



DESAFIO EM QUÍMICA – 28/09/19

| |
|-------------|
| Nome: |
| Assinatura: |

| Questão | Valor | Grau |
|----------------|-------|------|
| 1 ^a | 2,0 | |
| 2 ^a | 2,0 | |
| 3 ^a | 2,0 | |
| 4 ^a | 2,0 | |
| 5 ^a | 2,0 | |
| Total | 10,0 | |

IMPORTANTE:

- 1) Explique e justifique a resolução de todas questões e derivações. As respostas sem justificativas serão computadas parcialmente (50%).
- 2) Seja organizado, objetivo e tenha clareza, caso contrário as questões serão computadas parcialmente (50%).
- 3) Você não tem o direito de consultar anotações nem os outros alunos, pois acarretará em grau zero.
- 4) Mantenha seu celular desligado durante toda a prova.
- 5) É permitido usar calculadora.
- 6) A prova pode ser resolvida a lápis, caneta azul ou preta.

1º Questão – Dois frascos abertos, um contendo água líquida pura (frasco A) e o outro contendo o mesmo volume de uma solução aquosa concentrada em sacarose com fração molar $x_{\text{H}_2\text{O}}$ (frasco B), são colocados em um recipiente que, a seguir, é devidamente fechado. Despreze a condensação do vapor de água na superfície do recipiente e na superfície que apoia os frascos. Utilize frações molares como concentração e pressão de vapor da água para resolver o problema.

a) Explique o que acontece em relação ao volume de líquido, decorrido um longo período de tempo, em cada um dos frascos A e B.

O recipiente agora é dividido ao meio por uma barreira e cada lado do recipiente contém um dos frascos A e B.

b) Encontre as velocidades de evaporação e de liquefação da água nos frascos A e B.

c) Mostre que a constante do equilíbrio $\text{A(l)} \rightleftharpoons \text{A(g)}$ é a pressão de vapor da água pura no frasco A.

Gabarito

a) A água de ambos frascos evapora e atinge o equilíbrio entre água na fase líquida e água na fase vapor. No entanto, a taxa de evaporação no frasco A é maior do que no frasco B por causa da sacarose que diminui a evaporação no frasco B. Ao mesmo tempo, a taxa de condensação no frasco B é maior do que no frasco A por causa da sacarose. Desta forma, a água líquida no frasco A evapora e é transferida para o frasco B. Portanto, o volume do frasco A diminui e o volume do frasco B aumenta.

b)

Em geral, a taxa de evaporação é proporcional a fração molar da água líquida. E a taxa de liquefação é proporcional a pressão de A na fase vapor. Então:

$$V_{\text{vap}} = k_{\text{vap}} X_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$V_{\text{liq}} = k_{\text{liq}} P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Frasco A ($X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ e $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{v,H}_2\text{O}} = \text{Pressão de vapor da H}_2\text{O pura}$)

$$V_{\text{vap}} = k_{\text{vap}}$$

$$V_{\text{liq}} = k_{\text{liq}} P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Frasco B

$$V_{\text{vap}} = k_{\text{vap}} X_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$V_{\text{liq}} = k_{\text{liq}} P_{\text{H}_2\text{O}}$$

c)

No equilíbrio: $V_{\text{vap}} = V_{\text{liq}}$

Então, tem-se que: $k_{\text{vap}} = k_{\text{liq}} P_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{liq}} P_{\text{v,H}_2\text{O}}$

Portanto: $k_{\text{vap}} / k_{\text{liq}} = P_{\text{v,H}_2\text{O}} = K_{\text{eq}}$

2º Questão – Uma das características necessárias para que um isótopo radioativo (radioisótopo) possa ser utilizado na Medicina Nuclear é que seu tempo de meia-vida seja curto. Tal fato limitaria em muito o seu uso se não fosse a existência dos chamados geradores de radionuclídeos como, por exemplo, os geradores de tecnécio. A base desses geradores é o chamado *equilíbrio radioativo*:



O decaimento radioativo segue uma cinética de primeira ordem: $\frac{dN}{dt} = -\lambda N$

onde, λ é a constante de decaimento (h^{-1}), equivalente à constante de velocidade nas reações químicas, N representa o número de átomos da espécie de interesse presente, e o termo dN/dt é conhecido como *atividade*, cuja unidade no sistema internacional é o Bequerel (Bq).

a) Classifique os elementos químicos radioativos ${}^{99}\text{Mo}$ e o ${}^{99}\text{Tc}$ como isótopos, isótonos, isóbaros ou isoeletrônicos, e mostre os valores de x , y , z e w na representação ${}^x_y\text{Mo}$ e ${}^z_w\text{Tc}$. Explique a sua resposta.

b) Sabendo que a solução da equação cinética do decaimento radioativo é:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Determine o tempo necessário (meia vida, $t_{1/2}$) para reduzir à metade a quantidade inicial de átomos (N_0) de ${}^{99}\text{Mo}$ durante o processo de obtenção do ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$. Justifique.

c) Neste equilíbrio radioativo, a atividade do ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ (A_{Tc}) é calculada pela seguinte equação:

$$A_{\text{Tc}} = \left(\frac{\lambda_{\text{Tc}}}{\lambda_{\text{Tc}} - \lambda_{\text{Mo}}} \right) A_{\text{Mo}}^0 (e^{-\lambda_{\text{Mo}}t} - e^{-\lambda_{\text{Tc}}t})$$

(considerando que para $t = 0$, a atividade inicial do ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ é zero e a atividade do ${}^{99}\text{Mo}$ é A_{Mo}^0). Demonstre que a atividade do ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ aumenta exponencialmente em função da sua meia-vida, sabendo que a meia-vida do ${}^{99}\text{Mo}$ ($t_{1/2}^{\text{Mo}}$) é muito maior do que a meia-vida do ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($t_{1/2}^{\text{Tc}}$).

Gabarito

a) **Isóbaros:** núcleos atômicos diferentes com o mesmo número de massa (A), mas número atômico diferente (Z).

b) $N = N_0 e^{-\lambda t}$

Meia-vida ($t_{1/2}$) \rightarrow quando $N = \frac{N_0}{2}$

$$\lambda_{Mo} = 0,0105 \text{ h}^{-1}$$

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}}$$

$$\ln \frac{1}{2} = \ln(e^{-\lambda t_{1/2}}) = -\lambda t_{1/2}$$

$$\frac{-0,693}{-0,0105} = t_{1/2} = \mathbf{69,3 \text{ horas}}$$

c) $A_{Tc} = \left(\frac{\lambda_{Tc}}{\lambda_{Tc} - \lambda_{Mo}} \right) A_{Mo}^0 (e^{-\lambda_{Mo}t} - e^{-\lambda_{Tc}t})$

considerando $t_{1/2}^{Mo} \gg t_{1/2}^{Tc}$ então, pela resposta à pergunta anterior, $\lambda^{Mo} \ll \lambda^{Tc}$

então:

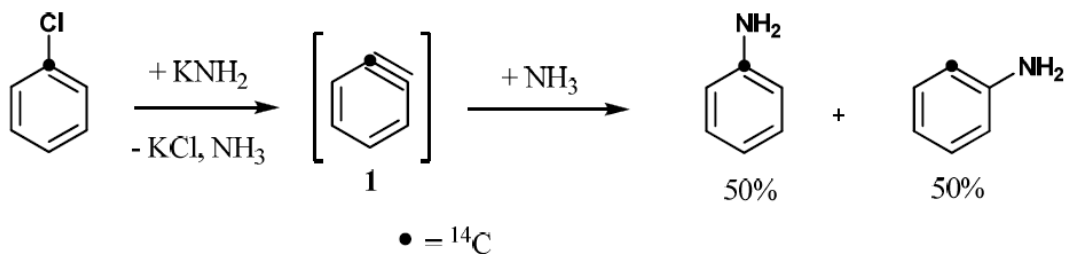
$$A_{Tc} = \left(\frac{\lambda_{Tc}}{\lambda_{Tc} - \lambda_{Mo}} \right) A_{Mo}^0 (e^{-\lambda_{Mo}t} - e^{-\lambda_{Tc}t}) = A_{Mo}^0 (e^{-\lambda_{Mo}t} - e^{-\lambda_{Tc}t})$$

