mioglobina, Hemoglobina e Lisozima.

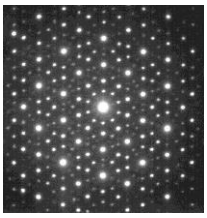


Penicilina e Vitamina B12.





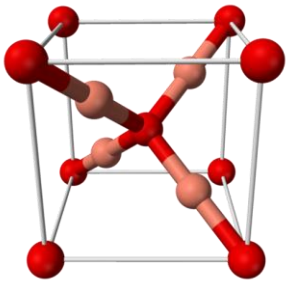
Um dos diversos tipos de ribossomos.



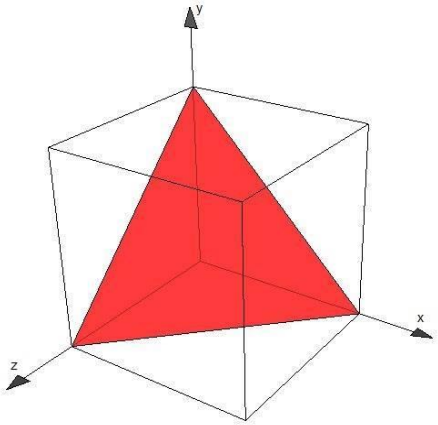
Padrão de difração de elétrons de um quasicristal.

Como se pôde notar, ao longo dos últimos 100 anos a complexidade das estruturas detalhadas avançou de compostos com apenas dois átomos diferentes, como o NaCl, até macromoléculas biológicas e organelas citoplasmáticas como o ribossomo (cuja massa molecular excede 10^6 Da!). A questão de abertura da 2ª Fase do TVQ 2014 irá abordar um sólido iônico e cristalino simples, de modo a ilustrar o processo de identificação e a caracterização estrutural destes compostos por meio da ***difração de raios X****, bem como abordará os* ***aspectos energéticos e termodinâmicos*** *responsáveis pela formação do cristal, justificando a formação do sólido frente a outros estados possíveis e justificando também a cristalização em uma* ***estrutura característica*** *e cara a um determinado composto.*

Status: solidi

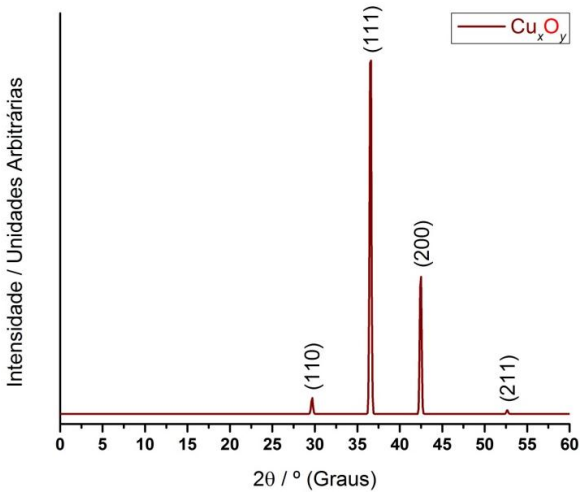


Problema 01. Apesar de sua formação normalmente ser indesejada quando se utiliza um elemento em forma metálica, os **óxidos** compõem uma gama de compostos muito variada e útil. Por exemplo, os *óxidos de* ***cobre*** **(Cu_xO_y)** são empregados como pigmentos, fungicidas, semicondutores e até mesmo como diodos retificadores (desde muito antes de o silício ultrapuro se tornar um padrão). A figura **à direita** mostra a *cela unitária* ***(cúbica)*** de um determinado óxido de cobre cristalino.



A figura **à esquerda** mostra um *plano* da estrutura cristalina com alta densidade de átomos e pelo qual pode ocorrer a *difração* de uma radiação incidente. Planos como esse são referenciados através dos chamados ***índices de Miller***, dados pela representação **(*h k l*)**, em que *h*, *k* e *l* são números racionais positivos e relacionados, respectivamente, à posição em que o plano em questão intersecta os eixos coordenados *x*, *y* e *z*, cuja origem está em um dos vértices da cela unitária e cuja coordenada máxima é **1** (nos vértices adjacentes à origem, ao longo de cada um dos eixos). O plano destacado, por exemplo, tem índices de Miller **(1 1 1)**. É importante salientar, também, que esses planos se repetem *periódica e simetricamente* por *toda* a estrutura cristalina e ocorrem em *todas* as celas unitárias.

A figura **abaixo** apresenta um ***difratograma de raios X de pó*** do óxido cuja cela unitária está mostrada acima. Ele foi obtido utilizando-se uma fonte de raios X de radiação Cu K_α de comprimento de onda λ **= 1,5418 Å**.



a) Utilizando a ***lei de Bragg*** e o difratograma fornecido, calcule:

i) a *distância* $\boldsymbol{d_{hkl}}$ *entre dois planos consecutivos de índice de Miller* ***(1 1 1)*** da estrutura cristalina do óxido de cobre analisado. Considere em seu cálculo apenas reflexões de primeira ordem (n = 1), uma vez que estas dão uma resposta mais intensa e são as principais responsáveis pelos picos de difração observados.

ii) Calcule também o *comprimento das arestas* de **uma** cela unitária do cristal.

b) Obtenha, também para o sólido em questão, sua *energia reticular* – ou *energia de rede*, ou *entalpia reticular*, $\boldsymbol{U_0}$ – em kJ mol^{-1}:

i) Por meio da ***equação de Born-Landé:***

$$\boldsymbol{U_0} = -\frac{N_A\,\boldsymbol{e}^2}{4\,\pi\,\varepsilon_{\boldsymbol{0}}}\frac{\boldsymbol{M}\,z_+\,z_-}{r_0}\left(1-\frac{1}{n_{\boldsymbol{B}}}\right)$$

na qual:

N_A é o *número de Avogadro*;

$\boldsymbol{e}$ é a *carga do elétron*;

$\boldsymbol{\varepsilon_0}$ é a *permissividade elétrica do vácuo*;

$\boldsymbol{M}$ é um fator de correção associado à *geometria* do cristal, de acordo com a distribuição de cátions e ânions por sua estrutura; é *característico* de uma determinada estrutura cristalina tipo (NaCl, CsCl, fluorita, rutilo, etc) e denominado **constante de Madelung**;

z_+ e z_- são, respectivamente, as *cargas (valências)* do cátion e do ânion presentes;

r_0 é a distância entre os centros dos dois íons de cargas opostas mais próximos, em **pm**. Trata-se de um valor experimental que, se não disponível, *pode ser* <u>*estimado*</u> *como a soma entre os raios dos íons* em questão ($r_+ + r_-$);

$n_{\boldsymbol{B}}$ é o chamado **expoente de Born**, outro fator de correção, oriundo de um *termo repulsivo* da energia da rede e dependente da estrutura do sólido, relacionando-se com a resistência apresentada pelas espécies iônicas em aproximar-se umas das outros e tabelado de acordo com a estrutura eletrônica destes íons.

ii) Construindo um ***ciclo de Born-Haber*** para este composto iônico, como uma aplicação da *1ª Lei da Termodinâmica* (**conservação da energia**) e da *Lei de Hess* para estimar da *entalpia de formação* do cristal a partir das energias individuais envolvidas. Indique ***todas*** as *etapas* necessárias e mostre *todas* as *reações* atreladas com suas estequiometrias *corretas*.

c) Compare os valores obtidos nas duas seções do item **b)**. Justifique, em termos do *modelo de ligação química* utilizado, as discrepâncias observadas, se houverem. Decida se tal modelo é, de fato, adequado para este caso.

Os dados e constantes que devem ser utilizados para a resolução deste problema, especificamente, encontram-se nas ***páginas 22 e 23*** *deste arquivo.*

.

.

.

.

As instituições de produção cultural artística – sejam elas físicas, como museus, teatros, balés, casas de ópera ou salas de concerto – ou, em especial, conjuntos itinerantes como companhias de teatro, de circo, dança, balé, ou ópera, ou ainda um coro, orquestra ou banda sinfônica – ou nada disso! Ou nada e tudo isso, ao mesmo tempo – costumam definir sua agenda de exposições e/ou de apresentações para um ano como uma ***temporada regular*** *de eventos, comumente dispostos em* ***séries*** *de temas de algum modo relacionados entre si, por vezes contemplando convidados especiais para a exibição de determinadas peças, de modo a mostrar uma concepção artística diferenciada sobre tais obras.*

Em alguns casos, como o da ***OSESP – Orquestra Sinfônica do Estado de São Paulo*** *(www.osesp.art.br) –* ***além*** *das séries de sua temporada regular – designadas, curiosamente, por nomes de árvores brasileiras – e* ***entre*** *elas – apresentam-se composições de um* ***autor específico****, escolhido para aquele ano. O termo* ***"compositor transversal"*** *é então utilizado pela OSESP nestes casos, de modo a descrever a maneira pela qual obras significativas deste autor são apresentadas ao longo de toda uma temporada e em formações diversas, como uma homenagem à sua produção.*

O americano Leonard Bernstein, muito aclamado também (e talvez principalmente) como regente e pianista, é o compositor transversal da temporada 2014 da OSESP.

