

Torneio Virtual de Química – 2017

2ª fase – 4º conjunto	Início: 24/09	Término: 01/10
-----------------------	---------------	----------------

LEIA ATENTAMENTE AS INSTRUÇÕES ABAIXO:

- 01) Esta prova contém 2 questões, **apenas uma** deve ser escolhida para ser respondida;
- 02) As respostas podem ser escritas a mão ou por meios eletrônicos, no entanto, devem ser enviadas no formato de arquivo .pdf de **tamanho máximo 5MB**;
- 03) As respostas devem ser enviadas eletronicamente em formato pdf através do endereço www.torneiovirtualdequimica.com.br;
- 04) A prova deve ser feita com pesquisa a materiais bibliográficos. Algumas questões possuem indicações de leitura, é extremamente recomendável consultar os materiais indicados;
- 05) O quarto conjunto de questões da segunda fase terá duração de sete dias, encerrando o prazo de envio no dia 01 de outubro. **Não serão aceitos envios fora do prazo estipulado.**

Apoio:





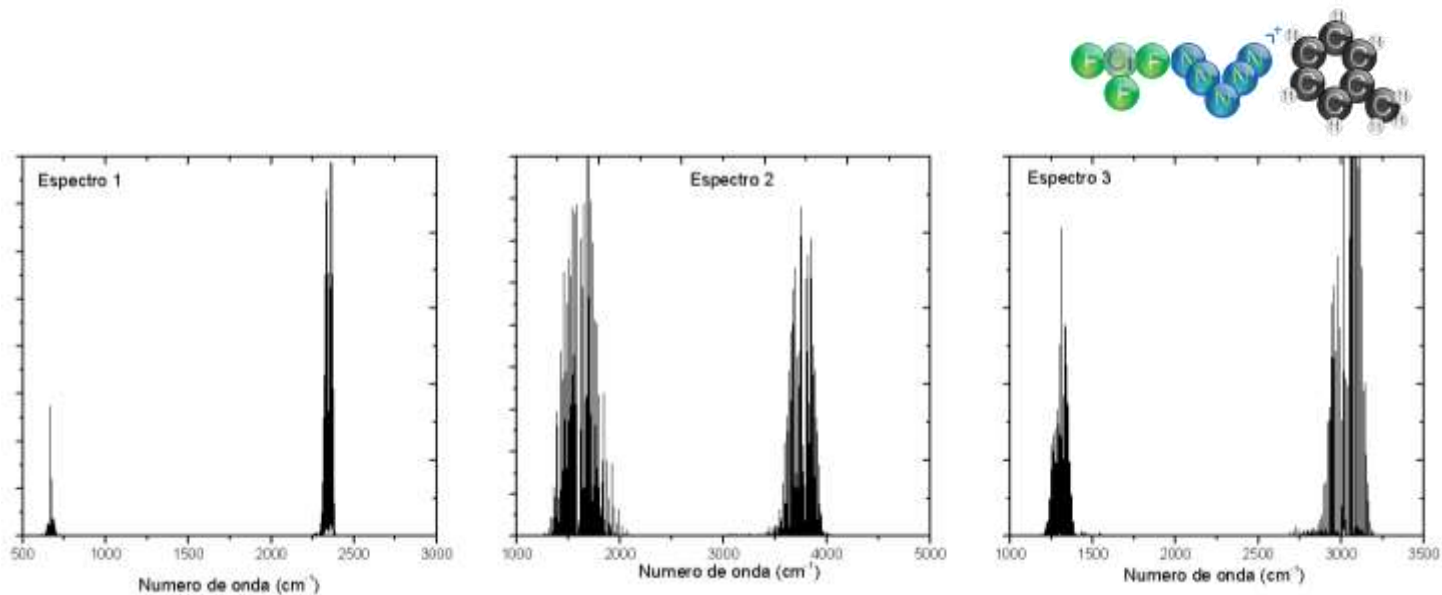
Primeira Questão: Espectroscopia no Infravermelho

1. “A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Os espectros fornecem as transições (diferença de energia entre os níveis) e a partir destas medidas determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos. No caso de moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (em moléculas com átomos leves, também no infravermelho afastado). As diferentes regiões espectrais exigem espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados. Assim, cada tipo de espectroscopia tem uma tecnologia própria.”

