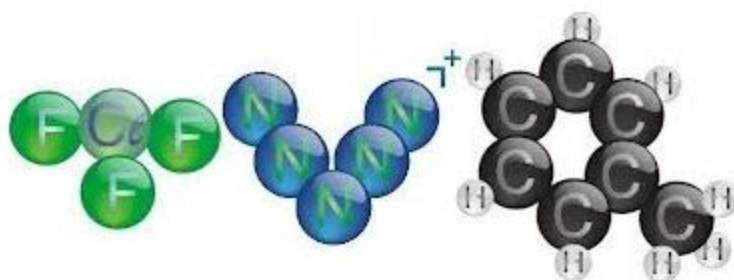


# Gabarito TVQ 2018 - Segunda Fase



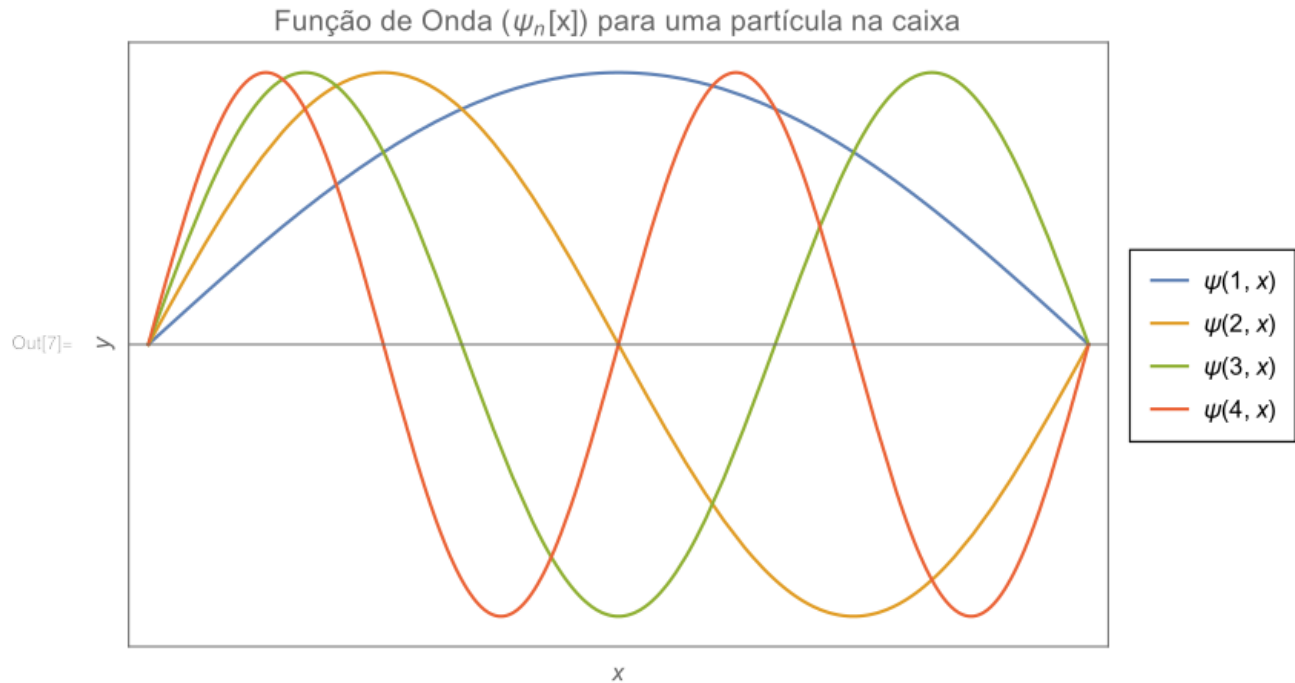
## Índice

1. Semana 1: físico-química
  - a. Partícula num poço sem saída, pg. 1
  - b. Pilha de concentração, pg. 6
2. Semana 2: química inorgânica
  - a. Antifluorita, pg. 9
  - b. Metamorfose pg. 12
3. Semana 3: química orgânica
  - a. Reações de substituição nucleofílica e eliminação pg. 16
  - b. Açúcares pg. 20
4. Semana 4: química analítica
  - a. Assistindo a Dra. Amina: o cromatógrafo pg. 24
  - b. Infravermelho, pg. 26

# Partícula num poço sem saída

a)

Gráfico 01 – Energia dos quatro primeiros níveis quânticos



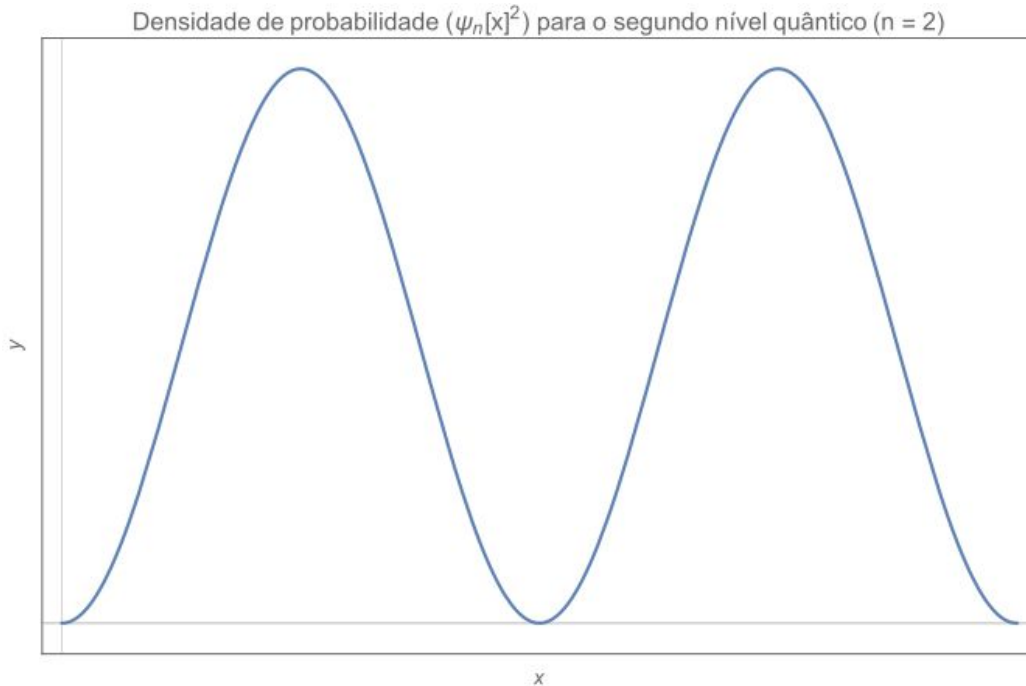
Energia:

- $E_1 = 2,678 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 16,71 \text{ eV}$
- $E_2 = 1,071 \cdot 10^{-17} \text{ J} = 66,85 \text{ eV}$
- $E_3 = 2,410 \cdot 10^{-17} \text{ J} = 150,4 \text{ eV}$
- $E_4 = 4,284 \cdot 10^{-17} \text{ J} = 267,4 \text{ eV}$

b)

Como se observa pelo gráfico da densidade de probabilidade em relação posição, o valor da função no centro da caixa é 0.

Gráfico 02 – Densidade de probabilidade para o segundo nível



Matematicamente pode-se substituir a posição no centro da caixa,  $x = \frac{L}{2}$ , obtendo o resultado descrito abaixo.