Nesta 2ª fase do TVQ 2014, pede-se a licença poética para lançar-se mão de um ***tema transversal*** *ao longo da prova: a* ***cinética química****, em geral dita como* ***físico-química****, mas de abrangência fundamental por todas as áreas da química (e não só dela), como será percebido. A ela compete o estudo e a determinação da velocidade com que ocorrem as reações químicas, sendo por si só um aspecto a ser necessariamente conhecido para um determinado sistema.*

De início e como abertura, o tema será abordado de forma tradicional, como uma introdução. O ***problema 02*** *consiste de uma questão conceitual e teórica sobre a determinação da* ***lei velocidade*** *de uma reação química, apresentando alguns dos principais meios de obtenção, manipulação simplificação de tais expressões matemáticas. No* ***problema 03****, temos um interlúdio gráfico na prova e uma novidade em termos de abordagem: a ênfase está em* ***química inorgânica****, ao efetuar-se o estudo cinético do* ***mecanismo*** *de substituição de ligantes em complexos de metais de transição. No* ***problema 04*** *permanecemos em química inorgânica, mas o enfoque muda para a exploração das diversas reações dos sais de um elemento desconhecido, dispostas em um ciclo. Um ciclo de reações também é explorado no* ***problema 05****, mas desta vez em* ***química orgânica****, ao ser detalhado o mecanismo de catálise envolvido em reações de di-hidroxilação utilizando o tetróxido de ósmio. Por fim, o* ***problema 06*** *nos leva à* ***bioquímica*** *para abordar o uso de um dos mais eficientes usos de* ***catalisadores*** *feito pela natureza: as reações aceleradas por* ***enzimas*** *nos seres vivos.*

Como grand finale, as quatro últimas questões abordam temas remanescentes da físico-química, como calorimetria, termodinâmica, propriedades coligativas, soluções, equilíbrios iônicos e óxido-redução – e perceba-se, sempre há a menção à cinética do processo: desde as taxas de transferência de calor ou de inserção ou retirada de reagentes de um sistema, até o tempo necessário para determinadas quantidades serem produzidas – além de uma interessante reação orgânica em cascata, na qual a estrutura exata do produto final foi determinada pela cristalografia de raios X, o que nos traz de volta à questão inicial e fecha – e não pára – este ciclo de tantas reações (e emoções?).

Cronometria Molecular

Problema 02. *De um modo geral, a velocidade de uma reação química (**v**) pode ser expressa como sendo diretamente proporcional a uma constante de velocidade **k** e ao produto das concentrações dos reagentes, cada uma delas elevada a um expoente característico.*

No caso das ***reações elementares*** – ou seja, aquelas que se processam *molecularmente em **uma única etapa*** – os expoentes aos quais as concentrações dos reagentes estão elevadas são ***iguais*** aos respectivos *coeficientes estequiométricos* (com os menores números inteiros possíveis). Um exemplo simples é dado a seguir:

$$\mathbf{A \rightarrow B + C} \quad (1)$$

A *lei de velocidade* desta reação é dada por:

$$v = k\,[A]$$

Por meio disto, é possível determinar *experimentalmente* a constante de velocidade da reação (*1*).

a) *i)* Expresse a ***lei de velocidade*** da *reação **elementar** genérica e hipotética*

$$\mathbf{A + B + 2C \rightarrow 3D}$$

ii) Descreva, sem adentrar em detalhes do procedimento laboratorial, **duas** maneiras de se determinar a *constante de velocidade **k*** dessa reação, ***apenas** manipulando as concentrações dos reagentes e/ou produtos*.

A ***maioria*** das reações químicas, entretanto, **não** é elementar. Nestes casos, elas são representadas como uma ***sequência*** de *etapas **elementares***. Suponha-se, por exemplo, que a reação de conversão de **A** em **B** e **C**, dada acima, se trate de uma *reação **bimolecular***, de tal modo que:

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k} \mathrm{I + C}$$

$$\mathrm{I + C} \xrightarrow{k'} \mathrm{A}$$

$$\mathrm{I} \xrightarrow{k''} \mathrm{B}$$

Aqui, *k*, *k'* e *k''* são as *constantes de velocidade* das reações **elementares** propostas pelo *mecanismo*, e **I** é um ***intermediário*** formado na reação. Note, ainda, que a segunda equação representa apenas a *reação inversa* da primeira.

A fim de se determinar a *lei de velocidade da reação*, é necessário inicialmente *identificar qual a **etapa limitante do processo***, isto é, sua *etapa **mais lenta***. Ela acaba por limitar a ocorrência das demais, as quais são mais rápidas (ou **muito** mais rápidas).

Uma vez que é frequente, nos mecanismos propostos, que *a etapa lenta envolva o intermediário*, as leis de velocidade decorrentes desse tipo de abordagem seriam dependentes apenas da concentração **[I]**. Isto não encontra aplicabilidade, dadas as *dificuldades* operacionais e instrumentais de se acompanhar a evolução da concentração de intermediários. Dessa forma, baseando-se em modelagens computacionais dos sistemas reacionais, foram desenvolvidas algumas ***aproximações***, no intuito de se expressar as leis de velocidade somente em termos dos ***reagentes e dos produtos*** envolvidos no processo.

Uma primeira *aproximação* possível é a denominada **pré-equilíbrio**. No caso da reação abordada, admite-se que *k' >> k''* e, portanto, que é estabelecido um *equilíbrio químico* na reação que envolve a conversão de **A** em **I** e **C**.

b) *i)* Utilize o modelo do *pré-equilíbrio* e determine a lei de velocidade para a reação

$$\mathbf{A \rightarrow B + C}$$

Expresse a *constante de velocidade* em termos das constantes de velocidade das reações *elementares* (*k*, *k'* e *k''*).

ii) Em seguida, faça um esboço, em *um só gráfico*, das concentrações de **A**, **B**, **C** e **I** em função do tempo, considerando a teoria envolvida no pré-equilíbrio, e justifique o comportamento observado para tais concentrações.

Outra aproximação explorada pela cinética química é a **aproximação de estado estacionário**, em que se supõe que, após um período de indução, a concentração do intermediário passa a ser *constante*.

c) *i)* Utilize a *aproximação de estado estacionário* para determinar a lei de velocidade para a reação

$$\mathbf{A \rightarrow B + C}$$

Expresse a constante de velocidade em termos constantes de velocidade das reações *elementares (k, k'* e *k'')*. Sob que condições essa expressão *se reduz* à obtida no item anterior? Justifique sua resposta.

ii) Faça um esboço, em *um só gráfico*, das concentrações de **A**, **B**, **C** e **I** em função do tempo, considerando a teoria envolvida na aproximação do estado estacionário, e justifique o comportamento das concentrações.

Algumas reações químicas, comportando-se diferentemente do previsto pela ***equação de Arrhenius* (ao lado)**, **não** têm sua velocidade *aumentada* com o *aumento* da **temperatura**. Isso ocorre quando a **energia de ativação** (***E*$_a$**) da reação *global* é **negativa** (***E*$_a$** < 0). Nestes casos, a energia de ativação *não* tem o significado físico de barreira de energia a ser atingida e transposta para a ocorrência da reação, e passa a ser apenas um *parâmetro de Arrhenius*.

Equação de Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k - Constante de velocidade
A - Fator pré-exponencial
E_a - Energia de ativação
R - Constante universal dos gases
T - Temperatura

d) Baseando-se na lei de velocidade obtida para a reação

$$\mathbf{A \rightarrow B + C}$$

verifique se é possível, *matematicamente*, que a reação tenha uma *energia de ativação negativa*. Considere, para tanto, as **duas** propostas de mecanismo apresentadas (tanto a *elementar* quanto a *não-elementar*). Caso isto seja possível em algum dos casos, explicite a condição que deve ser satisfeita.

.

.

.