[Retirado de: Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho; Oswaldo Sala; Editora UNESP – 2ªed]

Na primeira fase do Torneio Virtual de Química, você e sua equipe tiveram a oportunidade de aprender um pouco sobre intensidades e frequências no espectro de infravermelho, que nos permitem acessar grande quantidade de informação de sistemas químicos por meio de técnicas experimentais e teóricas. Usaremos esse conhecimento adquirido para discutir sobre a geometria de moléculas e complexos:

I. Sabe-se que o grau de simetria de uma molécula irá afetar o número de bandas presentes num espectro de infravermelho. Os espectros 1 a 3 abaixo pertencem às moléculas de H_2O , CO_2 e CH_4 , não necessariamente nessa ordem. Sobre isso, responda:



- a) Desenhe a estrutura molecular das três moléculas citadas anteriormente e determine o grupo de simetria a qual cada uma delas pertence. **(4,25 pontos)**
- b) Designe a qual molécula pertence cada um dos espectros, explicando seu raciocínio. (Dica: Procure em cada grupo, o que determina a atividade de um modo vibracional no infravermelho, prestando atenção à posição das bandas. Pesquise sobre constantes de força e massa reduzida). **(8,25 pontos)**
- c) Discuta o que deve acontecer com as bandas dos espectros ao substituir, no metano, os átomos de H por F. **(5,25 pontos)**

II. No passado, a espectroscopia vibracional no infravermelho foi utilizada para resolver a ambiguidade à cerca da geometria do aduto formado pela interação entre o benzeno e a molécula de Br_2 . Entre os químicos da época, debatiam-se duas estruturas possíveis, representadas abaixo:

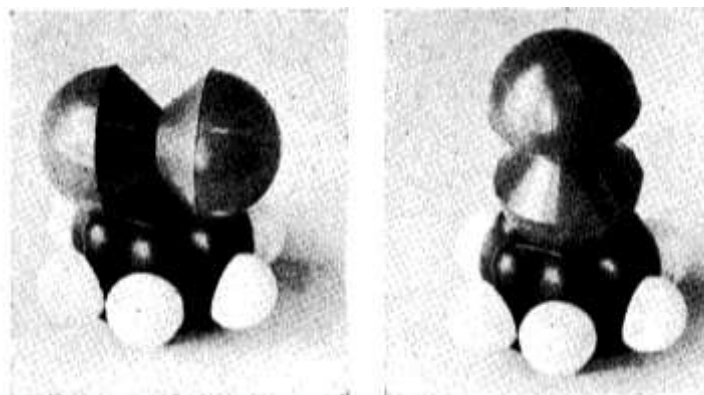
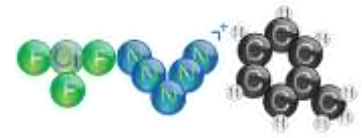


Figura 1 - Duas geometrias possíveis para a interação de Br_2 com benzeno. A esquerda, temos a molécula de Br_2 paralela ao plano do anel benzênico, e à direita temos a molécula de Br_2 perpendicular ao plano do anel benzênico.



Entretanto, em 1967, Person, Cook e Friedrich foram capazes de detectar a banda de estiramento da ligação Br-Br no infravermelho da molécula de bromo de uma solução de Br₂ em benzeno na proporção 1:1.