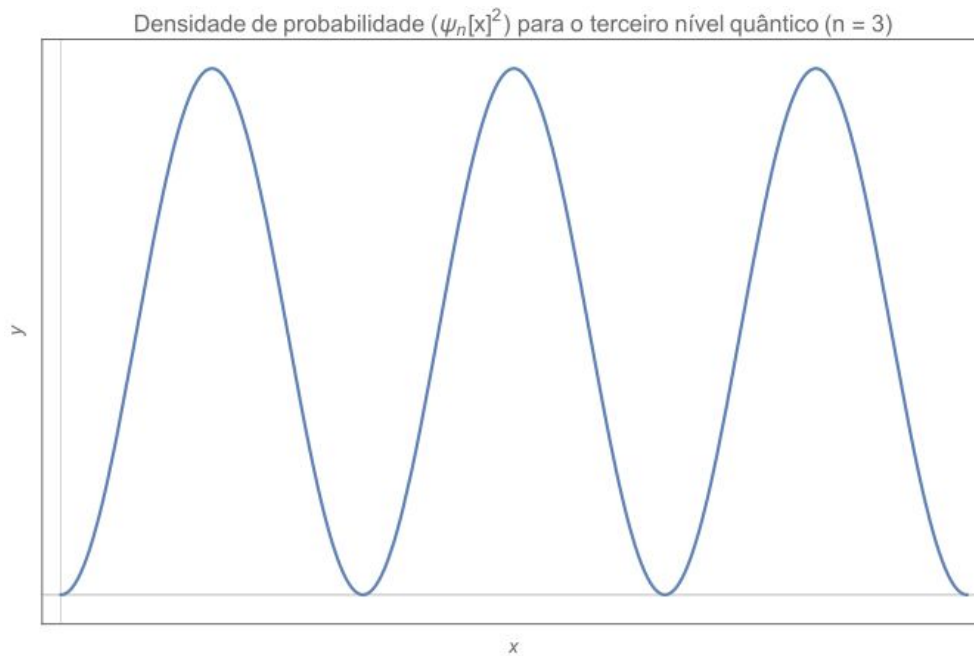
$$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \Leftrightarrow \psi_2\left(\frac{L}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi \frac{L}{2}}{L}\right) \Leftrightarrow \psi_2\left(\frac{L}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(\pi), \quad \text{sabemos que } \sin(\pi) = 0 \text{ e portanto } \psi_2\left(\frac{L}{2}\right) = 0.$$

Vale ressaltar que  $L$  é o comprimento do poço, e portanto assume apenas valores Reais positivos e diferentes de zero ( $L \in \mathbb{R} | L > 0$ ).

c)

Pela análise do gráfico densidade de probabilidade em relação à posição para o terceiro nível quântico obtêm as posições para cada um dos picos.

Gráfico 03 – Densidade de probabilidade para o terceiro nível



Primeiro pico: posição =  $L/6$

Segundo pico: posição =  $L/2$

Terceiro pico: posição =  $5L/6$

d)

Desconsiderando as pontas temos que o número de nós é dado pela seguinte relação:  $P(n) = n - 1$ , logo para  $n = 6$ , temos que  $P(6) = 5$  nós. Considerando as pontas, o número de nós é dado por:  $P(n) = n + 1$ , logo temos que  $P(6) = 7$  nós.

Obs: Foi considerado as duas respostas de forma igual, embora o correto seria considerar as pontas como sendo nós da função de onda, já que seu valor é exatamente igual a zero.

$$\psi_n(0) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi \cdot 0}{L}\right) \Leftrightarrow \psi_n(0) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(0) \Leftrightarrow \psi_n(0) = 0$$

$$\psi_n(L) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi L}{L}\right) \Leftrightarrow \psi_n(L) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(n\pi) \Leftrightarrow \psi_n(L) = 0, \text{ pois para todo número quântico, segue que } n \in \mathbb{N} | n > 0, \text{ portanto } \sin(n\pi) = 0, \forall n.$$

Todos os ângulos estão expressos em radianos.

e)

Temos que a energia é igual à  $E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}$ , portanto é possível calcular a razão entre as energias para L e L/2, e L e 2L.

$$\frac{E_n^0}{E_n^1} = \frac{\frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}}{\frac{\hbar^2 n^2}{8m(\frac{L}{2})^2}} = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2} \cdot \frac{8m(\frac{L}{2})^2}{\hbar^2 n^2} \Leftrightarrow \frac{E_n^0}{E_n^1} = \frac{1}{4} \Leftrightarrow E_n^1 = 4E_n^0$$

$$\frac{E_n^0}{E_n^2} = \frac{\frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}}{\frac{\hbar^2 n^2}{8m(2L)^2}} = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2} \cdot \frac{8m(2L)^2}{\hbar^2 n^2} \Leftrightarrow \frac{E_n^0}{E_n^2} = 4 \Leftrightarrow E_n^2 = \frac{1}{4}E_n^0$$

Como observado, ao diminuir o comprimento da caixa pela metade, a energia quadruplica. Ao dobrar o comprimento da caixa a energia cai por um fator de 1/4.

f)

A energia do fóton emitido pode ser calculada como a diferença entre o nível em que ele foi excitado e o nível fundamental. Isso pode ser expresso como:  $E_{\text{fóton}} = E_n - E_1$ . No exercício, o fóton foi excitado para o terceiro nível, logo a energia dele ao retornar será:  $E_{\text{fóton}} = E_3 - E_1 = 150,4 - 16,71 = 133,7$ . Portanto o fóton emitido tem energia igual à  $133,7 \text{ eV} = 2,142 \cdot 10^{-17} \text{ J}$ .

g)

Pode-se relacionar a energia com o comprimento de onda a partir das relações:  $E = h\nu$  e  $c = \lambda\nu$ . Portanto,  $E = \frac{hc}{\lambda} \Leftrightarrow \lambda = \frac{hc}{E}$ . Substituindo os valores de h, c e E, obtemos que o fóton tem comprimento de onda igual a  $9,273 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 9,273 \text{ nm}$ . Tal comprimento de onda encontra-se no raio-X.

Obs: Caso tenha acertado o valor do comprimento de onda, porém colocado ultravioleta, não foi descontado nenhuma pontuação, embora a maior parte das fontes indica que esse comprimento de onda esteja no raio-X.

h)

Relacionar a incerteza da posição com o fato de que há uma densidade de probabilidade de se encontrar o elétron em uma dada posição. Relacionar também que

não se admite uma energia nula, logo sempre haverá energia cinética (velocidade sempre diferente de zero). Quando o número quântico cresce, a incerteza na densidade de probabilidade fica cada vez menor, já que os picos vão se aproximando, com isso, a energia cinética cresce, o que leva em um aumento na incerteza da velocidade.

Obs: Como essa pergunta é aberta, foi avaliado a construção lógica da resposta pelos alunos, e não uma única resposta absoluta.