Além disso, como λ^{Mo} é relativamente pequena, aproximamos $\lambda^{Mo} \approx 0$ e $e^{-\lambda_{Mo}t} \rightarrow 1$, e a equação se simplifica a:

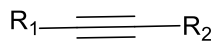
$$A_{Tc} = A_{Mo}^0 (1 - e^{-\lambda_{Tc}t})$$

O que mostra que a atividade do ^{99m}Tc aumenta exponencialmente em função da sua meia-vida (aumenta o expoente negativo e o termo diminui).

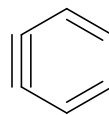
3º Questão – O benzino (**1**) foi relatado pela primeira vez como possível intermediário para a reação do fluorbenzeno com fenil lítio por Wittig e colaboradores em 1942. Somente 10 anos depois, Roberts e colaboradores documentaram a evidência da existência desse intermediário na síntese da anilina a partir do clorobenzeno marcado com ^{14}C na presença de amideto de potássio de acordo com o esquema abaixo.



- a) Desenhe os orbitais de valência para as moléculas do alcino e benzino, indique os ângulos aproximados de ambas as moléculas e as hibridizações dos carbonos do alcino e do benzino (a hibridização também pode ter um caráter aproximado).
- b) Ao comparar o benzino e o alcino, qual destes você julga ter maior caráter doador de elétrons (nucleofílico) e qual teria caráter receptor de elétrons (eletrofílico)? Justifique.

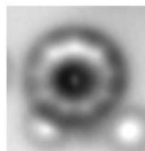


alcino



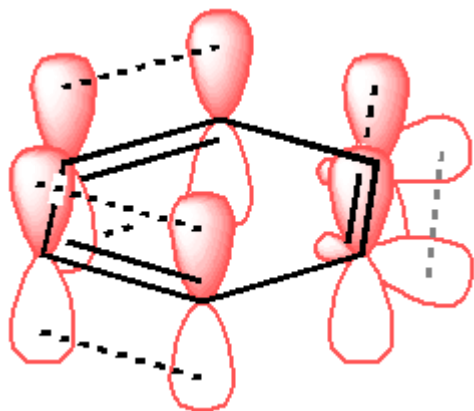
benzino

- c) Recentemente foi publicada a imagem de um novo alótropo de carbono contendo 18 átomos como mostra a figura abaixo. O que você espera da estabilidade deste composto? Justifique.



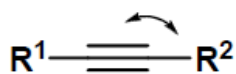
Gabarito

Letras a, b e c



ALCINOS

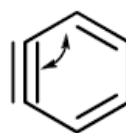
$$\phi = 180^\circ$$



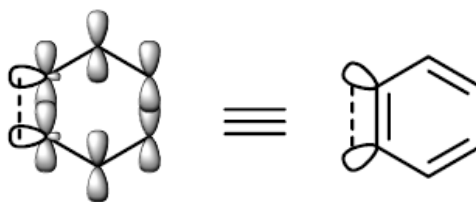
nucleofílico

ARINOS

$$\phi < 180^\circ$$



1



eletrofílico

Letra c.

O alótropo C₁₈ é muito instável, apresenta uma estrutura angular com distorção dos orbitais sp.

4º Questão – O cloreto de cobre (II) ou cloreto cúprico apresenta-se como um sólido amarelo castanho quando seco e esverdeado quando hidratado.

- a) Explique por que as soluções aquosas de cloreto de cobre (II) apresentam diferentes cores, dependendo da sua concentração.
- b) Desenhe a estrutura de pelo menos três espécies contendo cobre que podem estar presentes em solução aquosa, considerando que a maioria dos compostos de cobre (II) exibem distorções da geometria octaédrica.

