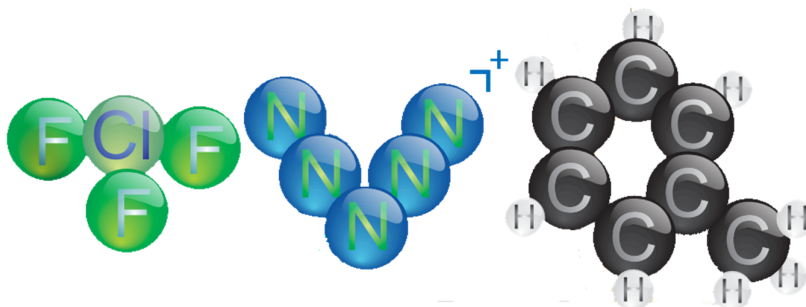


6º Torneio Virtual de Química



2014

3ª fase

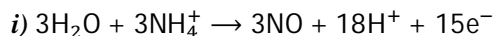
Gabarito

	Resposta correta
Problema 1	Letra C
Problema 2	Letra B
Problema 3	Letra C
Problema 4	Letra C
Problema 5	Letra C
Problema 6	Letra A
Problema 7	Letra D
Problema 8	Letra D

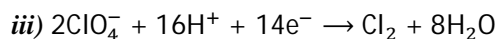
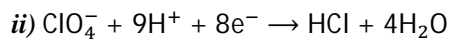
Problema 1.

O balanceamento será feito pelo *método do íon-elétron*:

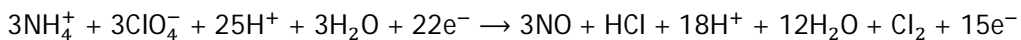
Inicialmente, a semirreação de *oxidação* do íon amônio:



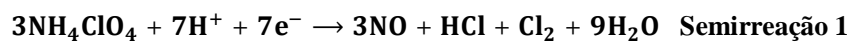
Depois as duas semirreações de *redução* do íon clorato:



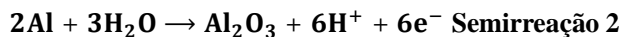
Somando as equações *i*, *ii* e *iii*, tem-se:



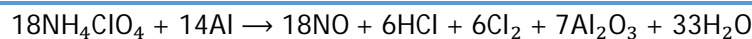
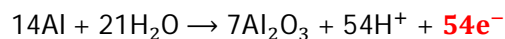
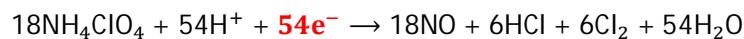
Simplificando:



Já a semirreação de oxidação do alumínio metálico é:



Por fim, multiplica-se a semirreação 1 por um fator 6 e a semirreação 2 por um fator 7:



A soma dos coeficientes é, portanto:

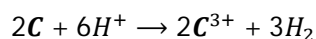
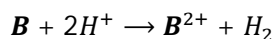
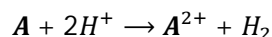
$$18 + 14 + 18 + 6 + 6 + 7 + 33 = \mathbf{102}$$

Problema 2.

Inicialmente, determina-se a quantidade de matéria de gás hidrogênio produzido na dissolução da liga:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1\text{atm}) \cdot 6720\text{ cm}^3}{(0,082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot 273\text{ K}} \cdot \left(\frac{1\text{L}}{10^3\text{ cm}^3}\right) = 0,3\text{ mol}$$

As reações de dissolução dos 3 metais **A**, **B** e **C** em meio ácido são:



Dessa forma, pela estequiometria, sabe-se que:

$$n_{\text{H}_2} = n_{\mathbf{A}} + n_{\mathbf{B}} + 1,5n_{\mathbf{C}} = 0,3\text{ mol}$$

Uma vez que a razão entre as quantidade de matéria é conhecida:

$$\frac{n_{\mathbf{A}}}{4} = \frac{n_{\mathbf{B}}}{2} = \frac{n_{\mathbf{C}}}{1}$$

Tem-se que:

$$4n_{\mathbf{C}} + 2n_{\mathbf{C}} + 1,5n_{\mathbf{C}} = 0,3\text{ mol}$$

$$n_{\mathbf{C}} = 0,04\text{ mol}; n_{\mathbf{B}} = 0,08\text{ mol}; n_{\mathbf{A}} = 0,16\text{ mol}$$

Também se sabe que $m_{\mathbf{A}} + m_{\mathbf{B}} + m_{\mathbf{C}} = 9,00\text{ g}$