## **Pilha de concentração**

Na resolução,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta G$  se referem às variações da entropia molar, entalpia molar e energia livre de Gibbs molar dos processos, respectivamente

a)

A equação de Nernst é dada por  $\Delta E = \Delta E^\circ - RT \ln(Q)/nF$ . Para as duas situações estudadas,  $\Delta E^\circ$ ,  $R$ ,  $n$ ,  $F$  e  $Q$  são constantes. A equação pode ser reescrita por

$$\Delta E = a + bT$$

em que  $a$  e  $b$  são constantes. A equação encontrada é a equação de uma reta, justificando a hipótese da linearidade da relação entre  $E$  e  $T$ .

b)

Para encontrar a relação matemática, basta determinar as constantes  $a$  e  $b$ .

$$b = \frac{\Delta(\Delta E)}{\Delta T} = \frac{0,296-0,219}{373-276} = 7,94 \times 10^{-4} \text{ V/K}$$

para  $T = 373\text{K}$  (qualquer valor de  $T$  pode ser usado):

$$0,296 = a + 7,94 \times 10^{-4} \times 373 \Leftrightarrow a = -1,62 \times 10^{-4} \text{ V}$$

c)

A variação em 1mv Pode ser convertida em uma variação na temperatura dividindo-se pela constante  $b$

$$E_t = \frac{1 \times 10^{-3}}{7,94 \times 10^{-4}} = 1,26\text{K}$$

Essa variação de temperatura é uma ordem de grandeza maior que a almejada por Alceno, o que torna esse termômetro ruim para os propósitos dele.

d)

Para diminuir a incerteza do termômetro, pode-se buscar um valor maior para o coeficiente angular da reta. Pensando da equação de Nernst, esse coeficiente de pode ser calculado por  $-\frac{R \ln(Q)}{nF}$ .  $R$  e  $F$  são constantes, logo não podem ser alteradas.  $n$  apresenta seu valor mínimo, e portanto não pode ser alterada para se obter um coeficiente angular maior. O único fator possível que faz com que o coeficiente angular cresça é um acréscimo em  $Q$ , o que pode ser entendido como aumentar a diferença das concentrações nas duas cubetas.

e)

Parte-se das seguintes equações fundamentais:

$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{R \ln(Q)}{nF} \times T$$

$$-nF \Delta E = \Delta G$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Rearranjando as equações, encontramos:

$$\frac{\Delta G}{-nF} = \Delta E^o - \frac{R \ln(Q)}{nF} \times T \Leftrightarrow$$

$$\Delta G = -\Delta E^o nF + R \ln(Q) \times T = \Delta H - T \Delta S$$

Numericamente, Tem se que Alceno encontrou  $-\Delta E^o = -1,62 \times 10^{-4} V$  e  $-\frac{R \ln(Q)}{nF} = 7,94 \times 10^{-4} V/K$ .

Como é hipotetizado que a entalpia é constante com a temperatura, tem se que o termo independente de T é a variação da entalpia molar.

$$\Delta H = -\Delta E^o nF$$

Com mesma lógica, o termo dependente de T deve ser o fator de entropia, e deve ser calculado por:

$$\Delta S = R \ln(Q) = -\frac{R \ln(Q)}{nF} \times nF$$

Alceno determinou experimentalmente os valores de  $-\frac{R \ln(Q)}{nF}$  e  $-\Delta E^o$ . Sendo assim, pode substituir os valores de n e F e encontrar as variações de entalpia e entropia molares do processo.

f)

Substituindo n=1 e F=96484 C/mol na equação da entalpia

$$\Delta H = -1,62 \times 10^{-4} \times 96485 = -15,6 J/mol$$

O valor encontrado é muito abaixo do comum para uma reação química. Isso se dá pois na pilha de concentração o produto formado é o mesmo que o reagente, não afetando a entalpia do processo. Com essa lógica, a variação teórica para a entalpia do processo é nula.



g)

i)

A única variação entre as duas pilhas é o valor de  $n$ , que passa a valor 2 para o zinco, em contrapartida ao  $n=1$  para a prata. Como já foi apresentado anteriormente, a relação de Nernst é prevista por  $\Delta E = \Delta E^o - \frac{R \ln(Q)}{nF} \times T$ . Como se trata de duas pilhas de concentração,  $\Delta E^o$  é nulo para ambos, restando  $\Delta E = - \frac{R \ln(Q)}{nF} \times T$ . Portanto, a variação de  $n$  para 2 levaria a metade do coeficiente angular da reta, sem alteração no coeficiente linear, que idealmente seria nulo.

ii)

Por se tratar de duas pilhas de concentração, a variação da entalpia seria nula para ambas, como já discutido anteriormente.

iii)

Foi mostrado que a variação da entropia molar no processo é determinado por  $\Delta S = R \ln(Q)$ . Não há a dependência de  $n$  nesse termo, o que significa que a mudança no íon não levaria uma mudança na variação de entropia molar do processo.

# Antifluorita

a)

Há 4 átomos pretos na estrutura, completamente compreendidos na cela unitária.

Para os átomos cinzas, há 8 átomos em vértices, que apenas  $\frac{1}{8}$  é compreendido na cela unitária, 6 átomos no centro de faces, em que metade do átomo é compreendido na cela unitária, 12 átomos em arestas, em que  $\frac{1}{4}$  é compreendido na cela unitária, e 1 átomo central, completamente dentro da cela unitária. Sendo assim, a quantidade de átomos cinza por cela unitária é de  $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 \cdot 1 = 8$ .

Outra maneira de se chegar ao valor 8 para os átomos cinzas é perceber que a cela unitária pode ser separada em 8 cubos, em que os átomos cinza ocupam os 8 vértices. Dessa maneira, a quantidade de átomos cinza em cada um dos cubos é  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ , e por tanto, na cela unitária há  $8 \cdot \frac{1}{8} \cdot 8 = 8$ .

Pela imagem, percebe-se que um átomo preto é coordenado por 8 átomos cinza, enquanto o cinza é coordenado por 4 pretos.

b)

O volume da cela pode ser calculado elevando sua aresta ao cubo.

$$V_{K_2O} = (645 \cdot 10^{-12})^3 = 2,68 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

$$V_{K_2Se} = (769 \cdot 10^{-12})^3 = 4,55 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

c)

O Volume de uma esfera é dado por  $\frac{4}{3}\pi r^3$ . Sendo assim, os volumes ocupados por átomos nas duas estruturas é:

$$V_{K_2O} = 8 \cdot \frac{4}{3}\pi (152 \cdot 10^{-12})^3 + 4 \cdot \frac{4}{3}\pi (126 \cdot 10^{-12})^3 = 1,53 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

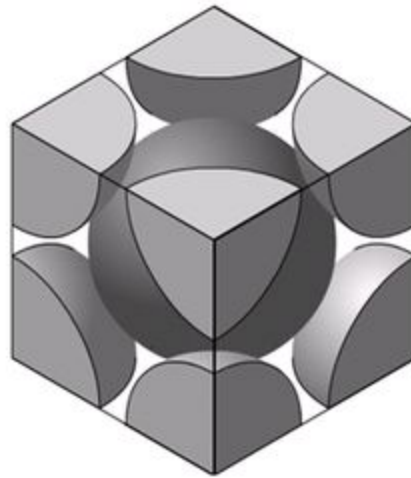
$$V_{K_2Se} = 8 \cdot \frac{4}{3}\pi (152 \cdot 10^{-12})^3 + 4 \cdot \frac{4}{3}\pi (184 \cdot 10^{-12})^3 = 2,22 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

d)

A razão entre o volume ocupado e o volume total é 0,56 para o  $K_2O$  e 0,49 para o  $K_2Se$ . Logo, a porcentagem de volume vazio nas duas estruturas é de  $(1-0,57)*100\% = 43\%$  para o  $K_2O$  e  $(1-0,49)*100\% = 51\%$  para o  $K_2Se$ .

e)

Para a análise, vamos usar uma fração da cela unitária composta por um cubo com os cátions nos vértices, e o ânion no centro, como na imagem a seguir.



Fração da cela unitária

Com essa imagem, percebe-se que o maior empacotamento se dá quando o ânion é pequeno o suficiente, de modo que cátions se tangenciam. Se isso não acontece, ocorre a expansão da estrutura cristalina, afastando os cátions, e gerando espaços vazios na estrutura.