Intermezzo

Problema 03. Assim como na elucidação dos diversos mecanismos experimentados pelos compostos orgânicos, um *estudo* ***cinético*** também pode permitir a determinação do caminho realizado com por uma espécie inorgânica ao longo de uma transformação. Uma *geometria* extensivamente estudada, em especial em termos de reatividade e mecanismos de reação em ***complexos de metais de transição***, é a ***quadrada planar***, em especial os casos dos compostos de ***paládio*** e ***platina*** (*grupo 10* da tabela periódica).

Seja **[ML$_3$X]$^-$** um complexo quadrado planar, *genérico e com carga total* ***negativa*** *e igual a* ***-1***. **M^{II}** é um dos dois metais citados, no estado de oxidação **(II)** – *ambos* tem configuração eletrônica d^8 neste caso – e **L$^-$** é um ***ligante*** ***<u>aniônico</u>*** *qualquer, enquanto* **X** *é um* ***ligante*** ***<u>neutro</u>*** *qualquer*; ***todos*** os ligantes **L$^-$** são *iguais* entre si, mas *distintos* de **X**. A ***reação de*** ***<u>substituição</u>*** deste último ligante por outro, **Y**, também *neutro*, mas uma espécie *nucleofílica*, pode ser escrita como

$$[\mathbf{ML_3X}]^- + \mathbf{Y} \rightarrow [\mathbf{ML_3Y}]^- + \mathbf{X}$$

e pode se dar por meio de ***<u>quatro</u>*** ***mecanismos distintos***:

- ***Associativo*** (***A***), no qual a ligação **M-Y** é ***<u>totalmente</u>*** *formada* ***<u>antes</u>*** de a ligação **M-X** começar a se *quebrar*;

- ***Intercâmbio associativo*** (***I$_a$***) onde a ligação **M-X** ***começa*** a se *quebrar* ***<u>antes</u>*** de a ligação **M-Y** ser ***totalmente*** *formada*, mas a ***<u>formação</u>*** *de ligações* é ***mais importante*** que sua quebra;

- ***Intercâmbio dissociativo*** (***I$_d$***), em que a ligação **M-Y** ***começa*** a se *formar* ***antes*** da ligação **M-X** ser ***totalmente*** *quebrada*, mas a **<u>quebra</u>** de ligações é ***mais importante*** que sua formação;

- ***Dissociativo*** (***D***), no qual a ligação **M-X** é ***<u>totalmente</u>*** *quebrada* ***<u>antes</u>*** do *início* da *formação* da ligação **M-Y**.

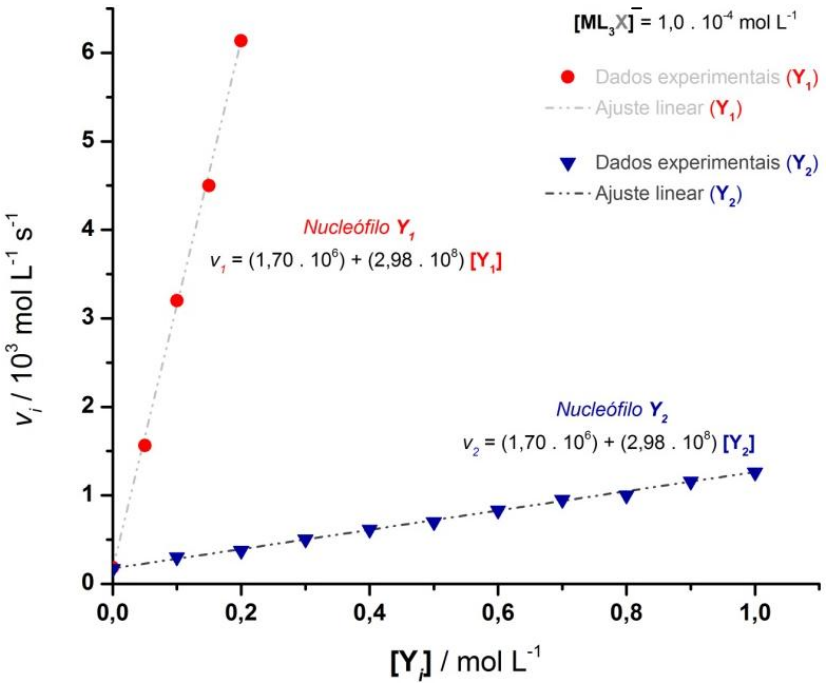
a) Para ***cada um*** dos mecanismos possíveis, desenhe a *estrutura de Lewis* do *complexo* ***intermediário*** pelo qual a reação de substituição de ligantes passará em cada caso, ***antes*** da conversão final a **[ML$_3$Y]$^-$**. Atenção às ***cargas*** destes complexos!

Identifique **cada uma** dessas ***quatro*** espécies como um ***intermediário*** verdadeiro ou como um ***estado de transição*** (ou ***complexo ativado***), atentando para o uso das ***representações gráficas*** corretas. Indique também *todos* isômeros de tais complexos, quando existirem.

b) A expressão geral da ***lei de velocidade*** associada à reação de formação destes intermediários (ou estados de transição), quando **[Y]** $\gg$ **[[ML$_3$X]$^-$]**, é dada por

$$v = -\frac{d[[\mathbf{ML_3X}]^-]}{dt} = k_1[[\mathbf{ML_3X}]^-] + k_2[[\mathbf{ML_3X}]^-][\mathbf{Y}]$$

Um resultado *experimental* do estudo cinético deste processo, analisando-se dois ***nucleófilos*** *distintos* Y_1 e Y_2, ambos *neutros*, é mostrado a seguir.



A partir disto, para o ***nucleófilo*** Y_1 pode-se afirmar que *a velocidade da reação depende de* ***somente um*** *dos reagentes, ou que depende de* ***ambos***? Ou seja, neste caso é *mais importante* para o ***mecanismo*** da reação a ***formação*** ou a ***quebra*** de ligações? *Proponha* um ***mecanismo***, *dentre os apresentados no enunciado*, que seja *adequado* a tal observação.

c) ***Quais*** dos quatro mecanismos discutidos encontram ***similaridades*** aos *mecanismos de* ***substituição nucleofílica*** comumente estudados em *química* ***orgânica***? Destaque as ***semelhanças*** **e** as ***diferenças*** entre os mecanismos inorgânicos selecionados e suas leis de velocidades em relação aos seus correspondentes orgânicos.

.

.

.

.

.

.

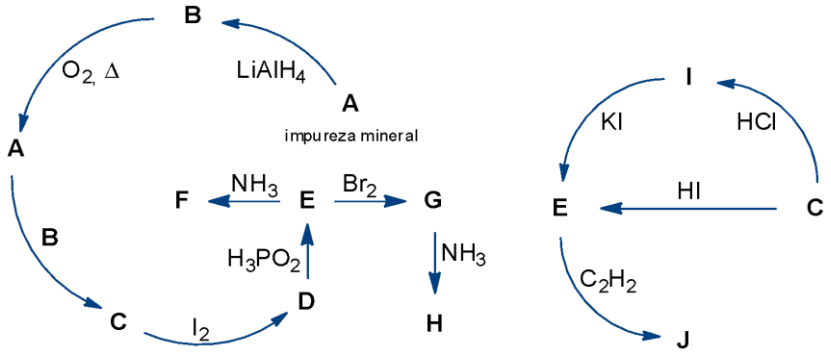
.

.

Um Mistério Elementar

Ciclos de reações inorgânicas

Problema 04. Observe atentamente o esquema de reações apresentado a seguir.



Têm-se as seguintes informações:

01) Todas as letras de **A** a **J**, quando marcadas em **negrito,** representam *espécies* *desconhecidas*.

02) **B** é um ***elemento*** cuja reatividade foi prevista por um *renomado químico do século XIX*.

03) A massa molar do composto **C** é a *média aritmética* das massas molares de **A** e **B**.

04) Na conversão de **D** para **E**, H_3PO_2 é *oxidado* a ácido fosfórico em meio ácido.

05) **F** e **H** são *compostos inorgânicos binários* que pertencem à **mesma** *função inorgânica*. Um deles possui um *percentual em massa* de **88,61 %** do elemento **B**.

06) **G** não é um *composto binário*.

07) O *número de átomos* presentes na fórmula *mínima* das espécies **I**, **F** e **H**, nesta ordem, formam uma progressão aritmética.

