



DESAFIO EM QUÍMICA – 03/10/15

Nome:
Assinatura:

Questão	Valor	Grau
1 ^a	2,0	
2 ^a	2,0	
3 ^a	1,0	
4 ^a	1,0	
5 ^a	2,0	
6 ^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 computada 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 – O nome da molécula metileno foi dado pelos químicos franceses Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) e Eugène Melchior Peligot (1811-1890) no ano de 1834. Você deve ficar surpreso ao saber que a molécula CH_2 , contendo um carbono divalente, pode existir, embora seja muito instável.

a) Escreva a configuração eletrônica para o átomo de carbono nesta molécula.

(0,5 ponto)

b) Mostre quais hibridizações são possíveis para esta molécula.

(0,5 ponto)

c) Desenhe as estruturas moleculares possíveis de acordo com estas hibridizações, mostrando os ângulos entre as ligações químicas.

(0,5 ponto)

d) Qual estrutura deve ser mais estável? Porquê?

(0,5 ponto)

Gabarito

a)

No átomo de C: $1s^2 2s^2 2p^2$

No radical CH_2 : $1s^2 2s^2 2p^4$

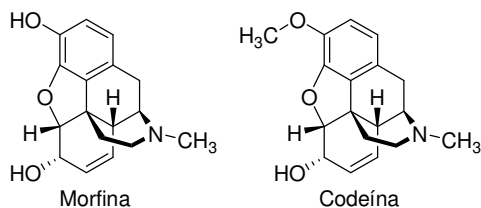
b)

Os arranjos básicos dos orbitais para conseguir ângulos H-C-H de 180° e 120° precisam ser aqueles encontrados nas hibridização sp e sp^2 , respectivamente.

c)

Dois orbitais p na hibridização sp estão desocupados e apenas um orbital p na hibridização sp^2 . Os orbitais σ estão todos ocupados. Existem quatro elétrons em cada uma destas ligações σ deixando dois elétrons livres. Carbonos divalentes possuem seis elétrons de valência e não podem alcançar a configuração de gás nobre. No caso da hibridização sp , os dois orbitais p remanescentes são degenerados, então pode-se colocar cada elétron em cada um dos orbitais p . No caso da hibridização sp^2 , o orbital sp^2 remanescente é de energia mais baixa e pode ser ocupado por estes dois elétrons. Portanto, a hibridização sp^2 é a mais estável.

2º Questão – A morfina e a codeína são compostos orgânicos da classe conhecida como opióides. Eles são fármacos amplamente utilizados no tratamento da dor. Na Figura abaixo são mostradas as fórmulas estruturais desses dois compostos.



Em relação à morfina e à codeína, responda:

a) Quais são as funções orgânicas presentes na estrutura de cada um dos compostos?

(0,25 ponto)

b) Qual composto seria mais solúvel em água? Porquê?

(0,25 ponto)

c) Quantos carbonos quirais há em cada um dos compostos? Quais são eles? Marque nas estruturas acima.

(0,5 ponto)

d) Qual o número de possíveis isômeros espaciais opticamente ativos nas estruturas?

(0,5 ponto)

e) Uma mistura que contenha esses dois compostos pode ser purificada (e os compostos separados), utilizando-se (i) acetato de etila (solvente), (ii) uma solução de HCl 1 mol.L⁻¹, (iii) uma solução de NaOH 1 mol.L⁻¹. Como deve ser feita essa separação?

(0,5 ponto)

Gabarito

- a) Morfina: éter, amina, álcool e fenol.
Codeína: éter, amina e álcool.
- b) Morfina possui dois grupos OH e codeína apenas um. Portanto, morfina é mais solúvel em água.
- c) Ambos os compostos possuem cinco carbonos quirais.
- d) O número de possíveis isômeros opticamente ativos = 2^n . Onde “n” é o número de carbonos assimétricos diferentes existentes na molécula. Assim, $2^5 = 32$.
- e)
- Dissolve-se a mistura de morfina e codeína em acetato de etila.
 - Em seguida, adiciona-se a solução de NaOH. Dessa forma, a morfina, que possui hidroxila fenólica, reage com o hidróxido de sódio, formando um ânion fenolato, que é solúvel em água. Nessas condições a morfina fica concentrada na solução alcalina e a codeína fica concentrada na solução de acetato de etila (podem ser separadas).
 - Após evaporação da fase orgânica (acetato de etila) obtém-se a codeína pura.
 - A solução alcalina contendo a morfina desprotonada é então neutralizada, utilizando-se a solução de HCl. Nessas condições, protona-se novamente o fenol o que faz com que o composto deixe de ser solúvel em água e possa ser obtido de forma pura.

3º Questão – O gás cloro, amplamente empregado como bactericida, pode ser gerado pela oxidação do ácido clorídrico com ácido nítrico, produzindo simultaneamente dióxido de nitrogênio e água.

a) Escreva a equação química ajustada que representa a reação global que ocorre no processo.