No caso de tangência dos cátions, a aresta do cubo observado seria o dobro do raio do  $K^+$ , e por consequência, a aresta da cela unitária seria  $4 \times (152 \text{ pm}) = 608 \text{ pm}$ .

Tem-se que ambos os sólidos estudados na questão possuem aresta da cela unitária maior que 608 pm. Isso indica que ambos não estão na situação de máximo empacotamento. Acontece que o raio do  $Se^{2-}$  é maior que o raio do  $O^{2-}$ , o que indica que o  $Se^{2-}$  gera um afastamento maior entre os íons  $K^+$  na estrutura, assim gerando mais espaços vazios.

f)

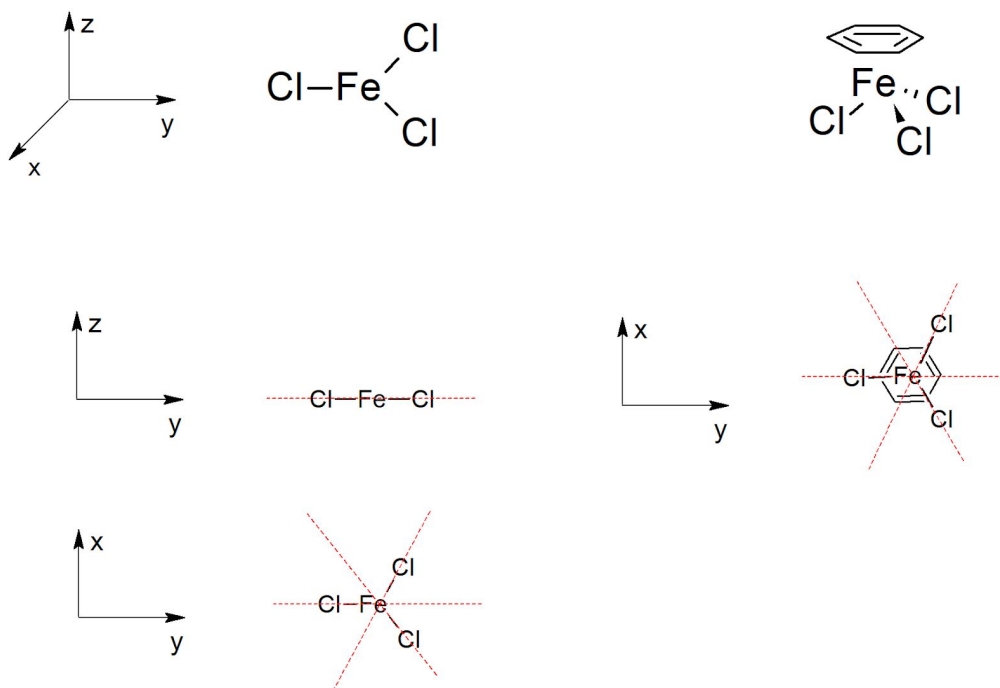
O volume de 1 mol de celas unitária  $K_2O$  é dado por  $2,68 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 1,61 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ . Uma cela unitária contém 4 espécies  $K_2O$ . A massa de 4 mol desse composto é  $377 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ , ou seja, a densidade teórica vale  $377 \cdot 10^{-3} / (1,61 \cdot 10^{-4}) = 2,34 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

De forma análoga, determina-se a densidade teórica do  $K_2Se$  como  $2,30 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

# Metamorfose

a)

As estruturas das espécies desconhecidas estão representadas abaixo:



b)

i)

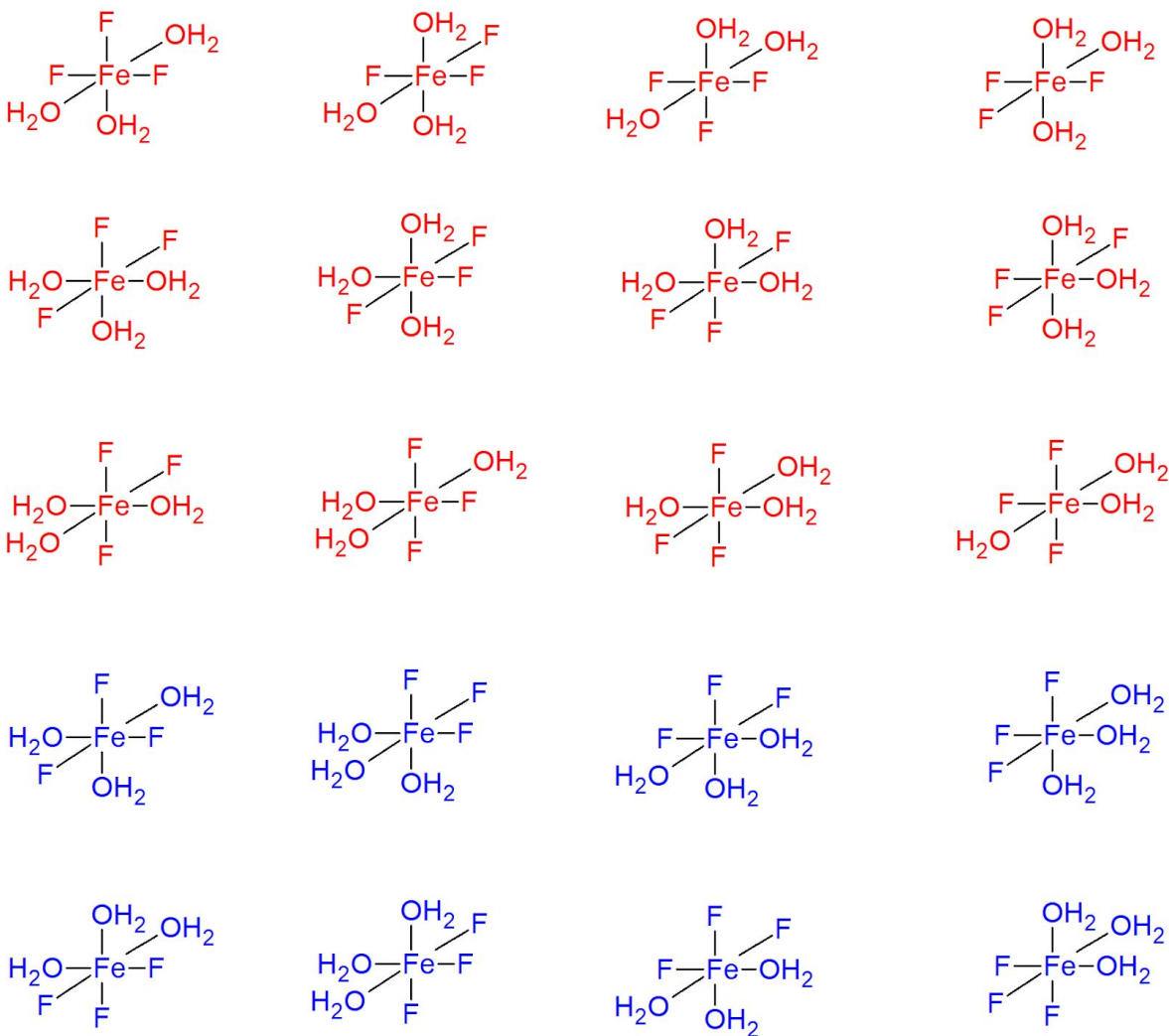
A fórmula presente no enunciado da questão a substituição das moléculas de água coordenadas ao metal pelo haleto ocorre em etapas, representadas por diferentes constantes de equilíbrio ( $K_N$ ). Observando a tabela apresentada no enunciado da questão para a substituição com cloreto são observados os valores de  $K_1$  e  $K_2$ , indicando, respectivamente, a formação das espécies  $[\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  e  $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ . Porém para o fluoreto, além dos valores de  $K_1$  e  $K_2$  também é observado uma terceira constante de equilíbrio ( $K_3$ ), portanto correspondendo a espécie **E**  $[\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

ii)

Considerando que  $[\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  possui geometria octaédrica o número de combinações de três átomos de  $\text{F}^-$  e três de  $\text{H}_2\text{O}$  nos vértices de um octaedro é de 20.

$$\frac{6!}{3!3!} = 20$$

As 20 possibilidades em questão estão representadas abaixo. No entanto através de uma observação detalhada pode ser percebido que existem apenas duas estruturas distintas, todas as outras são obtidas por rotações a partir das duas distintas.