08) **J** é um *composto cíclico dimérico* formado a partir de uma *reação ácido-base de Lewis*. Sua forma monomérica é *desfavorecida* devido à elevada *tensão de anel*.

a) Apresente as *fórmulas químicas* de ***todos*** os compostos de **A** a **J**, justificando detalhadamente o raciocínio empregado na identificação.

b) Escreva ***todas*** as reações químicas envolvidas no esquema acima, apresentando o correto balanceamento químico para todas elas.

c) *i)* Baseando-se na *configuração eletrônica* do elemento **B**, justifique por que sua *primeira afinidade eletrônica* é **positiva**, enquanto a *segunda* é **negativa**.

ii) Nos vários compostos presentes no esquema, o elemento **B** ocorre em **mais de um** *estado de oxidação*. Apresente ***todos*** os números de oxidação exibidos por **B** e racionalize, sucintamente, por que esse elemento pode ser encontrado em **mais de um** estado de oxidação.

d) Os haletos do elemento **B**, em seu mais alto estado de oxidação, exibem notoriamente a seguinte sequência *crescente* de valores de *ponto de ebulição*: $\mathbf{B}F_x < \mathbf{B}Cl_x < \mathbf{B}Br_x < \mathbf{B}I_x$, onde *x* é o *número de oxidação máximo* de **B**. Racionalize esta observação experimental a partir das ***interações intermoleculares*** envolvidas.

.

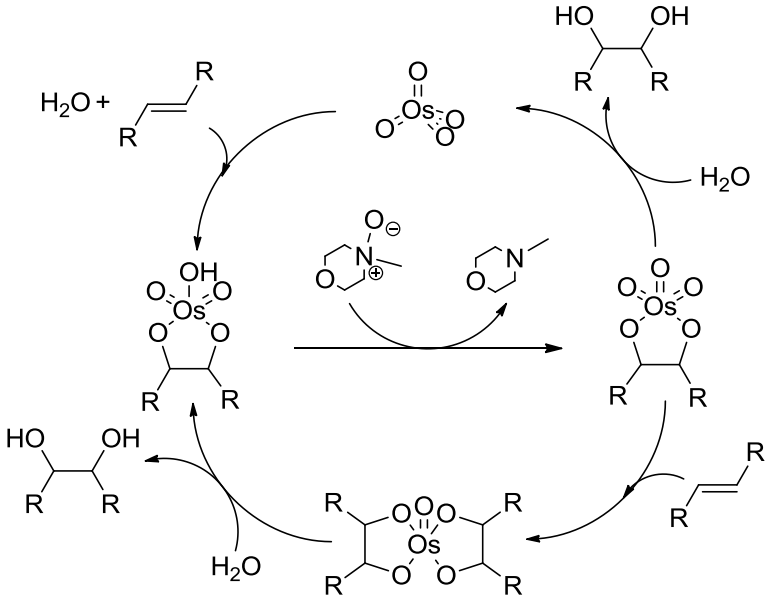
A Di-hidroxilação de Upjohn

O ciclo catalítico de uma reação orgânica

Problema 05. Uma das mais **eficientes** classes de reações conhecidas são as ***di-hidroxilações*** envolvendo o óxido de ósmio (VIII), OsO_4, comumente referido como *tetróxido de ósmio*.

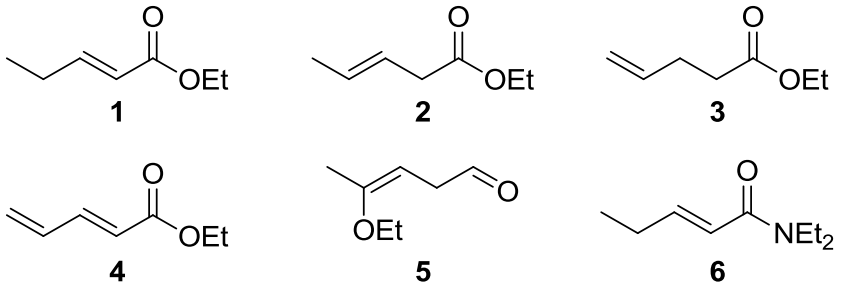
As principais *desvantagens* dessa reação são o **alto custo** do OsO_4 (> R$ 1000,00/g) e sua *alta volatilidade e toxicidade*. Por essas razões, este composto é utilizado em quantidades mínimas e catalíticas e é *recuperado* por meio de agente oxidante secundário (dito *co-oxidante*). Nas condições de Milas (*J. Am. Chem. Soc. 58*(7) (**1936**), 1302–1304), o peróxido de hidrogênio é utilizado como oxidante secundário. Posteriormente, as condições de reação foram otimizadas e um excelente co-oxidante utilizado pela Companhia Upjohn (*Tetra. Lett.*, **1976,** 17 (23), 1973-1976) é o **NMO** (*N*-óxido de *N*-metilmorfolina). Outros co-oxidantes são frequentemente empregados; geralmente, tratam-se de *N*-óxidos ou outros compostos de cátions metálicos de alta valência.

Segue o esquema do *ciclo catalítico* da ***di-hidroxilação de Upjohn***:



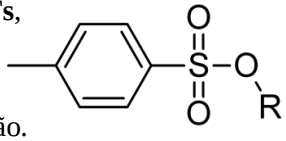
Acerca desta reação de di-hidroxilação:

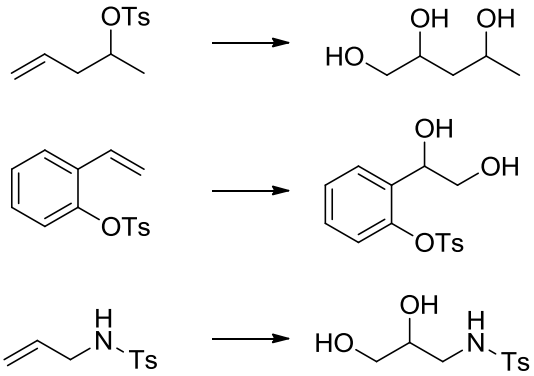
a) *Organize* os compostos abaixo em *ordem* ***crescente*** *de reatividade* frente à oxidação com óxido de ósmio (VIII). Explique, sucintamente, seu raciocínio.



b) Proponha ***três*** formas de serem obtidos *maiores rendimentos* no caso de substratos pouco reativos.

c) Na presença de grupos *tosila* (*para*-toluenossulfonil, **Ts**, mostrado **ao lado**) pode ocorrer uma *reação lateral* de ***de-tosilação*** do substrato, formando um *triol*. Fazendo uso das observações experimentais abaixo, *proponha um mecanismo plausível* para a de-tosilação.





As condições de reação utilizadas foram:
OsO_4 *(1 % mol/mol),* ***NMO*** *(1 equivalente),* ***água/acetona*** *(1:1 v/v) e* ***temperatura ambiente****. A reação foi deixada sob agitação por* ***20 horas****.*

.

.

.

.

.

.

.
.
.
.

Catálise Enigmática

Problema 06. O termo ***catalisador*** é utilizado para descrever um agente responsável por afetar a *velocidade* de uma reação química, *diminuindo* a sua **energia de ativação** *sem* que seja perdido durante o processo.

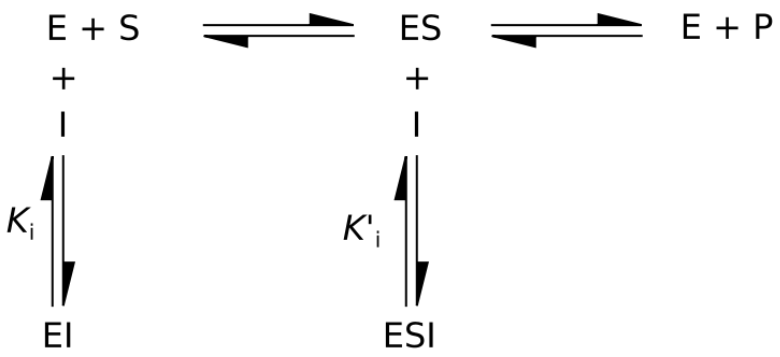
Enzima (E) é um *sinônimo* de catalisador em *bioquímica*. Praticamente todas as reações que compõem o metabolismo celular são **catalisadas** por enzimas. Para compreender o comportamento *cinético* destas reações, é comum que os bioquímicos façam uso da ***equação de Michaelis-Menten***, detalhada abaixo e que mostra a *dependência* da taxa inicial da reação (isto é, sua *velocidade inicial*, $\mathbf{V_0}$) com a *velocidade máxima* de reação ($\mathbf{V_{max}}$) e a concentração do ***substrato*** (**[S]**) em questão. Um exemplo de enzima é a ***quimiotripsina***, uma *serina protease* que catalisa a ***clivagem hidrolítica de ligações peptídicas***, sendo responsável pela digestão de algumas proteínas.

$$V_o = \frac{V_{\max} \times [S]}{K_m + [S]}$$

$\boldsymbol{V_o}$ é a *velocidade* ***inicial*** da reação;
$\boldsymbol{V_{max}}$ é a *velocidade* **máxima** atingida pela reação;
[S] é *concentração de* ***substrato***;
$\boldsymbol{K_m}$ é a chamada ***constante de Michaelis***.

