

X Olimpíada de Química

Modalidade B – Questões Objetivas

Leia os textos abaixo e julgue as questões que se seguem. Marque C caso estejam certas e E caso estejam erradas.

Texto 1

Desde a antiguidade, fenômenos de emissão de luz, como a quimiluminescência, eram descritos, mas, por muito tempo foram associados a mitos ou fantasmas. Em 1669, o médico H. Brandt, a partir da destilação exaustiva de uréia, produziu fósforo que, devido a sua oxidação pelo O₂ do ar, produzia quimiluminescência. O primeiro composto orgânico sintético luminescente descrito foi a lofina, 2,4,5-trifenilimidazol, obtida em 1887 por Radziszewski. A partir destes resultados, em 1888, Wiedemann conseguiu distinguir a quimiluminescência da incandescência, definindo-a como "a emissão de luz que ocorre junto a processos químicos"³. Desde esta época, as reações quimiluminescentes têm sido objeto de estudos para elucidação dos mecanismos envolvidos e da atuação de outras espécies que afetam a quimiluminescência. Além destes compostos exemplificados, outras substâncias como luminol, lucigenina, isoluminol, etanodioato de bis(2,4,6-triclorofenila), pirogalol e a luciferina também participam como substratos de reações quimiluminescentes e suas fórmulas são apresentadas na Figura 1.

Ferreira, E.C. e Rossi, A.V. A quimiluminescência como ferramenta analítica: do mecanismo a aplicações do luminol em métodos cinéticos de análise. Quím. Nova, vol.25, nº6. São Paulo, Nov./dez. 2002.

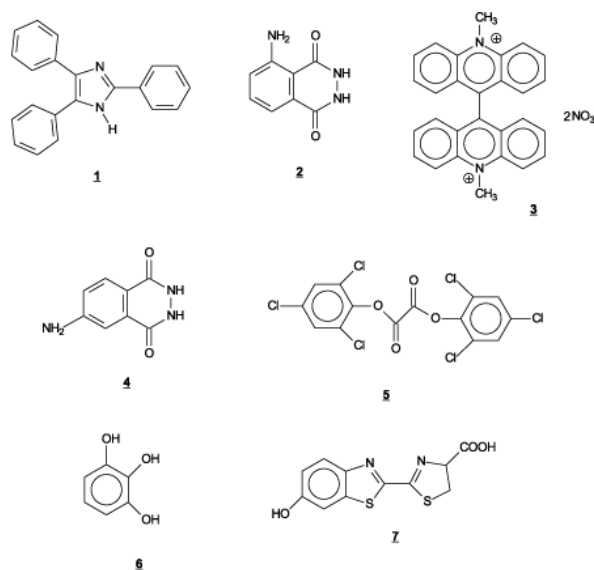


Figura 1. Exemplos de compostos que participam como substratos de reações quimiluminescentes: 1 lofina, 2 luminol, 3 lucigenina, 4 isoluminol, 5 etanodioato de bis(2,4,6-triclorofenila), 6 pirogalol e 7 luciferina

- Os vagalumes são insetos da ordem Coleoptera que possuem nos seus segmentos finais do abdômen órgãos bioluminescentes. Nestes órgãos ocorre a oxidação da luciferina resultando em oxiluciferina que perde energia provocando a emissão de luz.
- O luminol é um composto muito utilizado em caso de perícia criminal, pois em contato com o sangue utiliza o ferro como catalisador ocasionando uma reação de quimiluminescência. Na molécula do luminol é possível identificar três funções orgânicas.
- O luminol e o isoluminol são isômeros planos de função.
- O nome do pirogalol de acordo com as regras da IUPAC é 1,2,3-Trihidrobenzeno ácido pirogálico.

Espaço para rascunho

Texto 2

Acordou, vendo sangue... Horrível! O osso
Frontal em fogo... Ia talvez morrer,
Disse. Olhou-se no espelho. Era tão moço,
Ah! Certamente não podia ser!

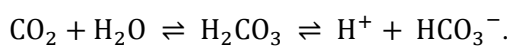
Levantou-se. E, eis que viu, antes do almoço,
Na mão dos açougueiros, a escorrer
Fita rubra de sangue muito grosso,
A carne que ele havia de comer!

No inferno da visão alucinada,
Viu montanhas de sangue enchendo a estrada,
Viu vísceras vermelhas pelo chão...

E amou, com um berro bárbaro de gozo,
O monocromatismo monstruoso
Daquela universal vermelhidão!