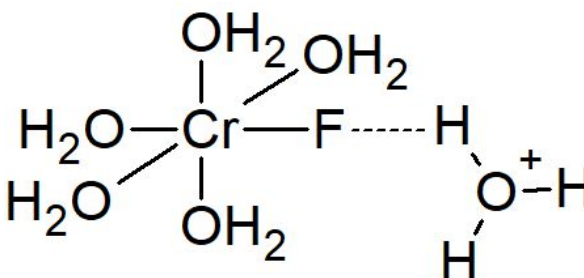
Todas as estruturas em vermelho correspondem às rotações de uma única estrutura, enquanto as em azul correspondem às rotações da outra estrutura distinta. Ambas as estruturas distintas estão representadas abaixo:



Portanto a espécie **E** apresenta apenas dois isômeros geométricos.

iii)

Se representamos a estrutura de Lewis para o composto, percebe-se que apesar de coordenado o fluoreto possui pares isolados. Nas condições ácidas descritas no enunciado poderá ocorrer a protonação do fluoreto coordenado.



Essa coordenação afeta a capacidade de doação eletrônica do átomo de flúor para o centro metálico, portanto enfraquecendo a ligação **Cr-F** presente no complexo. Conseqüentemente este efeito leva a uma maior taxa de dissociação do fluoreto ligado ao complexo, acelerando a reação de substituição pela água, como observado experimentalmente.

c)

O efeito de inversão observado pelos dados experimentais é complexo e existem diversas possíveis racionalizações. As racionalizações seriam consideradas como corretas caso os fenômenos fossem condizentes com o sistema químico descrito no exercício.

Uma das racionalizações possíveis para a inversão pode ser feita através da consideração que existem dois fenômenos atuando em diferentes condições. No caso de metais com alta razão carga/raio, como por exemplo o  $\text{Fe}^{3+}$ , interações iônicas estariam em atuação. Enquanto no caso do  $\text{Hg}^{2+}$ , cuja razão carga/raio é bem inferior em comparação a do  $\text{Fe}^{3+}$ , fenômenos orbitais seriam predominantes.

Metal	Raio Iônico (pm)
Fe <sup>3+</sup>	69
Hg <sup>2+</sup>	116

Levando em consideração interações eletrostáticas, seria esperado que a constante de associação fosse inversamente proporcional ao raio dos ânions, pois a força eletrostática entre dois íons é inversamente proporcional ao quadrado da distância internuclear. Assim na sequência F, Cl, Br ocorre o aumento do raio do ânion e portanto um aumento da distância internuclear, logo reduzindo a interação eletrostática com o metal e reduzindo a constante de associação observada.

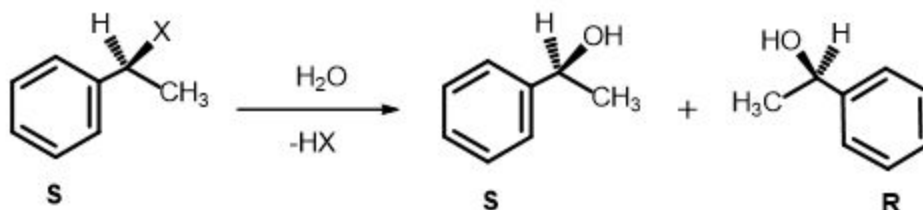
Já no caso do Hg<sup>2+</sup>, caso efeitos orbitales sejam predominantes, seria esperado que conforme o raio dos ânions aumentem, uma maior sobreposição orbitalar com o centro metálico de Hg<sup>2+</sup> seja possível, assim aumentando a força de interação e consequentemente aumentando o valor da constante de associação observada.



# Reações de Substituição Nucleofílica e Eliminação

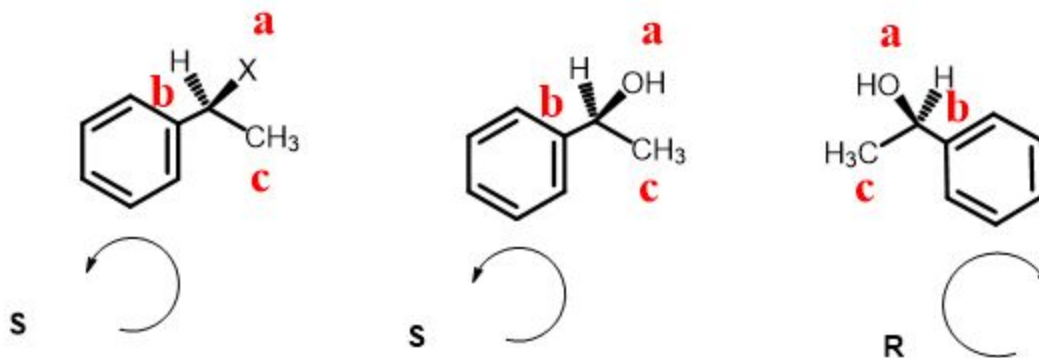
a)

Considerando X como Cl ou Br, as seguintes configurações são encontradas para os centros quirais.



Para designar a configuração R ou S:

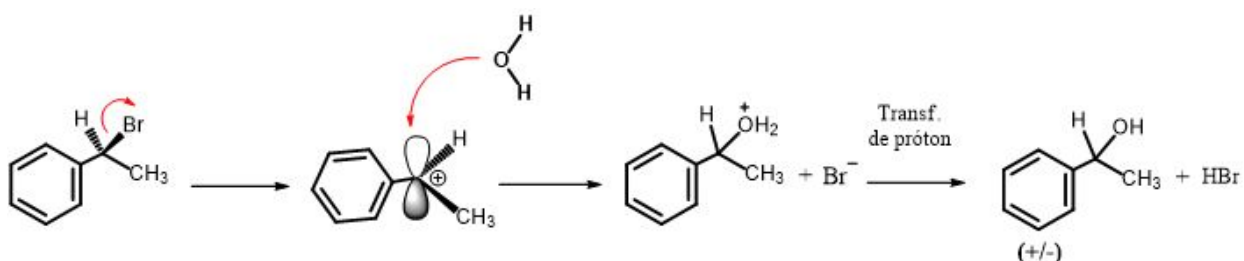
1. Ordenar os substituintes segundo uma ordem de prioridade;
  - 1.1. Verificar o número atômico de cada átomo ligado ao centro estereogênico; quanto maior o número atômico, maior a prioridade;
  - 1.2. Se dois (ou mais) substituintes ligados diretamente ao centro estereogênico têm o mesmo número atômico, percorremos as cadeias até encontrar o primeiro ponto de diferença;
2. Posicionar a molécula de modo que o substituinte de menor prioridade seja colocado para dentro do plano;
3. Ler os grupos em ordem decrescente de prioridade.