Um ***inibidor (I)*** é um composto que afeta a *cinética* da reação entre a enzima e seu substrato, portanto, prejudica a formação do ***complexo enzima-substrato*** (**ES**) e do produto final (**P**). Ele é capaz de *concorrer* com o substrato pelos sítios ativos da enzima, no caso de uma *inibição* ***competitiva***, ou de interagir e/ou ligar-se a outros pontos da enzima e provocar *modificações estruturais* que inviabilizam a realização do processo catalítico (*inibição* ***não-competitiva***). Quando ocorrem **ambos** os tipos de **inibição** ***reversível*** citados, diz-se tratar de um *inibidor* ***misto***.

O esquema abaixo permite a visualização de um processo de catálise enzimática na presença de um inibidor. A formação do complexo **EI**, de acordo com a constante de equilíbrio $\boldsymbol{K}_i$, está associada a um inibidor *competitivo*, enquanto a formação de **ESI** (com constante de equilíbrio $\boldsymbol{K}'_i$) ilustra a ocorrência de inibição *não-competitiva*.



A presença de um inibidor pode ser detectada ao avaliarmos experimentalmente as modificações nos valores de $\boldsymbol{K_m}$, $\boldsymbol{V_o}$ e $\boldsymbol{V_{max}}$ em relação aos valores obtidos para uma catálise enzimática **sem** inibição.

a) A hidrólise de um peptídeo catalisado pela *quimiotripsina* forneceu os seguintes resultados numéricos:

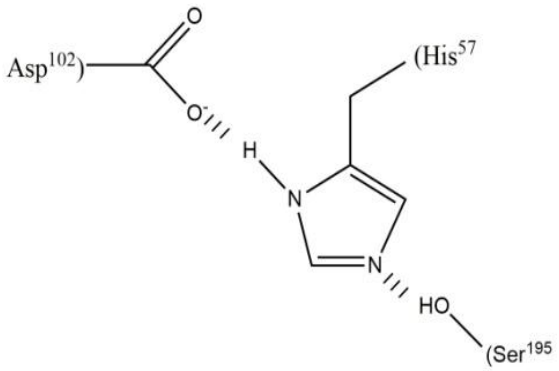
Concentração do peptídeo (mmol L^{-1})	V_0 sem inibidor (mmol min^{-1})	V_0 com inibidor (mmol min^{-1})
3	4,58	3,66
5	6,40	5,12
7	7,72	6,18
9	8,72	6,98
11	9,50	7,60

i) A partir dos valores presentes na tabela, determine K_m e V_{max} na *presença* e **também** na *ausência* de um **inibidor**.

ii) Construa o gráfico do *comportamento cinético* desta reação ($V_0 = f$(**[S]**) e, utilizando a forma *linearizada* da equação de Michaelis-Menten, racionalize **qual é** o ***tipo de inibição*** sofrido pela enzima neste caso (isto é, se temos inibição é *competitiva*, *não competitiva* **ou** *mista*).

O mecanismo de ação da quimiotripsina é caracterizado por uma ***tríade catalítica***, referindo-se a três ***resíduos*** *de aminoácidos* que ocorrem próximos um ao outro em seu *sítio ativo*. São eles um resíduo de ***ácido aspártico*** (**Asp**), um resíduo de ***histidina*** (**His**) e um resíduo de ***serina*** (**Ser**).

A figura abaixo esquematiza as interações inicias entre eles no sítio ativo da quimiotripsina.



b) Levando-se em conta as estruturas moleculares e as *cadeias laterais* destes resíduos e fundamentando-se no mecanismo de ação da enzima, ***esboce um gráfico*** **que apresente a** ***dependência da taxa (velocidade) de reação com o pH do meio***, justificando o perfil proposto.

.

.

.

.

.

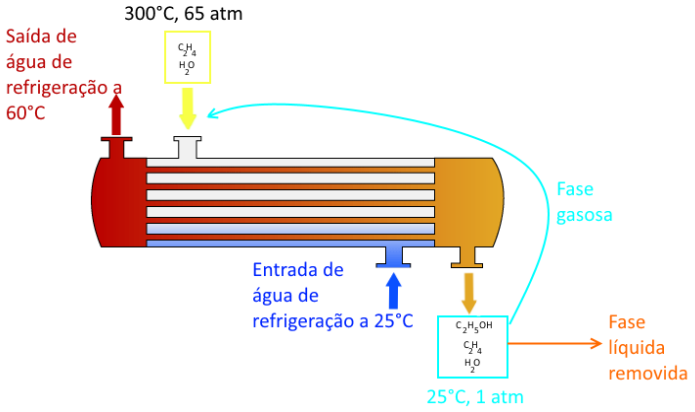
Etanol: A Saga Continua

Problema 07. Na fase inicial do TVQ 2014, abordou-se o método de ***produção*** *do etanol* a partir do *processo de fermentação de glicídios*. Outro importante processo de síntese deste importante insumo, em escala industrial, é a ***reação de hidratação do gás etileno***:

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} \xrightarrow[H_3PO_4]{300°C,\ 65\ atm} C_2H_5OH_{(g)}$$

a) A partir dos dados fornecidos na tabela ao fim da prova **(página 24)**, calcule o $\Delta_r H_{300°C,\ 65\ atm}$, considerando como uma boa aproximação que o calor específico **não** varia com a *temperatura* e que o comportamento dos *gases* envolvidos é ***ideal***.

No ***reator*** ao lado, uma *mistura gasosa* de etileno e água, na proporção molar **1,6 : 1**, a **300 °C e 65 atm**, é injetada no reator, o qual está munido com um ***leito catalítico*** contendo *ácido fosfórico* e um *sistema de refrigeração*.



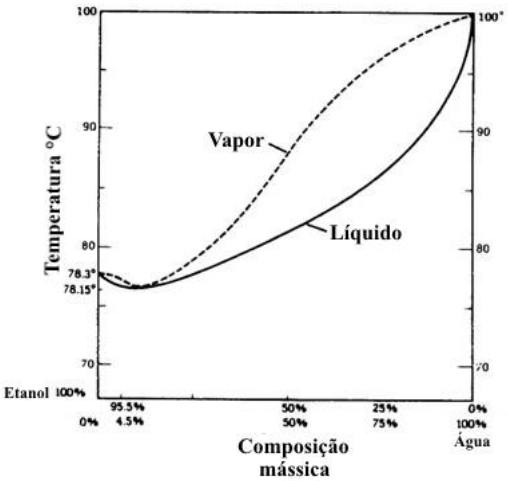
Devido às limitações técnicas do reator, **apenas 5 %** do etileno **é** convertido a etanol a **cada** corrida por *todo* o sistema. Dessa forma, foi necessário projetar *um sistema de reciclo* (assinalado em azul-celeste na figura).

Ao *sair* do reator, a mistura com os três compostos é *resfriada* a 25 °C e *despressurizada* até 1 atm. A fase **líquida**, contendo *etanol e água*, é **removida** do sistema, enquanto a fase **gasosa**, que contém *etileno*, é **reciclada**, sendo novamente *aquecida, pressurizada e injetada* no reator a **300 °C e 65 atm**, de forma que **a *taxa de produção* de etanol se mantenha *sempre constante*** e que a proporção molar etanol : água no interior do reator esteja *sempre fixada em 1,6 : 1*.

b) Sabendo que a ***taxa de injeção*** *da mistura gasosa* $C_2H_4 + H_2O$ é mantida **constante** a **12 kL h^{-1}**, calcule qual deve ser o *fluxo de água de refrigeração* para que a mistura gasosa reacional seja **mantida** à temperatura *constante* de **300 °C**, considerando que o *interior do reator* e o *sistema de refrigeração* trocam calor ***apenas*** entre si.

c) Calcule para quanto deve ser ***alterada*** *a* ***razão molar*** C_2H_4***:***H_2O *injetada no reator* (representada pela **seta amarela**) a partir do momento em que o *sistema de reciclo* de etanol (representado pela **seta azul**) é *ligado*.