Suponha quatro tubos de ensaio contendo soluções de cloreto de cobre (II), aos quais são adicionados:

- 1. zinco em pó
- 2. solução de iodeto de sódio
- 3. solução de nitrato de sódio
- 4. solução de sulfeto de sódio

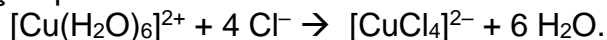
c) Escreva as equações das possíveis reações químicas que ocorrem em cada tubo de ensaio (1 a 4) e comente sobre as mudanças físicas que seriam observadas.

d) Em quais reações o íon cobre (II) é total ou parcialmente reduzido?

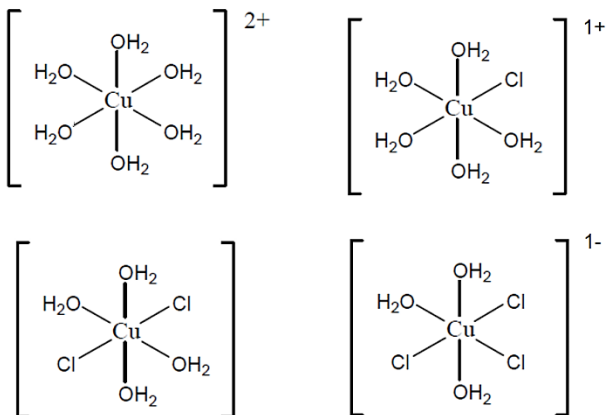
e) Sugira uma via sintética para obter cloreto de cobre (II) anidro, a partir de uma solução aquosa de sulfato de cobre (II).

Gabarito

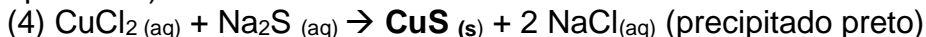
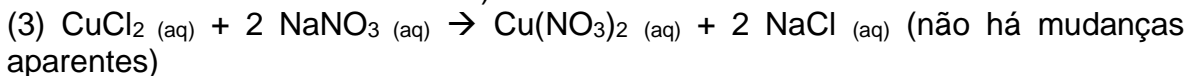
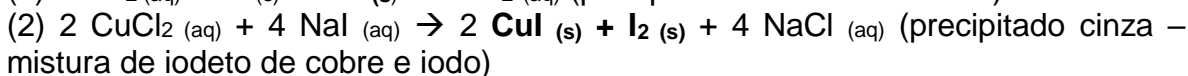
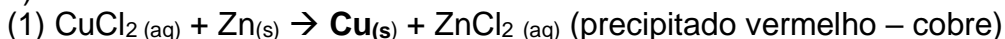
a) As soluções diluídas de cloreto de cobre (II) são de cor azul devido aos íons $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Por outro lado, à medida que aumenta a concentração, a cor da solução muda para verde, pois ocorre a substituição das moléculas de água da esfera de coordenação pelos íons cloreto:



b) Estruturas possíveis:

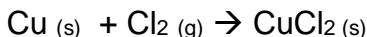
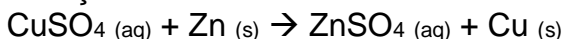


c)



d) O íon cobre (II) é completamente reduzido na reação **a.** e parcialmente reduzido nas reações **(2)** e **(4)**. *O sulfeto de cobre (CuS) é um **sulfeto misto** de cobre (I) e dissulfeto de cobre (I).

e) Uma possível rota sintética é a redução do cobre pelo zinco, seguida de cloração.



Outra maneira é a reação de metátese com cloreto de bário, seguida da cristalização do cloreto de cobre hidratado. A desidratação do produto pode ser obtida por aquecimento com cloreto de tionila.



cristalização do $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$



5º Questão – No início de 1944, cientistas alemães desenvolveram foguetes militares e precisavam de um combustível líquido. Eles encontraram a hidrazina (N_2H_4), um composto muito barato que foi e tem sido usado como combustível em várias foguetes. As moléculas NO , NO_2 , e N_2O_4 fazem parte do processo para se obter o N_2H_4 .

a) **Desenhe** as estruturas químicas tridimensionais possíveis dos compostos NO_2 , N_2O_4 e N_2H_4 . Indique as configurações eletrônicas dos átomos, os ângulos e ligações químicas.

b) **Explique** a diferença na distância entre os átomos N e O nos compostos NO e NO_2 usando o princípio da ordem das ligações químicas.