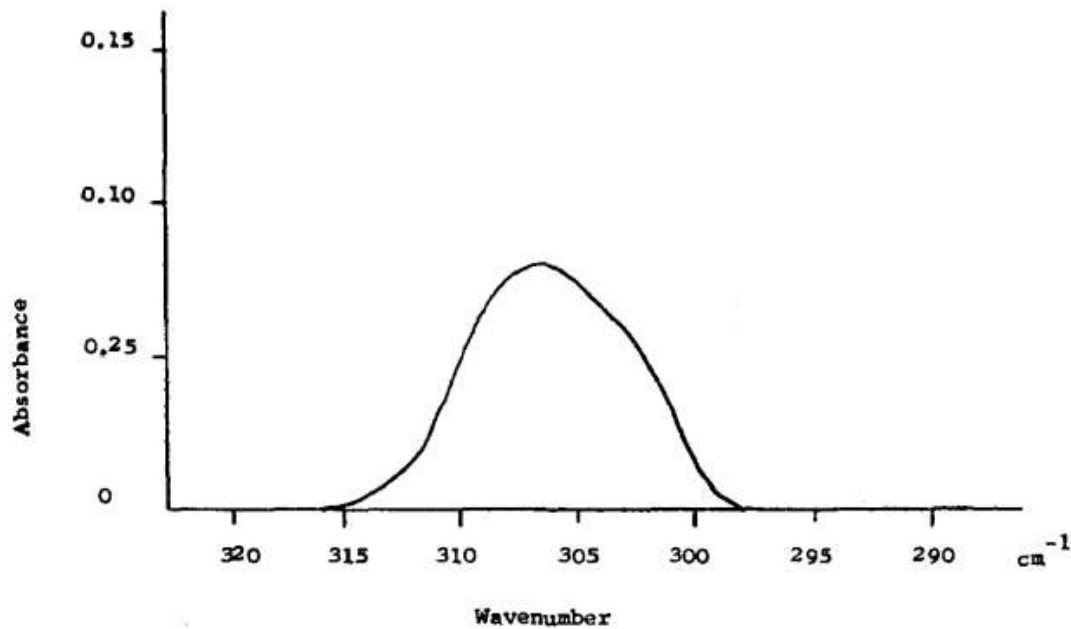


Figura 2 - Absorção de radiação devido ao estiramento da ligação Br-Br de uma solução de Br₂ em benzeno.

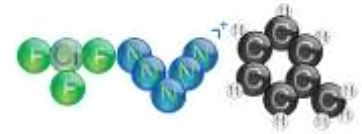
d) Com base nessa evidência experimental, qual das duas estruturas propostas seria a mais provável? Explique. (7,25 pontos)

Palavras-Chave: Espectroscopia vibracional, modos de vibração e regras de seleção.

Segunda Questão – Dinâmica de colisões reacionais

Além de contribuir para o desenvolvimento da Mecânica Estatística, Boltzmann desenvolveu concomitantemente com Maxwell, a formulação atual da Teoria Cinética dos Gases. Boltzmann provou que em um gás à temperatura e volume constantes, a fração de moléculas com energia E é proporcional ao termo $e^{-\frac{E}{kT}}$, onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema. A chamada Lei de distribuição de energia entre as moléculas, serviu de base para muitas teorias em Físico-Química.

Em particular, Arrhenius após trabalhar com Boltzmann e van't Hoff, mostrou em 1889, que a constante de velocidade k de uma reação química depende da temperatura (T) de acordo com a relação:



$$k = Ae^{-\frac{E_a}{kT}}$$

Onde A é o fator pré-exponencial da reação e E_a a energia de ativação reacional. Anos mais tarde em 1927, Heitler e London mostraram que a energia de ativação de uma reação é usada na quebra das ligações dos reagentes e compensada na formação das ligações dos produtos. Em estudos com H_2 , eles calcularam a energia dessa molécula no estado fundamental e no estado excitado tripleto. Essa energia da ligação cresce quando a distância internuclear se afasta da distância de equilíbrio da ligação química, e define uma curva de potencial apresentada na Figura 1.