A ordem de prioridade é  $a > b > c$ . Quando a leitura é realizada no sentido anti-horário o centro estereogênico possui configuração S. Ainda, se a leitura é feita no sentido horário a configuração do carbono estereogênico é R, como apresentado acima.

b)

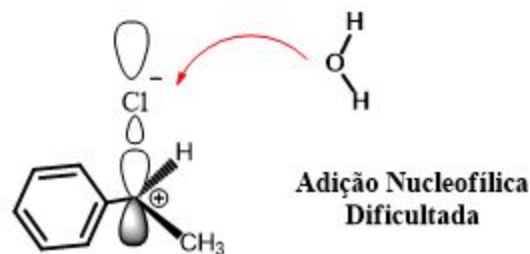
$SN_1$ , pois a reação produz uma mistura racêmica, com 50% de cada um dos enantiômeros. Durante a reação de substituição unimolecular ocorre a formação de um carbocátion planar que pode receber o ataque nucleofílico pela face de cima ou face de baixo resultando em quantidades equimolares dos enantiômeros R e S.



Além disso, vale ressaltar algumas características da reação que favorecem substituição unimolecular: (i) formação de carbocátion fenílico (estabilizado pela hiperconjugação com anel aromático), (ii) bom grupo de partida, (iii) nucleófilo fraco e (iv) solvente polar prótico, capaz de estabilizar o carbocátion formado.

c)

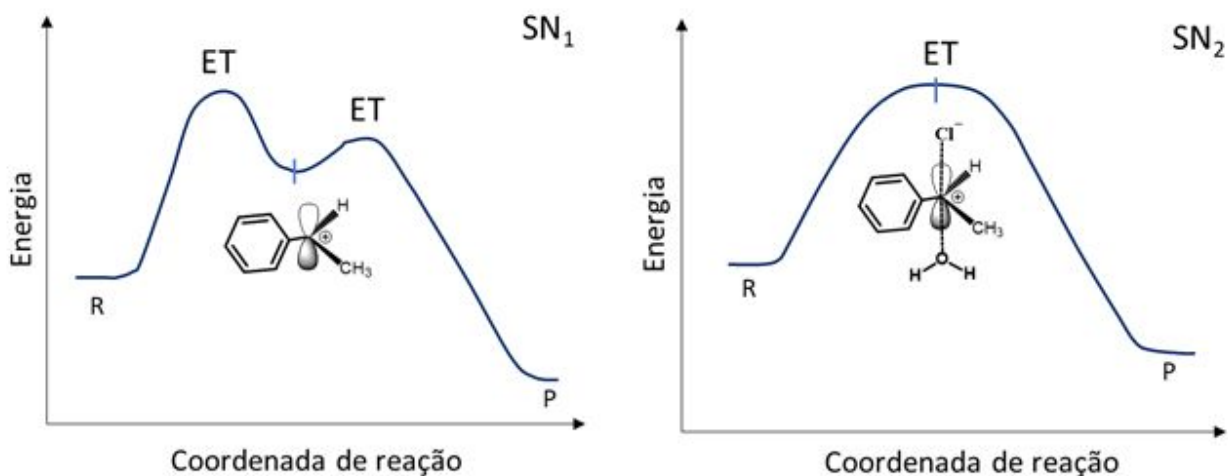
Não, considerando que a reação também ocorreu via  $SN_1$ , seria esperado a formação de uma mistura racêmica. Entretanto, observa-se a formação preferencial do produto com inversão do centro estereogênico do reagente. Esta observação experimental é decorrente do fato de que o substituinte Cloro não é um grupo de partida tão bom quanto o Bromo. Após a labilização do Cloro, ocorre a formação de um par iônico, de modo que o íon cloreto bloqueia parcialmente a adição nucleofílica em uma das faces do carbocátion, favorecendo portanto, a formação de um dos enantiômeros.



d)

Caso estejamos interessados no enantiômero R é possível buscar favorecer a reação pela via  $S_N2$ . Através da utilização (i) de um solvente aprótico, como dimetil-sulfóxido (DMSO) e (ii) utilização de um nucleófilo melhor, hidróxido ( $\text{OH}^-$ ).

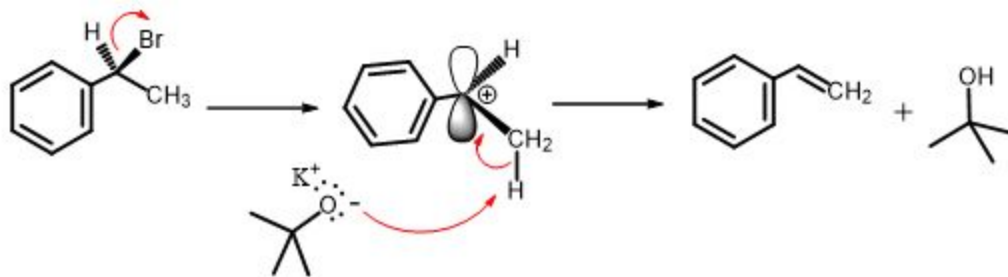
e)



No esquema acima, R corresponde aos reagentes, P aos produtos e ET ao estado de transição.

f)

Nesse caso a reação ocorrerá via eliminação, porque o íon terc-butóxido é relativamente volumoso. Assim, seu impedido estérico dificultará a adição nucleofílica, possibilitando a eliminação unimolecular a partir da formação do carbocátion fenílico com a sucessiva abstração de um próton adjacente.



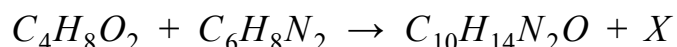
Além disso, vale ressaltar que o produto formado é favorecido termodinamicamente pois formará uma ligação pi que estará em conjugação com sistema aromático do anel.

# Açúcares

a)

Durante a reação do composto **I** com a fenilhidrazina ocorre uma reação onde inicialmente o aldeído é atacado pela fenilhidrazina. Portanto para ocorrer a formação da hidrazona **II** é necessário a sucessiva protonação do oxigênio do intermediário tetraédrico formado e sua posterior eliminação na forma de H<sub>2</sub>O.

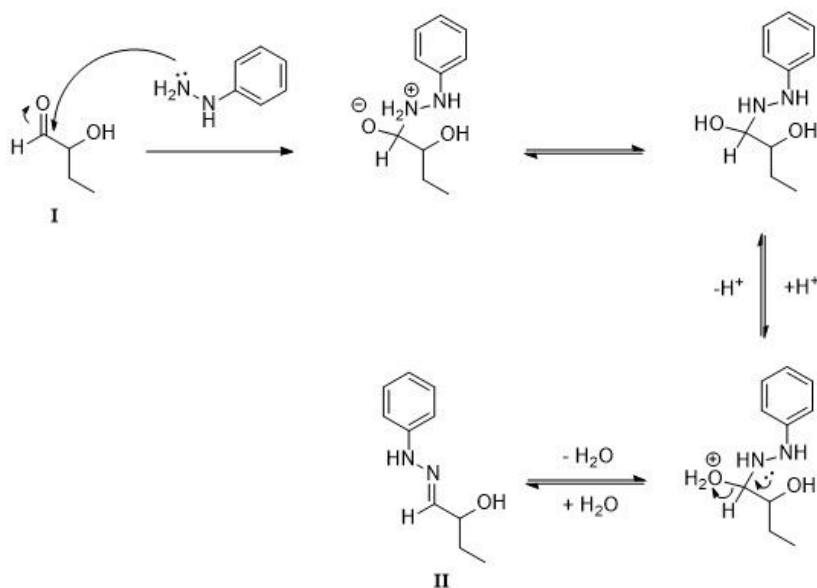
De forma análoga, podemos representar a equação química da reação ocorrida, como mostrado abaixo.