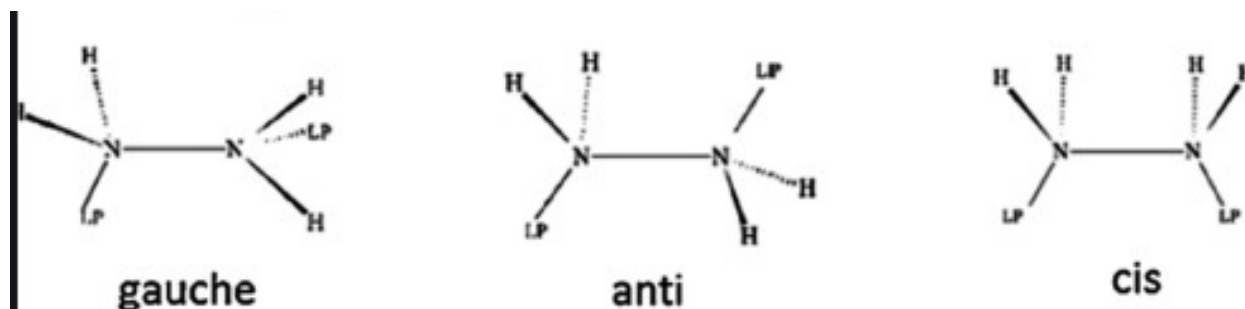
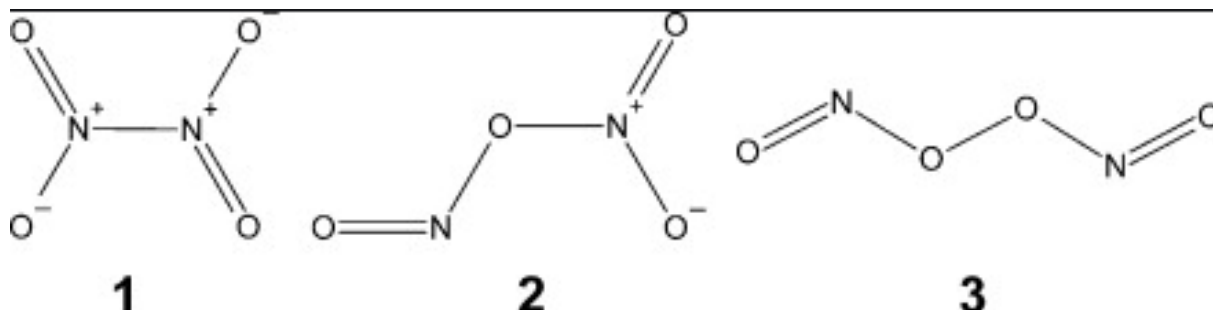
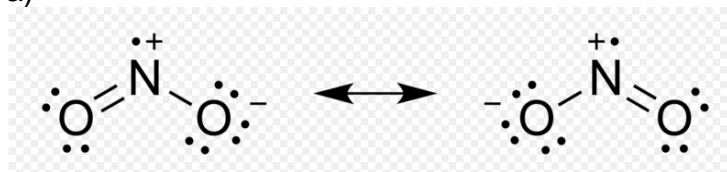
c) **Explique** se os compostos NO_2 e N_2O_4 são paramagnéticos ou diamagnéticos.

d) **Explique** se o momento dipolo do composto N_2H_4 é igual a zero ou diferente de zero.

e) **Construa** o diagrama de energia dos orbitais moleculares do NO .

Gabarito

a)



b)
A ordem de ligação da ligação NO no NO_2 é de 1,5 e no composto NO é 2,5, portanto a ligação NO no composto NO_2 é mais longa do que no composto NO.

c)
O NO_2 é paramagnético devido ao seu elétron não emparelhado, enquanto o N_2O_4 não possui elétron emparelhado e, portanto, é diamagnético

d)
A molécula N_2H_4 consiste em dois grupos de NH_2 com geometria tetraédrica rotacionada uma em relação à outra na forma gauche.

e)