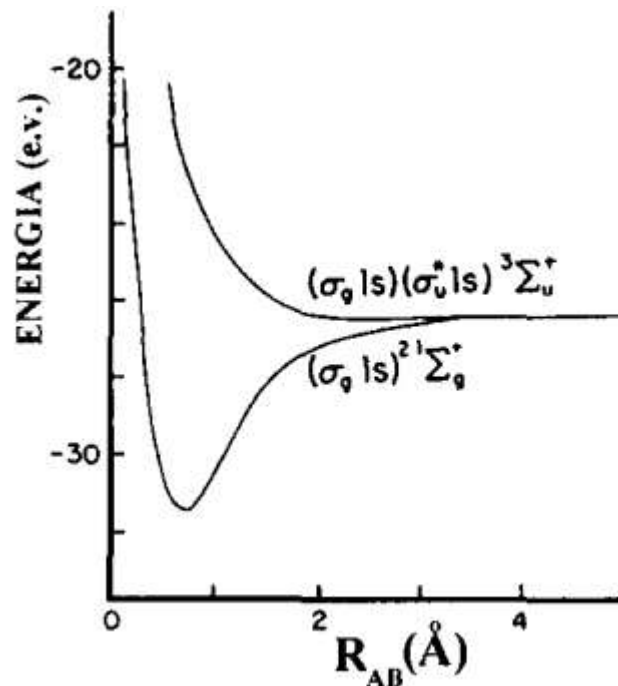


Figura 1 - Curva de energia potencial para molécula de H_2 no estado fundamental e primeiro estado excitado.

- a) Identifique qual curva potencial corresponde ao primeiro estado excitado e qual curva corresponde ao estado fundamental da molécula de H_2 e explique os perfis das curvas, a partir da Teoria de Orbital Molecular. (6,25 pontos)

Com base nos desdobramentos dos estudos de London sobre perfis de energia potencial, em 1931, Eyring e Polanyi calcularam a energia potencial para a reação $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. A superfície que representa a energia potencial entre os três átomos em função das distâncias entre os núcleos é chamada superfície potencial e está representada na Figura 2.

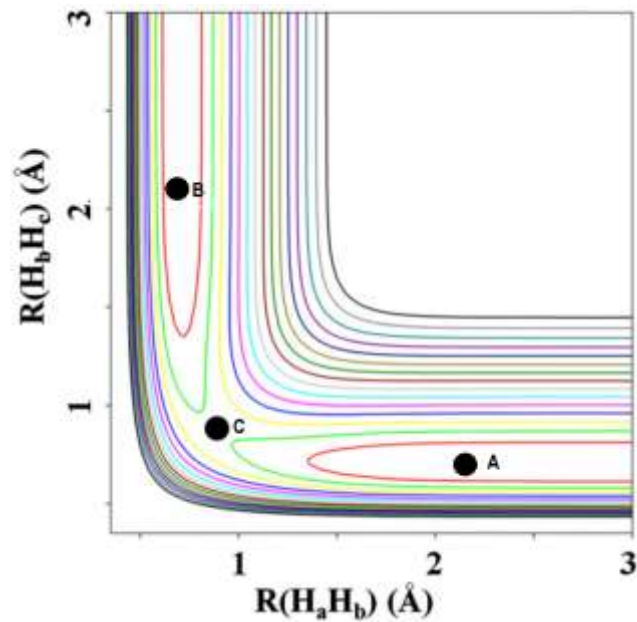
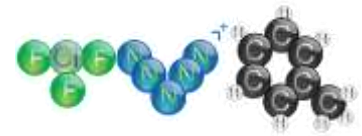


Figura 2 – Superfície potencial, representado em curvas de nível, para a reação $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$

- b) Utilizando a figura acima, identifique qual espécie corresponde o ponto C, e explique como chegou nessa conclusão. Adicionalmente, represente na Figura 2 o caminho de menor energia entre os reagentes e produtos e represente graficamente e qualitativamente como varia a energia livre de Gibbs ao longo da trajetória escolhida e adicione as regiões correspondentes aos pontos A, B e C em seu esquema. (6,25 pontos)