Ao serem ***condensados*** e *recolhidos na saída do reator*, **água e etanol** formam uma *mistura* que se caracteriza por ser ***não-ideal***, ou seja, que **não** obedece à *Lei de Raoult*. Tal comportamento é evidenciado pelo *diagrama de fases temperatura-composição* apresentado ao lado.

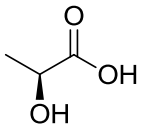


d) *i)* Justifique, em termos das **interações** envolvidas, por que a mistura etanol/água forma uma *mistura* ***azeotrópica*** *de* ***mínimo***.

ii) **A partir do diagrama**, estime a *temperatura de* ***ebulição*** da mistura *condensada* obtida na ***saída*** do reator e calcule a *pressão parcial* dos gases da fase vapor em equilíbrio com a mistura obtida em um recipiente selado e mantido à pressão de **1,0 atm**.

Reações láticas

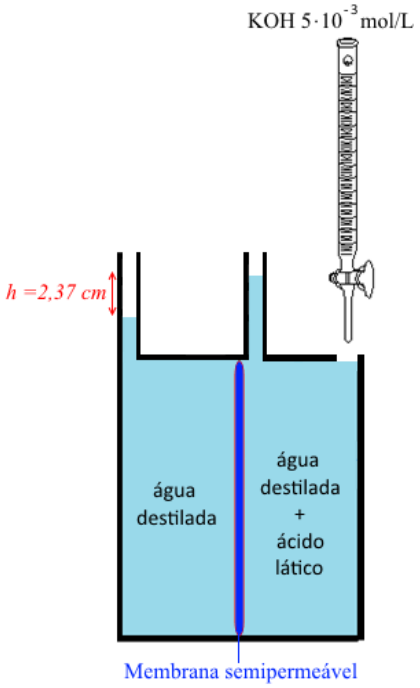
Problema 08. O ***ácido lático***, que recebe este nome devido ao fato de ter sido identificado inicialmente no leite coalhado pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, é um ácido monocarboxílico e tem sua estrutura mostrada **ao lado**.



Ácido Lático ($C_3H_6O_3$)

Em animais, tal composto é formado a partir da glicose por um processo biológico denominado *fermentação lática*, o qual, quando ocorre de forma excessiva nos músculos – decorrente, por exemplo, da realização de atividades físicas muito intensas – leva ao acúmulo do composto nos tecidos, o que se constata fisiologicamente pela ocorrência de cãibras e dores musculares.

500,0 mL de uma solução de ácido lático são colocados em um recipiente dotado de uma *membrana semipermeável*, a qual separa a solução de outro recipiente que contém *apenas* água destilada, tal como esquematizado na figura **ao lado**. Após aguardar o estabelecimento do **equilíbrio osmótico**, a solução *ácida* é titulada como um volume ***V*** de uma solução de KOH $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}. Ao *fim* da titulação, observou-se que o desnível de altura entre as duas colunas de água havia se estabelecido em **2,37 cm**.



a) Sabendo que o sistema foi mantido *isotermicamente* a 25°C, e que o volume de solvente que passou pela membrana foi *pequeno* frente ao volume total, determine:

i) o **pH** da solução de ácido lático *antes* da titulação **e** *após* a titulação.

ii) o volume ***V*** utilizado da solução de KOH nesta titulação.

A seguir, a solução é levada a uma **célula eletroquímica** conectada a um gerador de corrente constante e igual a 100 mA e submetida à ***eletrólise completa***. O *gás* que escapa é capturado por um chumaço de algodão, embebido em uma solução de hidróxido de cálcio, e a *variação de massa* do chumaço é aferida.

b) *i)* Sabendo que o *produto* da reação *eletrolítica* é um **diol**, forneça as *reações químicas* envolvidas neste procedimento, incluindo as *semi-reações de oxidação e de redução*.

ii) Calcule a **carga** que circulou pela célula eletroquímica e **por quanto tempo** a corrente teve de circular pela solução para que o ácido lático fosse *completamente* consumido.

Ao mesmo tempo, o **calor** gerado pelo circuito elétrico foi *integralmente* aproveitado para aquecer uma massa de **100 g** de água destilada, inicialmente a 25 ºC, que seria utilizada em outra reação. Sabendo que o circuito pelo qual circulou a corrente elétrica possuía *resistência elétrica* equivalente igual a 0,2 MΩ, pede-se:

c) *i)* A que **temperatura** a massa de água chegou e, se houve *mudança de estado físico*, qual a **massa** de água que sofreu esta transformação.

ii) A **variação de massa** do chumaço de algodão.

Uma Bancada Eletroquímica!

Problema 09. Considere uma *bancada* ***metálica*** de 1,0 m de largura, cujas extremidades estão encostadas a duas paredes *verticais* **D** e **E**. A parede do lado *esquerdo*, **E**, é feita de *gelo*, sendo possível visualizar que pedaços de gelo descongelam em filetes de água, escorrem por ela e voltam a congelar. A parede do lado *direito*, **D**, por outro lado, é mantida aquecida e se sabe que, quando gotas de água destilada são nela borrifadas, o valor do **pH da água neutra** *estabiliza-se* em **6,0**. Sabe-se, ainda, que a bancada metálica encontra-se em *regime estacionário* e que a *pressão local* é de **1,0 bar**.

a) Fazendo uso da ***equação de van't Hoff***, determine a **temperatura** de cada uma das paredes *D* e *E*. Justifique sua resposta.

Coloca-se, então, um béquer **Z** a 20 cm da parede **E**; outro béquer **C** é posto a 20 cm de **Z** e um terceiro béquer, **A**, é posto a 20 cm de **C**. Por fim, um béquer **G** é posto *entre* o béquer **A** e a parede direita **D**, a 20 cm de cada.

Cada um desses béqueres contém um *eletrodo*: uma união de um metal com uma solução de um de seus íons. O béquer **Z** contém um eletrodo de *zinco*, o béquer **C** contém um eletrodo de *cobre* (semelhante ao da figura), o béquer **A** contém um eletrodo de *alumínio* e o béquer **G** contém um eletrodo de *prata*. As concentrações dos íons $\mathbf{Zn^{2+}}$ e $\mathbf{Al^{3+}}$ em suas soluções são de **0,5 mol L^{-1}**, ao passo que as concentrações dos íons $\mathbf{Cu^{2+}}$ e $\mathbf{Ag^{+}}$ são de **2,0 mol L^{-1}**.

Há um *fio* que conecta as placas metálicas dos eletrodos de zinco e de prata, que tem 100 cm de comprimento. *Outro fio*, feito do *mesmo* material, conecta os metais dos eletrodos de cobre e de prata, com 50 cm de comprimento. Estes fios possuem *densidade linear de resistência* de **0,1 Ω cm^{-1}**. Há, ainda, dois tubos em U, preenchidos com uma *pasta de KCl*, que são conectados aos béqueres **Z** e **C**, e **A** e **G**, *respectivamente*.

b) Faça um **desenho** que *esquematize* os quatro béqueres na bancada, juntamente com os fios e o tubo em U. Indique os *cátodos*, *ânodos*, os *polos positivos*, os *polos negativos* e o *sentido da corrente elétrica* que circula no sistema.

c) Calcule o *potencial* de ***cada*** eletrodo. Em seguida, escreva *todas* as *semi-reações* envolvidas, obtendo a partir delas as respectivas *reações globais*. Por fim, calcule a *força eletromotriz* de *cada uma* das pilhas e a *força eletromotriz total do circuito*.

d) Determine o *valor inicial da corrente elétrica*. Para todos os efeitos, suponha que a corrente elétrica é mantida *constante* com o passar do tempo, haja vista que a variação da concentração dos íons metálicos nos eletrodos é *negligenciável*.