(0,25 ponto)

b) Qual espécie química é oxidante? Qual é a redutora? Justifique sua resposta com base em números de oxidação.

(0,25 ponto)

c) Determine o volume de gás cloro obtido, a 25°C e 1 atm, quando reagem 500 mL de uma solução 2 mol L⁻¹ de HCl com ácido nítrico em excesso, sabendo que o rendimento da reação é 80%.

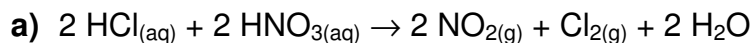
(0,25 ponto)

d) Na prática, a mistura dos ácidos existe em um equilíbrio químico, que se desloca na direção dos produtos apenas quando os reagentes são muito concentrados. Explique qual seria o efeito no equilíbrio da adição de uma base (ex. NaOH) para controlar o pH da mistura reacional .

(0,25 ponto)

Dado: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Gabarito



b) Espécie oxidante: NO_3^- (íon nitrato), $\text{N}(+5) \rightarrow \text{N}(+4)$

Espécie redutora: Cl^- (íon cloreto), $\text{Cl}(-2) \rightarrow \text{Cl}_2(0)$

c) nº inicial de moles (HCl) = concentração x volume = $(2 \text{ mol L}^{-1}) (0,5 \text{ L}) = 1 \text{ mol}$

Relação estequiométrica (equação): 2 moles HCl : 1 mol Cl_2

Portanto: 1 mol HCl = 0,5 moles de Cl_2

Equação dos gases: $pV = nRT$

$V(\text{Cl}_2) = (0,5 \text{ mol}) (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (273+25)\text{K} = 12,22 \text{ L}$

Ao ser o rendimento 80%: $V(\text{Cl}_2) = (0,8) (12,22 \text{ L}) = \mathbf{9,77 \text{ L}}$

d) A adição da base desloca o equilíbrio na direção dos reagentes (à esquerda), devido ao consumo dos ácidos (reagentes) + Princípio de Le Chatelier

4º Questão – O ciclo de Krebs é uma rota metabólica importante que corresponde a uma série de reações químicas que ocorrem na vida da célula e seu metabolismo. Uma dessas reações envolve a conversão da coenzima succinil (Co-A) para o succinato e a coenzima acetil Co-A. Essa reação está acoplada à formação do guanosina trifosfato GTP (semelhante ao ATP) a partir do guanosina difosfato GDP e o fosfato através da enzima succinil CoA sintetase. As duas reações acopladas são (valores de $\Delta_R G^\circ$ para a temperatura fisiológica de 37°C):



Em um determinado momento, as concentrações do succinil-CoA, succinato, fosfato, acetil-CoA, GDP e GTP na célula são (a 37°C): $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

a) Classifique a espontaneidade das duas reações. Justifique.

(0,25 ponto)

b) Calcule a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta_R G$) no processo que envolve as duas reações acopladas.

(0,5 ponto)

c) Estime o valor da variação da energia livre de Gibbs ($\Delta_R G$) da conversão da coenzima succinil Co-A quando a reação alcançar o equilíbrio. Justifique.

(0,25 ponto)

Gabarito

a)

Reação 1: exoergônica ($\Delta_R G^0 < 0$, reação espontânea, capaz de direcionar outro processo),

Reação 2: endoergônica ($\Delta_R G^0 > 0$, reação não espontânea, precisa de um outro processo para ocorrer).

b)

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln(Q)$$

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R G^0 (1) + \Delta_R G^0 (2) = -33,8 + 30,5 = -3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$Q = [\text{Succinato}][\text{Acetil-CoA}][\text{GTP}] / [\text{Succinil-CoA}][\text{GDP}][\text{Fosfato}]$$

$$Q = (0,005 \times 0,005 \times 0,010) / (0,002 \times 0,003 \times 0,01) = 4,17$$

$$\Delta_R G = -3300 \text{ kJ mol}^{-1} + (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(310 \text{ K}) \ln(4,17) = \mathbf{378 \text{ J mol}^{-1}}$$

c) No equilíbrio, $\Delta_R G = 0$

5° Questão: Observe na Tabela abaixo os valores da primeira energia de ionização (EI_1) para os elementos do grupo 13 da Tabela Periódica.

Elementos	B	Al	Ga	In	Tl
EI (eV)	8,298	5,986	5,999	5,786	6,108

Sobre esses valores e sobre a energia de Ionização, responda o que se pede:

a) Explique a razão pela qual, em geral, as EI_1 diminuem para os elementos do grupo principal, de cima para baixo na Tabela Periódica.

(0,5 ponto)

b) Por que a EI_1 do Ga é praticamente igual à EI_1 do Al?

(0,5 ponto)

c) Por que os elementos deste grupo possuem estados de oxidação +1 e/ou +3?