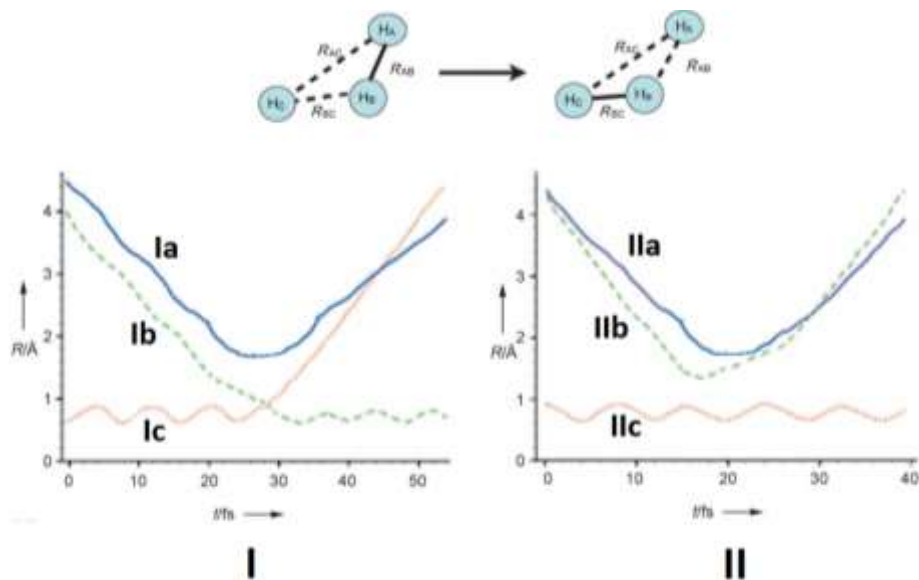
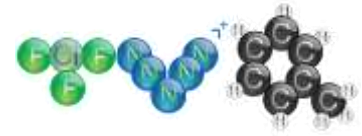


Figura 3 – Perfis das colisões presentes no sistema $H + H_2$.



- c) Para a reação química $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$, acontecer, primeiro deve ocorrer o choque entre os reagentes. Apesar disso, nem todo choque entre os reagentes resulta na reação química. Isso pode ser visualizado pelos gráficos I e II, apresentado na Figura 3, em que, em apenas um deles a reação ocorreu. Indique qual dos gráficos acima (I ou II) corresponde a uma colisão bem sucedida e qual corresponde a uma colisão mal sucedida. Adicionalmente, complete a tabela abaixo, associando cada uma das curvas à distância que ela representa, justificando suas atribuições. **(6,25 pontos)**

Distâncias Internucleares	Figura I	Figura II
Rac		
Rbc		
Rab		

- d) Os resultados a seguir representam os parâmetros da Equação de Arrhenius determinados experimentalmente para as reações especificadas.

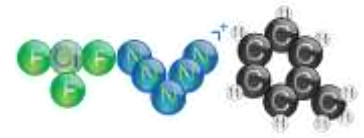
$$k = Ae^{-\frac{B}{T}} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Reações estudadas	A ($\text{cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	B (K)
$D + H_2 \rightarrow HD + H$	$3,17 \times 10^{-10}$	5207
$H + D_2 \rightarrow HD + D$	$2,67 \times 10^{-10}$	5945

Utilizando a equação para a densidade de colisão considerando um modelo de esferas rígidas em fase gasosa, obtenha a razão entre as densidades de colisão $D + H_2$ em função da densidade de colisão de $H + D_2$, utilizando a fórmula para a densidade de colisão representada abaixo. Considere que ambas as reações foram realizadas na mesma temperatura e que todos os reagentes apresentam o mesmo número de moléculas por cm^3 .

$$Z_{12} = \rho_1 \rho_2 \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi \mu_{12}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Onde ρ_1 e ρ_2 são as densidades das moléculas 1 e 2, respectivamente. Além disso, d_{12} corresponde ao diâmetro da seção de colisão, k constante de Boltzmann, T temperatura e μ_{12} massa reduzida das moléculas 1 e 2.



Sabendo que o fator pré-exponencial (A) é proporcional à densidade de colisões entre as moléculas durante a reação química, encontra a razão entre o fator pré-exponencial para a reação $D + H_2$ em função do fator pré-exponencial da reação $H + D_2$. Por fim conclua indicando se o valor encontrado é próximo do obtido à partir da razão das densidades de colisão realizado anteriormente? Você esperava essa conclusão? Justifique. (6,25 pontos)

Palavras-Chave: Curvas de nível, dinâmica reacional, superfície de potencial e estado de transição.

“Scientific discovery and scientific knowledge have been achieved only by those who have gone in pursuit of it without any practical purpose whatsoever in view.”



Max Planck (1858-1947)