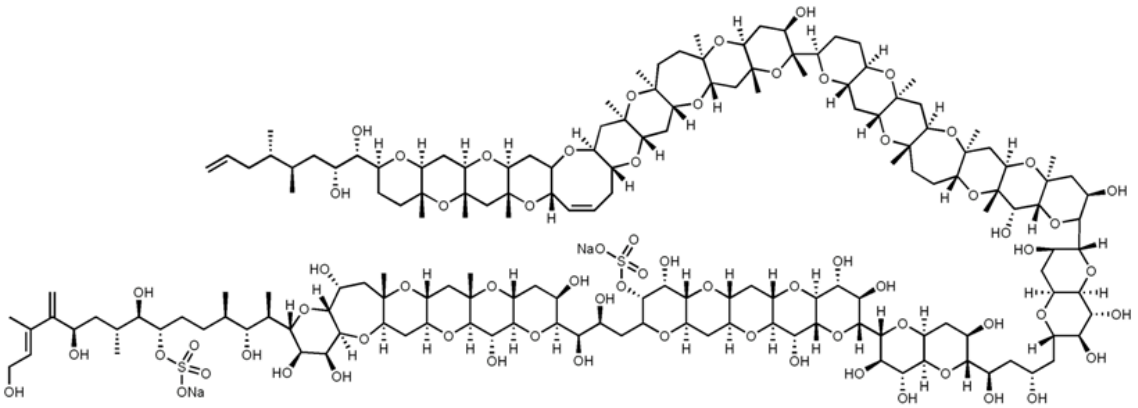
Após um tempo *t*, percebe-se, na *soma* das massas das *quatro* placas metálicas, um aumento equivalente a **10,0 g** em relação à situação inicial.

e) Calcule *t*, justificando minuciosamente seus cálculos.

.

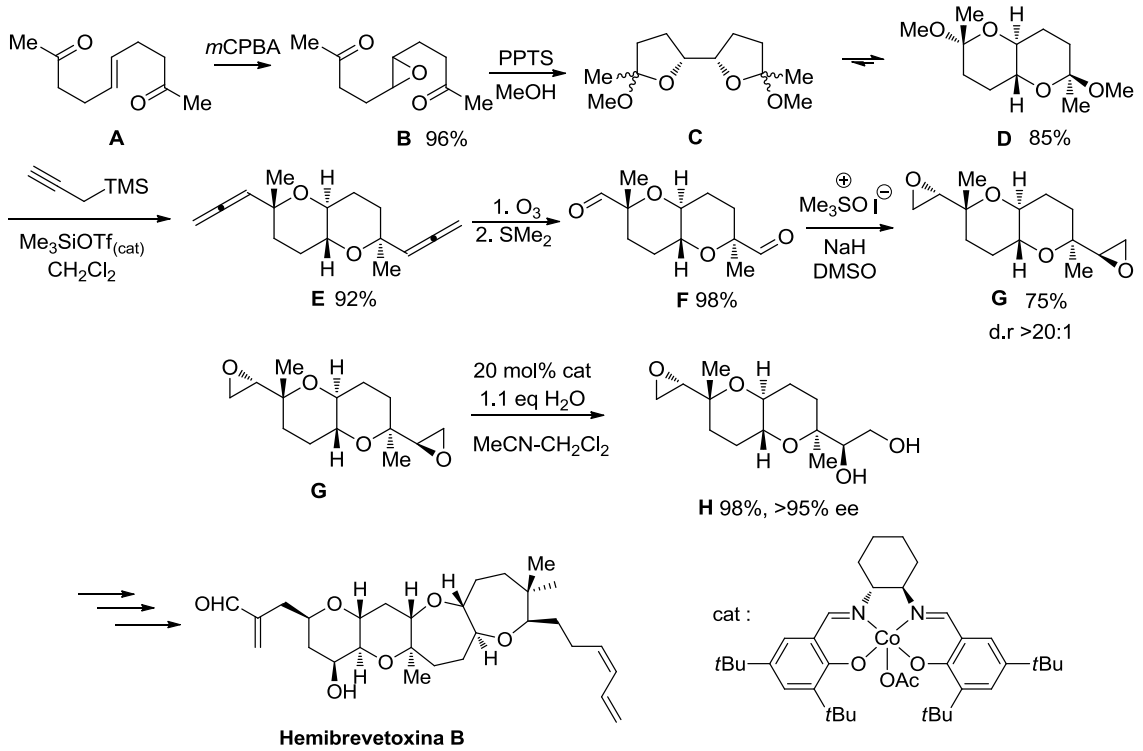
O epóxido contra-ataca!

Problema 10. *Poliéteres* tem atraído grande interesse sintético nas últimas décadas, por serem produtos naturais de alta complexidade e com grande atividade biológica, principalmente devido à sua toxicidade. Entre eles estão as *Brevetoxinas*, *Yessotoxinas* e um dos grandes desafios sintéticos da atualidade: a ***Maitotoxina*** (**abaixo**). Uma abordagem interessante para a **síntese** de tais compostos se dá via ***abertura de epóxidos***.



Estrutura molecular da ***Maitotoxina*** ***($C_{164}H_{256}O_{68}S_2Na_2$)***.

Em seus estudos visando a síntese da *Hemibrevetoxina B*, Nelson *et al.* (*J. Org. Chem. 68* (**2003**), 747-753) utilizaram uma estratégia onde foi realizada uma *dessimetrização do diepóxido centrossimétrico* **G**, mostrada a seguir.



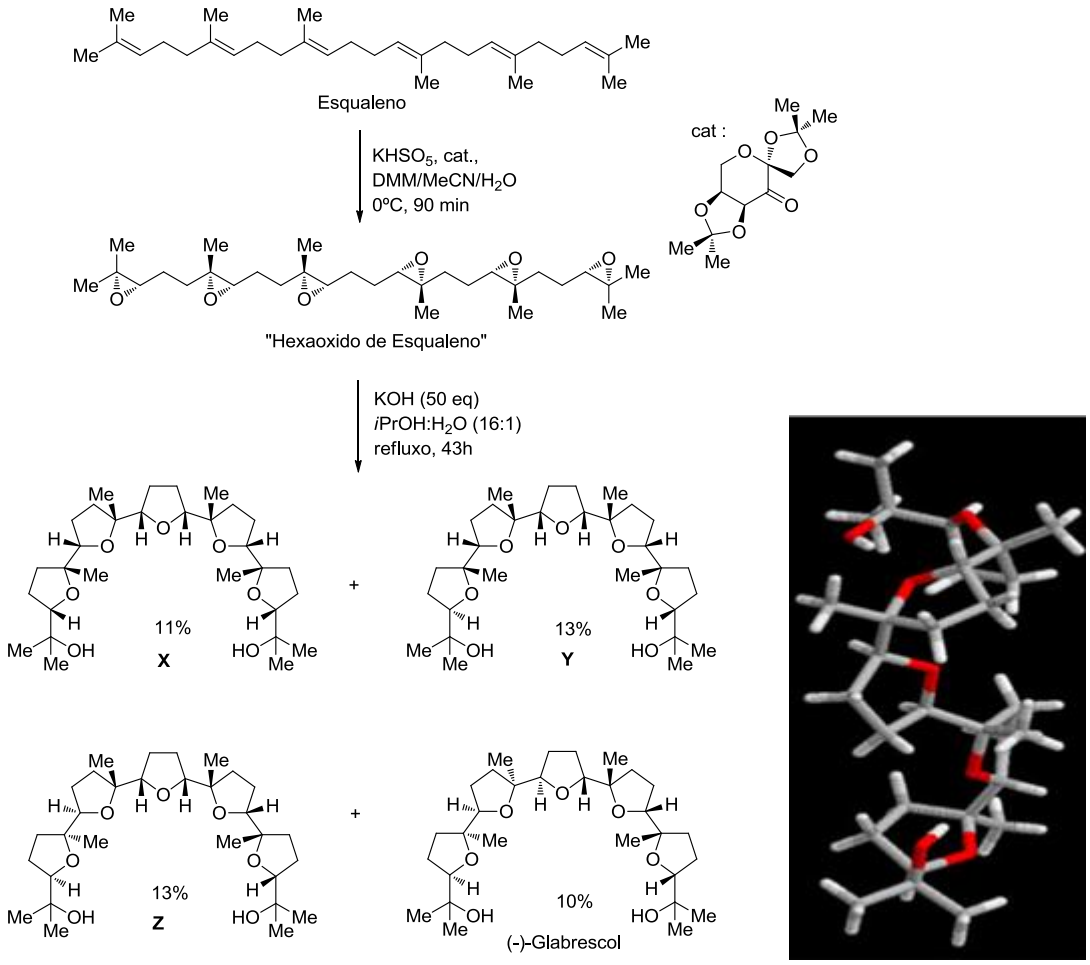
Sobre esta rota:

a) Dos compostos de **A** a **H**, assinale os centros estereogênicos como *R* ou *S* – ***<u>somente</u> dos compostos que forem <u>quirais</u>.***

b) *i)* Mostre o *mecanismo* para a formação de **C** e de **D**; justifique a preferência pelo composto **D** no equilíbrio.

ii) Escreva também a *estrutura de Lewis* do cátion utilizado na etapa de *formação* de **G.**

Numa tentativa de realizar uma s*íntese biomimética* do ***Glabrescol*** a partir do *esqualeno*, precursor biossintético dos *esteroides*, Yang (*et. al.*) utilizou ***reações em cascata de abertura de epóxido*** (*Org. Lett 14* (**2012**), 3932-3935). Na estratégia utilizada, é notável o rápido aumento de complexidade alcançado em poucas etapas. Seguem as últimas etapas da síntese de Yang e a estrutura obtida por meio da cristalografia de raios X de monocristal para o ***(-)-Glabrescol***.



c) Mostre o *mecanismo de formação* do (-)-Glabrescol e **explique** a ***baixa estereosseletividade*** observada.