(Augusto dos Anjos)

Reação de equilíbrio do sangue:



- 5) Quando o pH do sangue cai devido à produção metabólica de H^+ ocorre a chamada acidose metabólica, que é revertida pelo deslocamento do equilíbrio no sentido do ácido carbônico, que regenera CO_2 que, por sua vez, é expelido pela respiração.
- 6) Doenças respiratórias obstrutivas impedem a expiração eficiente de CO_2 , o que desloca o equilíbrio de forma a aumentar o pH sanguíneo, efeito chamado de alcalose respiratória.
- 7) Em virtude da produção de NH_3 durante o catabolismo de proteínas, o pH do sangue diminui, o que pode ser contornado com uma maior velocidade na respiração, que favorece a dissociação do ácido carbônico.
- 8) De estrutura próxima à da hemoglobina, a mioglobina, proteína globular, ocorre nos músculos dos esqueletos dos vertebrados e nos mamíferos marinhos e é usada para armazenar o oxigênio necessário à sobrevivência destes animais durante longos mergulhos.

Texto 3

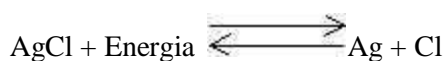
Sobre as teorias de estrutura atômica, molecular e ligação química, julgue os itens abaixo:

- 9) É conhecido que muitos dos elementos representativos não seguem a chamada regra do octeto. Exemplos de compostos que não seguem essa regra são BF_3 , SF_4 e XeO_4 .
- 10) As teorias mais modernas que descrevem as ligações químicas são a Teoria da Ligação de Valência e a Teoria do Orbital Molecular. Na primeira, as ligações químicas são formadas pela sobreposição dos orbitais atômicos, enquanto na segunda, os orbitais atômicos se combinam e formam os orbitais moleculares. Observamos que em ambas as teorias, é importante o entendimento do conceito de orbital, uma região onde é provável a localização do elétron no átomo.
- 11) Compostos de boro são conhecidos ácidos de Lewis e isso pode ser relacionado ao seu desvio da regra do octeto. Observa-se, entretanto, que o boro segue a regra do octeto após a formação do complexo ácido-base.
- 12) No átomo de hidrogênio, os orbitais têm energias não-degeneradas, logo os orbitais podem ser ordenados quanto à energia: $s < p < d < f$.

Texto 4

Óculos fotocromáticos são aqueles óculos que possuem lentes que mudam de cor, conforme a intensidade luminosa, ou seja, quando uma pessoa que usa este tipo de óculos está dentro de uma residência, as lentes são praticamente incolores, mas quando esta pessoa sai para fora da residência, ficando exposta à luz, as lentes tendem a ficar com uma coloração escura. Isso é devido à uma reação química que ocorre nos óculos, você sabia?

A reação que ocorre nas lentes dos óculos é a seguinte:



O cloreto de prata (AgCl), quando na lente, dá uma aparência clara para a mesma, já a prata metálica (Ag), quando é formada na lente dá uma aparência escura à lente. Esta reação é um caso em que se aumentar a energia, no caso a claridade, na lente o equilíbrio deslocará para o lado da formação do Ag elementar que é escuro (na lente). Quando se diminui a intensidade luminosa na lente ocorre o favorecimento da reação inversa, ou seja, a diminuição da sensação escura.

<Miguel A. Medeiros – 27 de junho de 2004 – quiprocura.net>

- 13) De acordo com o princípio de Le Chatelier, se fosse possível adicionarmos mais cloro à lente do óculos, a reação se deslocaria para a direita.
- 14) Catalisadores são fundamentais em determinadas reações, inclusive para o funcionamento do corpo humano. Quando se acrescenta um catalisador à uma reação de equilíbrio, essa se deslocará no sentido direto, consumindo rapidamente os reagentes para formar os produtos, ou seja, deixaria de ser uma reação de equilíbrio.
- 15) A pressão e a temperatura são fatores que interferem diretamente na reação de equilíbrio, principalmente devido ao aumento ou diminuição da energia cinética das moléculas envolvidas.
- 16) Uma reação quando atinge o equilíbrio tende a parar, ficar estática, pois já está em equilíbrio e já produziu os respectivos produtos nas quantidades passíveis.

Texto 5

A energia livre de Gibbs é uma função de estado termodinâmica que ajuda a definir o sentido preferencial de ocorrência de processos químicos em sistemas abertos e também pode ser interpretada como o trabalho máximo que o sistema pode realizar. A energia livre de uma reação está associada à constante de equilíbrio da reação assim como ao potencial de reação de oxirredução. A definição de energia livre de Gibbs e as relações mencionadas acima são expressas por:

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

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G = -nN_A e \epsilon$$

onde H é a entalpia; S, entropia; R, a constante universal dos gases; T, temperatura; K_{eq} , constante de equilíbrio; n, quantidade elétrons envolvidos na reação; N_A , constante de Avogadro; e, carga elementar e ϵ , o potencial de reação.