(0,25 ponto)

d) Os compostos BCl_3 e $AlCl_3$ são ácidos de Lewis fortes. Escreva uma equação química para ilustrar o BCl_3 atuando como ácido de Lewis, e descreva o que ocorre numa reação entre ácidos e bases de Lewis.

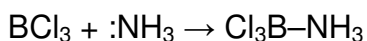
(0,25 ponto)

e) Justifique a tendência de diminuição de acidez de Lewis ao descer o grupo da Tabela Periódica.

(0,5 ponto)

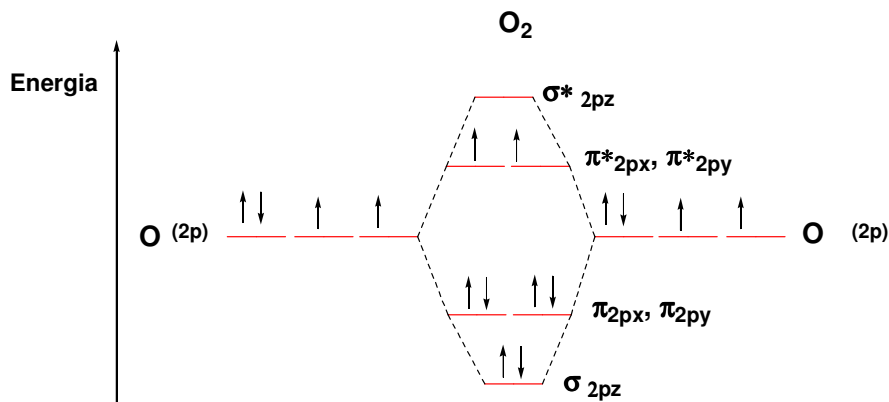
Gabarito

- a) Ao descer em um grupo da Tabela Periódica, a ionização do elétron ocorre a partir de um número quântico principal “n” de valores mais elevados. Quanto maior o valor de “n”, maior o raio atômico; assim, o elétron é removido de uma camada eletrônica que sofre menos influência atrativa do núcleo, o que faz o valor de EI ser menor.
- b) A subcamada 3*d* está totalmente preenchida para elemento Ga. Já para o Al, não há elétrons no subnível *d*. Esses 10 elétrons *d* do Ga não conseguem blindar efetivamente os 10 prótons adicionais no núcleo. Isso causa uma maior carga nuclear efetiva e, conseqüentemente um valor de EI maior do que o esperado.
- c) O estado de oxidação +1 corresponde à perda do elétron np^1 , enquanto +3 corresponde à perda dos elétrons ns^2 e np^1 . Se 2 elétrons forem perdidos, uma subcamada parcialmente preenchida estaria presente, o que interfere com a estabilidade. Portanto, o número de oxidação +2 não seria energeticamente favorável.
- d) Em uma reação de ácido-base de Lewis, a base de Lewis doa um par de elétrons para o ácido de Lewis, formando uma nova ligação. Exemplo:



- e) A eficiência da sobreposição entre os orbitais diminui quando há sobreposição de orbitais com volumes muito diferentes. Por isso, as ligações entre o ácido e base de Lewis enfraquecem enquanto os raios atômicos do átomo central do ácido de Lewis crescem.

6º Questão – Segundo a teoria do orbital molecular, sempre que há combinação de dois orbitais atômicos, dois novos orbitais moleculares são formados: um orbital molecular ligante (de menor energia em relação aos orbitais atômicos) e um orbital molecular antiligante (de maior energia, em relação aos orbitais atômicos). No diagrama abaixo, é representada a combinação entre os três orbitais $2p$ (p_x , p_y e p_z) de dois átomos de oxigênio, levando à formação de seis orbitais moleculares. Esse diagrama representa a formação de oxigênio molecular (O_2).



Considerando o Diagrama acima, explique:

a) O fato de o oxigênio molecular ser influenciado por um campo magnético.

(0,5 ponto)

b) A ordem de ligação = 2 (ligação dupla) entre os átomos de oxigênio no O_2 .

(0,5 ponto)

c) Se o O_2 receber um elétron, formando o ânion O_2^- , a ligação química entre os oxigênios ficará mais forte ou mais fraca? Porquê?

(1 ponto)

Gabarito

a) O_2 possui dois elétrons desemparelhados. Assim, possui comportamento paramagnético.

b) Há 6 elétrons em orbitais moleculares ligantes e 2 elétrons em orbitais moleculares antiligantes. Ordem de ligação = $(6-2)/2 = 2$. Duas ligações, sendo uma ligação σ e uma ligação π .

c) A espécie molecular O_2^- possui um elétron em um orbital molecular antiligante (π^*). Dessa forma a nova ordem de ligação será $(6-3)/2 = 1,5$. Assim, a ligação no ânion será mais fraca.