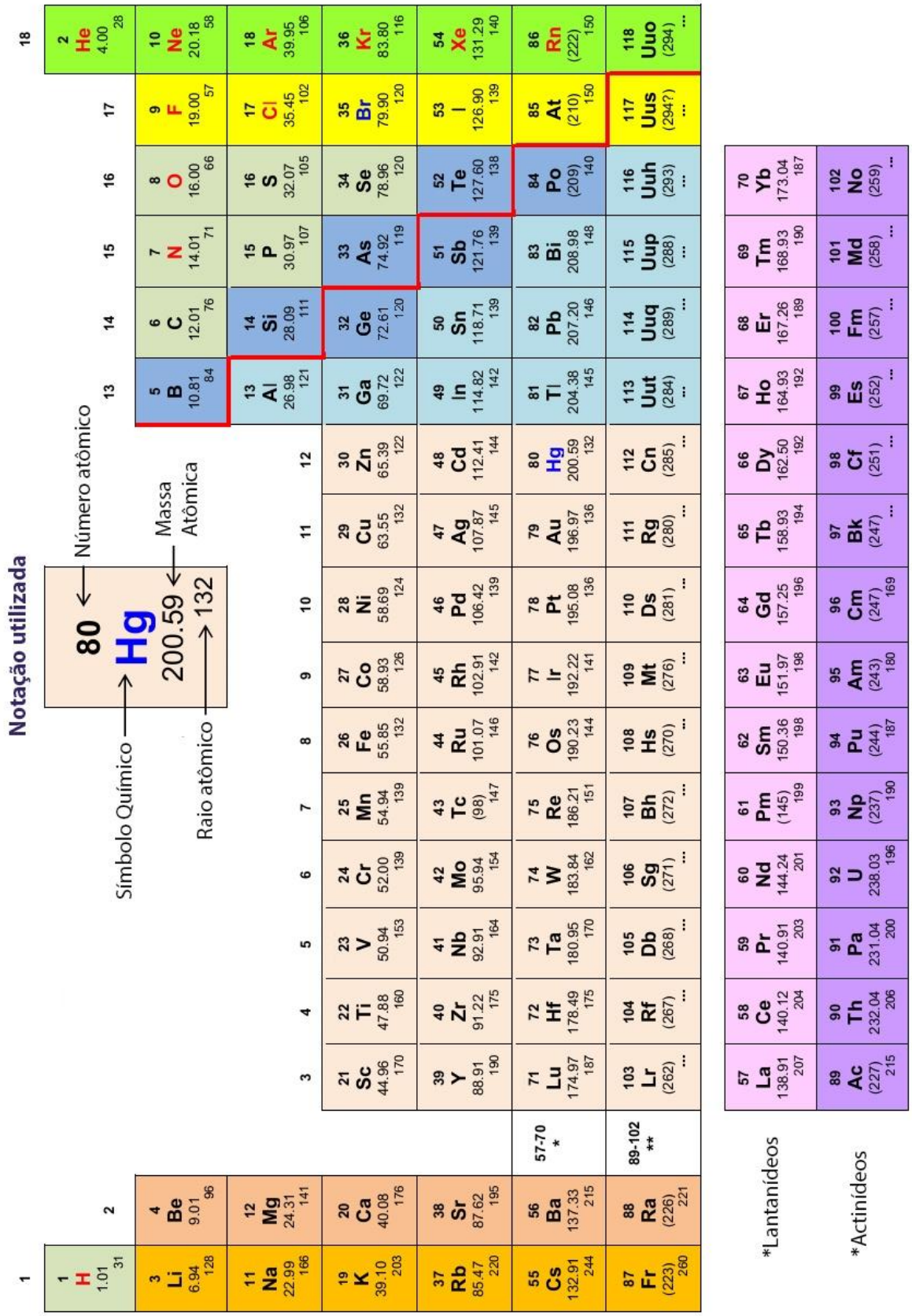
.

.

.

.

Classificação Periódica dos Elementos



Dados

Constantes gerais

Constante de Planck: $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J s

1,0 eV = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J

Massa do elétron: $m_{elétron} = 9{,}109 \cdot 10^{-31}$ kg

Carga do elétron (*carga elétrica elementar*): $\boldsymbol{e} = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C

Permissividade elétrica do vácuo: $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{C^2 N^{-1}\ m^{-2}}$ ($\mathrm{F\ m^{-1}}$)

Número de Avogadro: $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$

Constante de Faraday: $\boldsymbol{\mathcal{F}} = 96485$ C mol-1

Constante universal dos gases: $R = 8{,}314\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} = 0{,}082\ \mathrm{atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}}$

1 atm = 1,01325 · 10^5 Pa

Densidade da água líquida: $\boldsymbol{\rho} = 1{,}0\ \mathrm{g\ cm^{-3}} = 10^3 \mathrm{kg\ m^{-3}}$

Calor específico da água líquida: $\mathbf{c_{H_2O}} = 4{,}186\ \mathrm{J\ g^{-1}\ {}^{o}C^{-1}}$

Calor latente de vaporização da água: $\mathbf{L_{H_2O}} = 2{,}260 \cdot 10^3 \mathrm{J\ g^{-1}}$

Aceleração da gravidade na superfície terrestre: $\boldsymbol{g} = 10\ \mathrm{m\ s^{-2}}$

$\boldsymbol{\pi} = 3{,}1416$

Dados específicos para algumas questões

Problema 01

I_I = 1ª energia de ionização em kJ mol^{-1};

I_{II} = 2ª energia de ionização em kJ mol^{-1};

$E_{af.\ eletr.I}$ = 1ª afinidade eletrônica em kJ mol^{-1};

$E_{af.\ eletr.II}$ = 2ª afinidade eletrônica em kJ mol^{-1};

ΔH^o_{form} = Entalpia padrão de formação em kJ mol^{-1}.

	I_I	I_{II}	$E_{af.\ eletr.I}$	$E_{af.\ eletr.II}$	$\Delta H^o_{form.}$
$Cu_{(g)}$	745,5	1957,9	———	———	337
$O_{(g)}$	———	———	141	- 844	249,2
$Cu_xO_{y(s)}$	———	———	———	———	-168,6

Constante de Madelung

M = 2,22124

Raios iônicos

r_+ = 60 pm

r_- = 124 pm

Expoentes de Born

Configuração eletrônica do íon	n_B
He	5
Ne	7
Ar, Cu^+	9
Kr, Ag^+	10
Xe, Au^+	12

Problema 06

pK_a (Ácido aspártico, cadeia lateral) = 3,65

pK_a (Histidina, cadeia lateral) = 6,00

Problema 07

Composto	$T_{ebulição}$	C_p *(J mol^{-1} K^{-1})*	$\Delta_{vap}H^o$ *(kJ mol^{-1})*	$\Delta_f H^o$ *(kJ mol^{-1}) a 25°C*
$C_2H_{4(g)}$	———	42,9	———	+ 52,5
$H_2O_{(l)}$	100°C	75,4	40,7	- 285,8
$H_2O_{(g)}$	———	36,5	———	———
$C_2H_5OH_{(l)}$	78,3°C	112,4	42,2	- 277,4
$C_2H_5OH_{(g)}$	———	87,5	———	———

Problema 08

Pressão Osmótica: $\Pi = iMRT$
Expressão para fator de Van't Hoff: $i = 1 + \alpha(q - 1)$
pK_a (Ácido lático) = 3,86
pK_w = 14

Problema 09

Equação de Van't Hoff: $\boxed{ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^o}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$

$\Delta_{(auto\text{-}ionização,\ água)}H^o$ = + 56,795 kJ mol^{-1}

M^{n+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ag^{+}
E (M^{n+}/M^0)	- 1,660 V	+ 0,340 V	- 0,760V	+ 0,800 V

.

.

.

.

- Fim da prova de 2ª Fase do Torneio Virtual de Química 2014 -