Dessa relação, deriva-se que:

$$n_{\mathbf{A}}M_{\mathbf{A}} + n_{\mathbf{B}}M_{\mathbf{B}} + n_{\mathbf{C}}M_{\mathbf{C}} = 9,00\text{ g}$$

Sabe-se a razão entre as massas molares:

$$\frac{M_{\mathbf{A}}}{3} = \frac{M_{\mathbf{B}}}{5} = \frac{M_{\mathbf{C}}}{6}$$

Logo,

$$n_{\mathbf{A}} \cdot \left(\frac{3M_{\mathbf{C}}}{6}\right) + n_{\mathbf{B}} \cdot \left(\frac{5M_{\mathbf{C}}}{6}\right) + n_{\mathbf{C}}M_{\mathbf{C}} = 9,00\text{ g}$$

Agora substituindo os valores de quantidade de matéria previamente obtidos:

$$0,08M_{\mathbf{C}} + 0,067M_{\mathbf{C}} + 0,04M_{\mathbf{C}} = 9,00\text{ g/mol}$$

$$M_C = 48,2 \text{ g/mol}; M_A = 24,1 \text{ g/mol}; M_B = 40,1 \text{ g/mol}$$

Uma vez que a questão fala em valores *aproximados* de massas molares, deve-se procurar pelos metais cujas massas molares mais se aproximem dos valores obtidos. Nesse caso, os metais **A**, **B** e **C** são, respectivamente **Mg**, **Ca** e **Ti**.

Como é de conhecimento das propriedades periódicas, o raio atômico *crece*, na tabela periódica, da *direita para a esquerda* nos períodos, e *de cima para baixo* nos grupos. O magnésio, por estar no 3º período, deve possuir o menor raio atômico, frente ao cálcio e o titânio, os quais estão no 4º período. Entre esses dois, o cálcio se encontra mais à esquerda do que o titânio, o que leva à conclusão de que o cálcio possui o maior raio dentre os 3 metais. O raciocínio é corroborado pelos dados experimentais:*

$$r_{Ca} = 194 \text{ pm}; r_{Ti} = 176 \text{ pm}; r_{Mg} = 145 \text{ pm}$$

*Referência: Slater, J. C., *Atomic Radii in Crystals*, *Journal of Chemical Physics*, 41, **1964**, (10): 3199–3205

Dessa forma, a resposta correta que explicita a sequência decrescente de raios atômicos é:

$$Ca > Ti > Mg \text{ ou } B > C > A$$

Problema 3.

i) Item **falso**: A contagem de átomos no interior da célula unitária revela que há

$$\left(8 \times \frac{1}{8} + 1\right) \text{ átomos de manganês: } 2 \text{ átomos de manganês}$$

$$\left(4 \times \frac{1}{2} + 2\right) \text{ átomos de manganês: } 4 \text{ átomos de oxigênio}$$

Dessa forma, a fórmula do composto é MnO_2 , óxido de manganês (IV). O volume da célula unitária pode ser calculado a partir dos valores de a e c :

$$\text{Volume da célula unitária: } a^2 \times c = (4,40 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \times (2,88 \cdot 10^{-10} \text{ m}) = 5,58 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

E a densidade é:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{86,9368 \text{ g mol}^{-1}}{5,58 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3} \cdot \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \cdot \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3}\right) = 2,59 \text{ g cm}^{-3}$$

ii) Item **verdadeiro**:

De acordo com as *regras de Fajans* (formuladas pelo físico-químico polonês Kazimierz Fajans na década de 1920), para uma série de compostos iônicos com o mesmo ânion, quanto menor o tamanho do cátion ou maior for sua carga, maior o efeito indutivo de polarização que ele exerce sobre o ânion e maior o caráter covalente da ligação.

Enquanto em um composto hipotético puramente iônico, para que o composto mudasse de fase, apenas ligações iônicas seriam quebradas. Já em um composto com caráter covalente, ligações intermoleculares como dipolo-dipolo ou dipolo-induzido, **as quais são mais fracas** que a ligação iônica, são quebradas em vez das ligações iônicas. Dessa forma, **quanto maior o caráter covalente de um composto iônico, mais baixos são seus pontos de fusão e ebulição**.

Uma vez que o cátion B^{3+} (15 pm) é menor do que o Al^{3+} (68 pm), o primeiro exerce um efeito indutivo maior, o que leva a um maior caráter covalente e, por consequência, um menor ponto de fusão.

iii) Item **falso**: A sequência correta de pontos de fusão dos compostos é disposta abaixo:

	Ag_2O	<	B_2O_3	<	BaO	<	CaO	<	MgO
Ponto de fusão	280°C		450°C		1923°C		2613°C		2852°C

O cátion Ag^+ , devido à fraca blindagem exercida pelos orbitais d ocupados, possui um poder polarizante considerável, o que faz com que o óxido de prata (I) apresente um caráter covalente considerável, o que faz dele o composto com menor ponto de fusão da lista.