Assim por conservação de massa é possível concluir que a espécie química **X** formada na reação porém não representada, é o H<sub>2</sub>O.

b)

O mecanismo detalhado para a reação de **I** para **II** está representado abaixo:

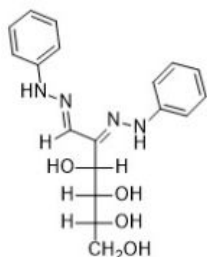


c)

A estrutura **A** de fórmula molecular C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> corresponde a um açúcar, especificamente a glicose como pode ser observado pela configuração de seus centros estereogênicos. Similarmente podemos esperar por sua fórmula molecular que o composto **B** também corresponda a um açúcar. Ainda não podemos inferir nada sobre a configuração dos centros estereogênicos de **B**. No entanto as reações com a

fenilhidrazina e com a amálgama de sódio mercúrio podem auxiliar na identificação da estrutura de B.

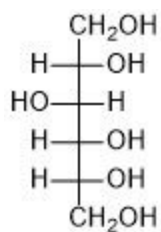
A partir do composto A, espera-se que após sua reação com excesso de fenilhidrazina em refluxo leve ao composto E, assim como representado pela molécula análogo no exemplo.



Sabendo que ambos **A** e **B** levam a formação do mesmo produto **E**, com estrutura representada acima, é possível inferir que os carbonos **C3**, **C4** e **C5** apresentam a mesma configuração. Porém apenas com essa observação da formação do mesmo produto **E**, ainda não é possível concluir sobre a configuração de **C2**.

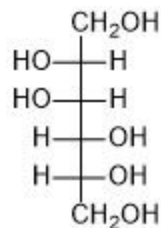
d)

Como informado no enunciado a amálgama de sódio e mercúrio atua como um forte redutor. Assim como já explorado na 1ª fase do TVQ 2018, esse tipo de redutor permite a redução de aldeídos para álcoois. Portanto o produto **G** correspondente a redução de **A** está representado abaixo:

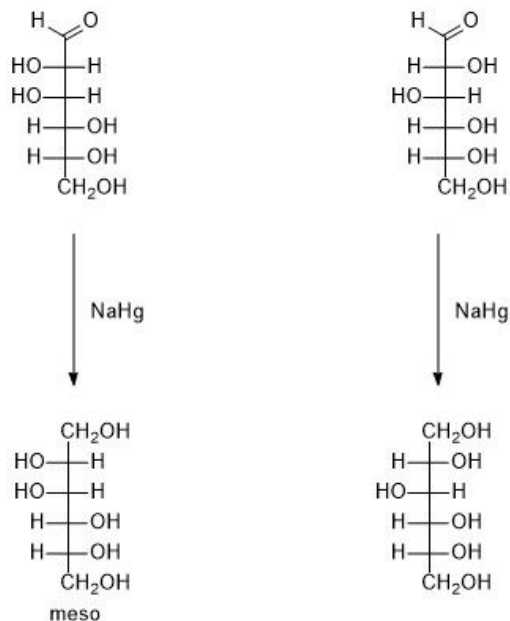


e)

Pelo item c) concluímos que o composto **B** corresponde a um epímero **C2** da glicose. Portanto nas condições redutivas ocorrerá assim como no item d) a redução do aldeído. No entanto o produto **F** não apresenta rotação da luz polarizada, indicando que o mesmo se trata de um composto meso. Indicando que o composto **F** corresponde a estrutura abaixo:



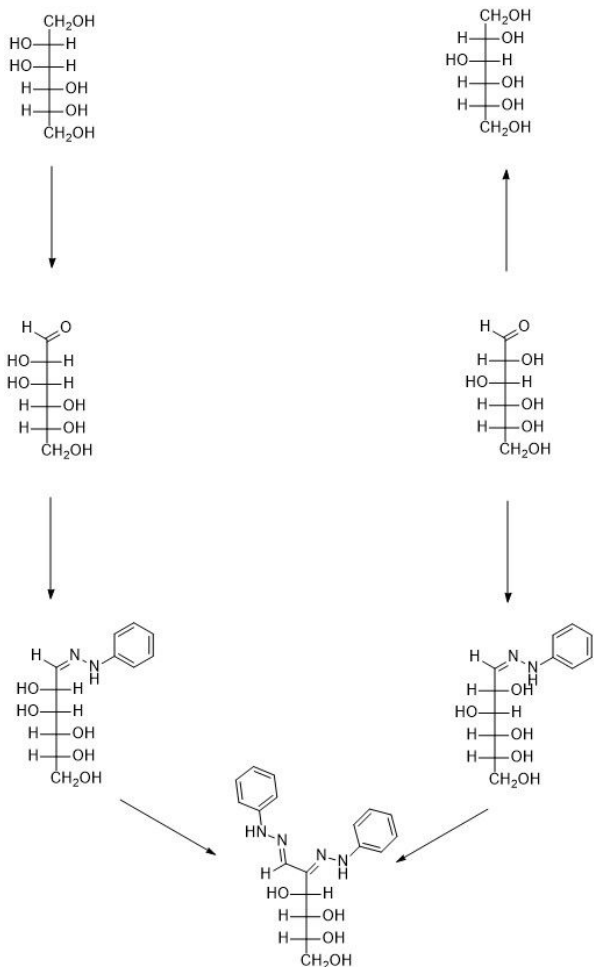
Com tais considerações, observa-se as seguintes reações:



Como podemos ver na figura acima, a partir das respostas dos itens anteriores existiam duas possibilidades para a configuração do centro estereogênico **C2** no composto **B**, sendo uma delas equivalente à estrutura **A**. Porém apenas uma delas leva à formação do produto **F** meso, assim também indicando que **B** se trata da manose.

f)

A partir das respostas dos itens anteriores podemos identificar as seguintes estruturas para os compostos **A**, **B**, **C**, **D** e **E**



Note que não era necessário a resposta dos itens **d)** e **e)** para a determinação das demais estruturas. Observando que as estruturas **C** e **D** apresentaram valores de ponto de fusão distintos, podemos chegar a conclusão que **A** e **B** são compostos distintos. Sabendo que entre **A** e **B** os carbonos **C3**, **C4** e **C5** possuem a mesma configuração e que **A** e **B** são distintos, então nos resta a única possibilidade que **A** e **B** são epímeros **C2** entre si.

No entanto o item anterior permite confirmar que a estrutura **B** realmente corresponde a manose devido a sua redução levar ao produto meso, resultado que não seria possível caso as estruturas de **A** e **B** fossem iguais.



# Assistindo a Dra. Amina: o cromatógrafo

a)

O primeiro grupo de sinais faz referência ao solvente n-hexano e possíveis impurezas no solvente.

b)

2.746 - heptano, 3.437 - octano, 4.389 - nonano, 5.433 - decano

Nota 1: Quaisquer sinais antes de 2.746 fazem referência ao solvente e impurezas.