- 17) Pilhas eletroquímicas são dispositivos em que a diferença de potencial entre o catodo e o anodo provoca o surgimento de uma corrente entre os pólos. Os potenciais de reação espontâneos são negativos.
- 18) Para “deslocar” o equilíbrio de uma reação, pode-se alterar as condições do meio. Considerando uma reação exergônica, constante em todas as temperaturas, o aumento da temperatura faz a constante de equilíbrio tender a um.
- 19) Considere o congelamento da água líquida em temperaturas abaixo de 273,15K. A contribuição principal para o congelamento da água são as interações intermoleculares.
- 20) A condição de espontaneidade de Gibbs é reproduzida em sistemas fechados quando a variação de entropia é menor que zero.

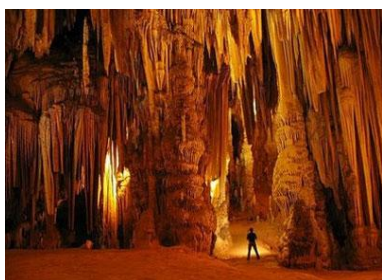
Texto 6

Qual a diferença entre estalactites e estalagmites?

Dois exploradores, no interior de uma enorme caverna, coletam várias amostras de rochas e minerais para pesquisa. Eles desceram a uma área até então nunca alcançada pelo homem, nem vista por olhos humanos, por isso precisam ter um cuidado especial para não perturbar as formações naturais. Um passo em falso poderia acabar com milhares de anos de paz e tranquilidade. Mas enquanto um explorador admira distraído a beleza cintilante da caverna, o outro logo grita: "Cuidado com essa estalagmite!" O primeiro explorador olha para cima, mas infelizmente cometeu um terrível engano - confundiu estalactites e estalagmites e, um segundo depois, pisa em uma preciosa estalagmite e a quebra.

É uma daquelas perguntas que nos atormentam desde o ensino fundamental, como Por que o céu é azul? Qual é exatamente a

diferença entre estalactites e estalagmites? Qual sai do teto e qual se forma a partir do chão?



Estalactites e estalagmites são o que conhecemos como espeleotemas, ou depósitos de minerais que formam as estruturas da caverna e revestem seu interior. As estalactites são as formações que se originam do teto das cavernas, como pingentes de gelo, enquanto as estalagmites dão a impressão de que estão saindo do chão e se assemelham a cones. Algumas podem levar milhares de anos para se formar, enquanto outras podem crescer rapidamente. Às vezes, as duas formações também são chamadas de gotejamento.

*<Adaptado de
<http://ciencia.hsw.uol.com.br/estalactite-estalagmite.htm> Acesso em 22/2/2011>*

Sabendo que a formação de estalactites e estalagmites ocorre segundo a equação abaixo, julgue os itens que se seguem:



- 21) A chuva ácida é responsável direta pela formação de estalactites e estalagmites, visto que a reação de dióxido de carbono com água forma ácido carbônico, que penetrando estruturas de calcário (CaCO_3), dissolve-o.
- 22) A água presente nas goteiras das cavernas é rica em cálcio, bicarbonato e CO_2 e, ao emergir no teto da caverna, ganha gás carbônico ficando saturada em carbonato de cálcio que se precipita.
- 23) A pressão fora e dentro da caverna, bem como a temperatura da solução não influenciam no equilíbrio.
- 24) A constante de equilíbrio para a equação acima é $K_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_2][\text{CaCO}_3]/[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$, que pode ser simplificada para $K_{\text{eq}} = [\text{CO}_2]/[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$.

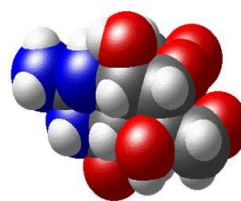
Texto 7

A crença de que pessoas podem ser transformadas em zumbis – entidades sem alma trazidas de volta à vida depois de mortas – é muito difundida entre os praticantes do vodu no Haiti. Mais assustadores do que esses seres, no entanto, é o fato de que a química pode explicar o fenômeno.

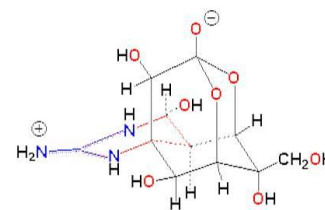
Em 1962, o haitiano Clairvius Narcisse morreu e foi enterrado, mas reapareceu vivo 18 anos depois. Afirmou que havia tomado uma poção que o fez morrer, mas foi depois ressuscitado e forçado a trabalhar como escravo em plantações, onde era mantido sob efeito de drogas. O antropólogo americano Wade Davis investigou o caso e analisou algumas dessas “poções de zumbi” feitas pelos sacerdotes da região. Percebeu que o único ingrediente comum a todas elas era um tipo específico de baiacu. Esse peixe possui no fígado e nos órgãos sexuais um potente veneno, chamado tetrodoxina, que paralisa o sistema nervoso central e pode fazer as pessoas parecerem mortas. Ele também analisou a substância usada para manter os zumbis em estado de estupefação e percebeu que eles eram feitos da *Datura stramonium*, uma planta com fortes substâncias psicoativas.