Em seguida, o B_2O_3 , o qual, como já foi evidenciado, no item *ii*, possui um notório caráter covalente.

Em seguida, os óxidos de metais alcalino-terrosos, elementos que, por estarem mais à esquerda na tabela periódica, possuem os maiores raios iônicos e, portanto, o menor caráter covalente da lista. Assim, deve-se avaliar o ponto de fusão deles como óxidos iônicos. A energia potencial elétrica envolvida na formação da ligação iônica é dada por:

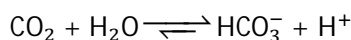
$$U = \frac{Kq_I q_{II}}{d} = \frac{Kq_I q_{II}}{r_{\text{cátion}} + r_{\text{ânion}}}$$

Quanto maior a energia potencial elétrica, maior a força de atração entre os íons e maior é a temperatura de fusão do composto. Uma vez que a **sequência decrescente de raios catiônicos** se dá no sentido: $\text{Ba}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$, a **sequência crescente de pontos de fusão** desses compostos se dá nessa ordem.

iv) Item **verdadeiro**: Como se vê, o grafite, que é um sólido covalente formado por ligações covalentes entre átomos de carbono, possui uma temperatura de vaporização superior à do óxido de ferro (II), o qual é um composto iônico, o que se deve justamente à formação de fortes ligações covalentes entre os átomos de carbono ($\Delta_{\text{vap}}H = 715 \text{ kJ/mol}$). A ligação covalente e a ligação iônica possuem energias que são da mesma ordem de grandeza, os quais são valores da ordem de **centenas de quilojoules por mol**.

Problema 4.

Deve-se perceber, pelo ciclo catalítico fornecido, que a reação promovida pela anidrase carbônica é:

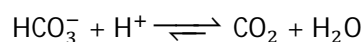


i) Item **falso**: a redução do pH, ou seja, a elevação da concentração de íons H_3O^+ inibe o deslocamento de equilíbrio para a direita, o que acaba por reduzir a velocidade da reação.

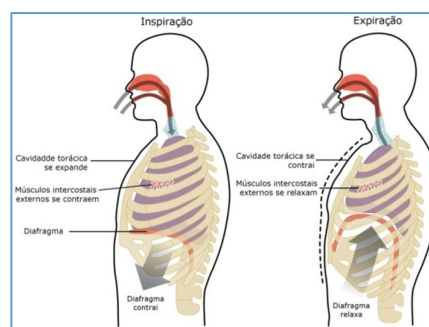
ii) Item **verdadeiro**: Uma das etapas da catálise envolve a desprotonação de uma molécula de água que se encontra coordenada ao íon Zn^{II} . Tal reação é promovida pelo efeito indutivo retirador que o íon metálico exerce sobre a ligação O-H, o que reduz a força da ligação e facilita a sua quebra.

iii) Item **falso**: Apesar de estarem no mesmo grupo, o zinco possui um comportamento biológico bem distinto dos outros dois metais de seu grupo. Enquanto que o zinco é um micronutriente essencial na dieta de seres humanos, cádmio e mercúrio são elementos extremamente tóxicos, não sendo, portanto, adequados para ingestão como “uma alternativa” ao elemento químico zinco!

iv) Item **verdadeiro**: A reação reversa da promovida pela anidrase carbônica é a formação de CO_2 a partir do íon bicarbonato:

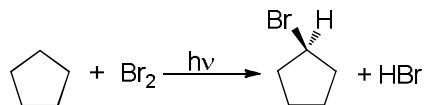


O ar inspirado pelo ser humano contém normalmente, apenas 0,04% de CO_2 , uma vez que o ar atmosférico contém majoritariamente os gases N_2 e O_2 (78,1 % e 20,9%, respectivamente). Já o ar expirado contém uma porcentagem bem mais elevada de CO_2 : 3,5%. Isso se deve justamente à ocorrência da conversão de íons bicarbonato em CO_2 , o qual sai da corrente sanguínea para os pulmões justamente entre os movimentos de inspiração e expiração.

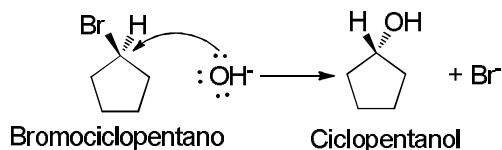


Problema 5.