Nota 2: a cromatografia gasosa difere dos outros tipos de cromatografia porque a ordem de eluição está relacionada ao ponto de ebulição dos analitos, e não à afinidade com a fase móvel ou a fase estacionária.

c)

O cromatograma 2 é referente a 80°C e o cromatograma 3 é referente a 100°C. Justificativa: o cromatograma que tem os picos mais retardados, ou seja, no qual o tempo de retenção dos eluentes é maior, é aquele em que a temperatura é menor. Isso acontece porque o coeficiente de difusão dos gases tende a ser maior quanto maior a temperatura.

d)

Heptano: 0,24. Octano: 0,55. Nonano: 0,98. Decano: 1,46.  $1 < k < 5$ . Heptano, e octano são inadequados, nonano e decano são adequados. A temperatura afeta o tempo de retenção de todos os picos, o que diretamente afeta  $k$ , pela definição de  $k$ . Ainda pela definição,  $k = (t_r - t_m)/t_m = (t_r/t_m) - 1$ , considerando que o tempo morto não apresenta grandes variações,  $k$  diminui com a temperatura, pois  $t_r$  é menor conforme a temperatura aumenta.

e)

Como alfa é uma razão entre duas distâncias no cromatograma, alfa expressa quanto os picos estão distantes no gráfico. Quanto mais distantes estão os picos, mais seletiva a coluna é, porque permite maior diferenciação entre os picos.

f)

De acordo com a definição de eficiência da coluna, quanto maior a base do pico, menos eficiente é a coluna, o que nos leva a concluir que uma coluna separa eficientemente quanto mais estreitos são os picos que esta produz. Por isso, o pico desejável é definido, porém fino.

g)

Solvente, 3-pentanol (116,2°C) 1-pentanol (138°C) 1-hexanol (156°C) 1-octanol (188°C).

Esperado da questão:

1) Picos na ordem: Solvente, 3-pentanol (116,2°C) 1-pentanol (138°C) 1-hexanol (156°C) 1-octanol (188°C)

2) Picos separados com seletividade razoável (nem pequena, nem grande)

3) Base o mais estreita possível.

4) Grupo de sinais do solvente deve estar na ordem e tamanho corretos em relação aos outros

# Infravermelho

a)

Tem-se que a energia de um fóton da radiação é dada por

$$E = h\nu \quad (1)$$

em que  $E$  é a energia do fóton,  $h$  é a constante de Plank ( $6,626 \times 10^{-34}$  j/s) e  $\nu$  é a frequência da onda eletromagnética. Como a onda eletromagnética se move à velocidade da luz (aqui representada por  $c$ ), conseguimos calcular o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação por

$$c = \nu\lambda \quad (2)$$

Isolando  $\nu$  na equação (2), e substituindo na equação 1, chega-se em

$$E = hc/\lambda \quad (3)$$

mas como  $1/\lambda$  é o número de onda, aqui representado por  $\bar{\nu}$ , a equação se torna:

$$E = hc\bar{\nu} \quad (4)$$

na equação (4), como  $h$  e  $c$  são constantes, infere-se que a energia  $E$  e o número de onda  $\bar{\nu}$  são proporcionais, como queria-se demonstrar.

b)

Por esse modelo, as diferentes ligações químicas possuem apenas dois fatores diferentes,  $k$  e  $u$ . Será estudado o efeito de cada um desses fatores na frequência de vibração.

Primeiramente, observando a equação da frequência do oscilador, percebe-se que um acréscimo em  $k$  leva a um acréscimo na frequência vibracional. Isso indica que uma maior energia de ligação (que no modelo está relacionado a um maior valor de  $k$ ) levaria a absorção de radiação com uma maior frequência.

Isso é confirmado pela figura 4, ao se analisar os estiramentos das ligações entre o carbono e o oxigênio. O estiramento referente à dupla ligação, que é mais energética quando comparado a simples ligação, absorve radiação com um número de onda maior do que a radiação absorvida pela ligação simples. Isso indica que a

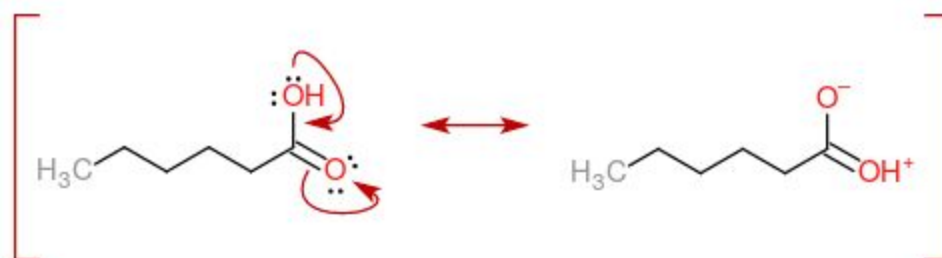
frequência de ressonância da ligação C=O é maior que a frequência de ressonância da ligação C-O, como previsto pelo modelo.

Analisando a influência de  $\mu$  na equação, nota-se que o acréscimo na massa reduzida provoca uma redução na frequência de vibração da ligação. Ou seja, uma alta massa dos átomos em uma ligação química promove a absorção de uma radiação eletromagnética menos energética.

A figura 4 confirma essa previsão do modelo, ao se analisar a simples ligação entre o oxigênio e o carbono e a simples ligação entre o oxigênio e o hidrogênio. Apesar de uma diferença entre as energias das duas ligações, a principal diferença entre elas é a massa de seus constituintes, muito maior para a ligação com o carbono. Esse acréscimo na massa está associado à absorção de radiação eletromagnética menos energética, em relação à absorção referente à ligação com o hidrogênio. Isso é notado na figura 4, em que a absorção do estiramento C-O ocorre em uma região menos energética que a absorção do estiramento O-H.

c)

Algumas justificativas são possíveis, como o efeito indutivo ou a hibridização do carbono. Entretanto, o efeito mais impactante para a absorção mais energética do ácido hexanóico, em comparação a álcoois, é o fato do ácido hexanóico apresentar ressonância. A estrutura do ácido hexanóico como representado na figura 4 é apenas uma das formas canônicas desse composto. Além dessa estrutura, existe a contribuição de outra forma canônica. Essas duas formas estão representadas a seguir:



Essa ressonância faz com que a ligação C-O (quando analisada a forma canônica da figura 4) tenha, na verdade, uma energia maior do que a ligação C-O de um álcool, devido a contribuição da forma canônica omitida, em que a ligação entre esse carbono e oxigênio é uma ligação dupla.

Como essa ligação é mais energética que a ligação C-O no álcool, prevê-se que o  $k$  é maior para a ligação no ácido, e espera-se que a frequência de absorção da

ligação C-O do ácido seja maior que a frequência de absorção da ligação C-O no álcool.

d)

O vidro é composto de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Ele possui ligações químicas covalentes com atividade no infravermelho, sendo as principais, o estiramento dos grupos Si-O e o estiramento da ligação O-H, proveniente de grupos hidroxila na borda do material. Essas absorções acabam por poluir o espectro, inviabilizando a utilização desse material na análise.

e)

Realizar a reflexão várias vezes faz com que uma mesma concentração do analito absorva mais da luz irradiada, já que cada reflexão adicional promove a absorção de mais radiação. Sendo assim, para uma maior quantidade de reflexões, a mesma quantidade de analito terá um sinal analítico (no caso, uma absorbância) mais intenso, ou seja, o processo terá uma sensibilidade maior.

f)

A reflexão atenuada é um fenômeno que ocorre na superfície da amostra. Sendo assim, uma vez que o cristal do ATR seja totalmente recoberto, a adição de mais analito não fará diferença na análise, já que a radiação não irá interagir com essa quantidade adicional de analito. Sendo assim, não é preciso se preocupar com a quantidade de amostra utilizada, desde que o cristal do ATR seja completamente coberto.