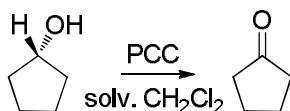
A reação *i* consiste numa bromação radicalar com bromo molecular com incidência de radiação luminosa. A reação global que ocorre é:



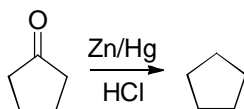
A reação *ii* consiste numa **substituição nucleofílica bimolecular** com o íon hidróxido em solução de etanol, sendo o íon brometo o grupo de saída:



A reação *iii* é uma oxidação de um álcool secundário a uma cetona, a qual pode ser realizada com agentes oxidantes como o dicromato de potássio, clorocromato de piridínio (PCC da sigla inglesa) ou KMnO_4 . O solvente empregado deve ser um resistente a ser oxidado, como o diclorometano, o qual foi utilizado nas condições reacionais.



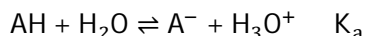
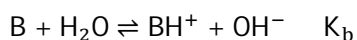
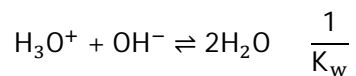
A reação *iv* é a redução de uma cetona a um hidrocarboneto, o que pode ser realizado pela reação denominada redução de Clemmensen, a qual, com a utilização de uma amálgama de zinco e uma solução acidificada com HCl , a cetona é reduzida a um hidrocarboneto.



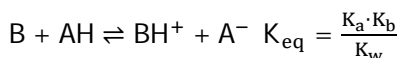
A resposta correta, portanto, é a letra C.

Problema 6.

i) A expressão do equilíbrio considerado pode ser encontrada por meio de 3 expressões: a expressão da autoprotólise da água, a expressão referente à protonação da base **B** e a referente à desprotonação do ácido **AH**.

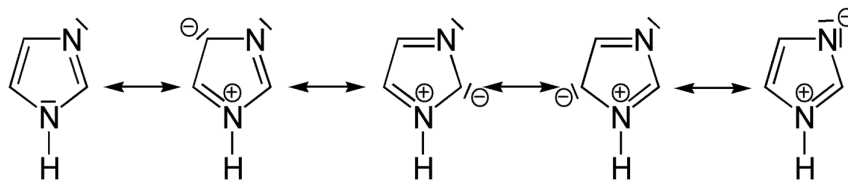


Somando as expressões, obtém-se:



Item **i** falso, portanto.

ii) Falso, o nitrogênio 2 é o mais básico, uma vez que o par de elétrons do nitrogênio 1 encontra-se comprometido e menos disponível para realizar a protonação devido ao efeito de ressonância:



iii) **Verdadeiro**, o hidrogênio da função orgânica ácido carboxílico é mais ácido do que o hidrogênio da função orgânica fenol.

iv) A fim de se avaliar qual o ácido mais forte, utilize o raciocínio: **Quanto menos básica for a base A⁻, maior a acidez do ácido conjugado AH.**

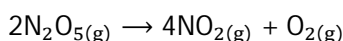
Item **falso**: o grupo metóxi é um **grupo ativador** do anel aromático, doando densidade eletrônica por efeito mesomérico, enquanto o bromo é um **grupo desativador** do anel aromático, removendo densidade eletrônica por efeito indutivo. Dessa forma, a base conjugada com o grupo metóxi possui uma densidade eletrônica maior sobre o carboxilato, o que implica uma **maior** basicidade para essa espécie com relação à análoga com o átomo de bromo. Com isso, o ácido 4-metóxisalicílico é **menos** ácido do que o 4-bromosalicílico, ou seja, possui menor valor de K_a . Uma vez que K_{eq} é diretamente proporcional a K_a , quanto menor K_a , menor o valor de K_{eq} .

v) Item **verdadeiro**: O grupo nitro é um grupo **fortemente retirador** de densidade eletrônica do anel aromático, enquanto é um grupamento metila é um grupo **doador** de densidade eletrônica para o anel. Dessa forma, a densidade eletrônica sobre o átomo de nitrogênio 2 é maior no derivado de imidazol metilado do que no nitrado, o que implica que o 4-metilimidazol é o mais básico dentre os dois compostos.

Dois itens são verdadeiros, logo a resposta correta é a **letra A**.

Problema 7.

A reação balanceada de decomposição do pentóxido de dinitrogênio:



Uma vez que não havia NO_2 e O_2 inicialmente, pode-se afirmar que $P_{\text{N}_2\text{O}_5, \text{inicial}} = 35,5 \text{ kPa}$.

Assim, decorrido determinado tempo, ocorre a formação de $x \text{ kPa}$ de gás O_2 o que pode ser expresso pela tabela a seguir:

	$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$	\rightarrow	$4\text{NO}_2(\text{g})$	$+ \text{O}_2(\text{g})$
inicial	$35,5 \text{ kPa}$	-	0	0
variação	$- 2 x$	-	$+ 4 x$	$+ x$
final	$35,5 - 2 x$	-	$4 x$	x

Assim, pela Lei de Dalton, a pressão total do frasco é dada por:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{N}_2\text{O}_5} + P_{\text{NO}_2} + P_{\text{O}_2}$$

$$P_{\text{total}} = 35,5 + 3 x$$

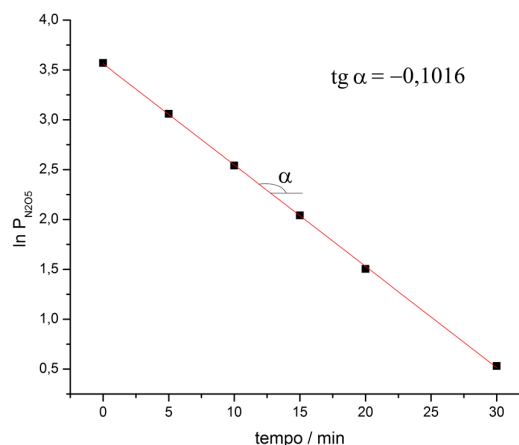
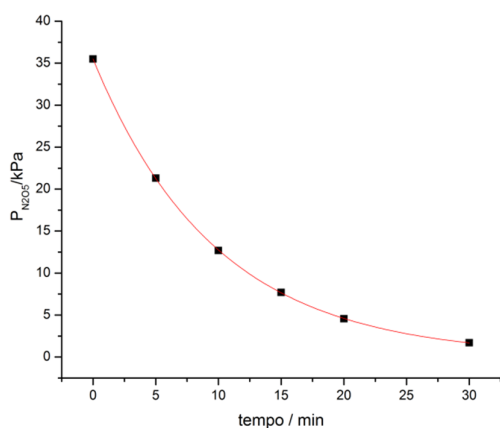
Dessa forma, a pressão de N_2O_5 pode ser calculada para cada um dos valores de tempo fornecidos na tabela:

Tempo/ min	Pressão total / kPa	Valor de x / kPa	$P_{N_2O_5} = (35,5 - 2x) \text{ kPa}$
0	35,5	0	35,5
5	56,8	7,1	21,3
10	69,7	11,4	12,7
15	77,2	13,9	7,7
20	81,9	15,5	4,5
30	86,2	16,9	1,7

Assim, para se identificar a ordem da reação, pode-se realizar a plotagem de dados de $P_{N_2O_5}$ em função de t, $\ln P_{N_2O_5}$ versus t ou $\frac{1}{P_{N_2O_5}}$ em função de t, a fim de se verificar se reação é de ordem 0, 1ª ordem ou 2ª ordem, respectivamente:

Logo, vê-se que o comportamento que apresenta maior linearidade é aquele que identifica a reação de decomposição como sendo de primeira ordem. Como se sabe, a lei integrada de velocidade de primeira ordem estabelece que:

$$\underbrace{\ln P_{N_2O_5}}_y = \underbrace{\ln P_{N_2O_5}^{inicial}}_{\text{coeficiente linear}} - \underbrace{k}_{\text{coeficiente angular}} \cdot \underbrace{t}_x$$



A partir da regressão linear obtida por uma calculadora científica, por exemplo, constata-se que o coeficiente angular da reta é igual a:

$$k = 0,1016 \text{ min}^{-1}$$

Uma vez que a unidade SI de tempo é o **segundo**, deve-se realizar uma conversão:

$$k = 0,1016 \text{ min}^{-1} = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Problema 8.

É importante frisar que, mesmo em processos onde o rendimento não é 100%, a **1ª Lei da Termodinâmica é obedecida**, pois isso implica dizer que parte da energia foi utilizada de forma útil, enquanto o restante não foi aproveitado. Globalmente, não houve perda de energia!

Já o $\Delta S_{universo}$ associado ao processo é **negativo**, o que viola a 2ª Lei da Termodinâmica, a qual estabelece que, para um processo espontâneo, $\Delta S_{universo} \geq 0$.

Logo, a alternativa correta é a **letra D**.