A imagem de uma pessoa que ressuscita para andar tonta e cambaleante pelas plantações não era, portanto, tão fora de propósito. Ninguém sabe se a descoberta de Davis é a resposta definitiva ao mistério. Por via das dúvidas, o código penal do Haiti determina que fazer uma pessoa parecer morta a ponto de ela ser enterrada é considerado assassinato, não importa o que aconteça depois.

*<Revista Superinteressante,
<http://super.abril.com.br/ciencia/quimica-mistura-443424.shtml>>*



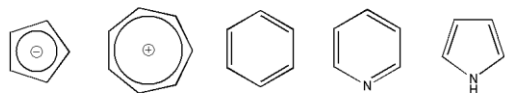
Molécula da Tetrodoxina



- 25) Na molécula da toxina é possível identificar os grupos funcionais éter, álcool, amina e cetona.
- 26) Zwitterion é um termo alemão para designar um composto químico eletricamente neutro, mas que possui cargas opostas em diferentes átomos. Sabendo disso é correto afirmar que a toxina Tetrodoxina quando reagida em meio alcalino deixa de ser um zwitterion para se tornar apenas um ânion.
- 27) Aminas compoem uma classe de compostos químicos orgânicos nitrogenados derivados do amoníaco na qual a máxima hibridização do átomo de Nitrogênio é sp^3d .
- 28) A característica alcalina das aminas se deve ao par de elétrons desemparelhado no átomo de Nitrogênio, que torna o composto um potencial doador de carga eletrônica: uma base de Lewis.

Texto 8

Observe os compostos abaixo:

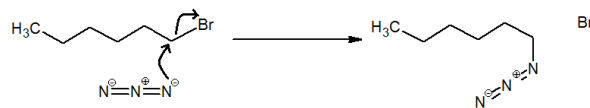


Eles são, respectivamente, o ânion ciclopentadienil, o cátion tropílio, o benzeno, a piridina e o pirrol. Sobre esses compostos, julgue as afirmativas abaixo:

- 29) O pK_a do ciclopentadieno é 16, enquanto o pK_a de outros hidrocarbonetos é entre 30 e 50. A razão dessa acidez relativa é a estabilização que o ciclopentadieno sofre após a desprotonação por conta da aromaticidade.
- 30) Em todas essas moléculas os orbitais p são paralelos entre si.
- 31) A semelhança entre todos os esses compostos é a presença de seis elétrons π .
- 32) De todos esses compostos, o único que não apresenta aromaticidade é o pirrol, por conta do caráter sp^3 do átomo de nitrogênio.
- 33) O benzeno, na realidade, é um equilíbrio entre duas formas de ciclohexatrieno.
- 34) A carga do ânion ciclopentadienil, assim como a carga do cátion tropílio, é espalhada igualmente por todos os átomos da molécula.

Texto 9

Considere a reação de substituição nucleofílica abaixo:



Essa reação é classificada como uma reação S_N2 – substituição nucleofílica bimolecular – e ocorre com a substituição do bromo por uma azida. Reações desse tipo são importantes por não apresentarem intermediários e ocorrerem com inversão de estereoquímica, mas têm a desvantagem de serem facilmente reversíveis.

- 35) Essa reação de substituição nucleofílica tem influência entrópica marcante por conta da conservação da quantidade de matéria.
- 36) A entalpia de reação pode ser facilmente encontrada se as energias de ligação $C - Br$ e $C - N_3$ forem conhecidas.
- 37) A reação é chamada de bimolecular porque o estado de transição da etapa lenta depende da aproximação de dois reagentes, o que equivale a afirmar que a ordem da reação é igual a dois.
- 38) A inversão de estereoquímica envolvida em uma reação S_N2 se deve ao ataque do grupo de entrada na face oposta ao grupo de saída. No caso da reação acima, como o carbono não é assimétrico, essa inversão não pode ser vista.

Texto 10

Vários fatores podem afetar a determinação do Intervalo post-mortem (IPM), dificultando a investigação criminal. Quando esses fatores não são levados em consideração, erros podem ocorrer na estimativa do IPM (Amendt et al, 2004). Insetos necrófagos têm sido usados como uma alternativa na determinação da estimativa do IPM. O estudo dos insetos, especialmente das larvas encontradas nos cadáveres, pode contribuir na identificação qualitativa de substâncias tóxicas e drogas de abuso presentes no corpo (Kintz et al, 1990). A ciência que estuda o efeito das drogas e/ou toxinas em

X Olimpíada de Química do Distrito Federal

espécimes entomológicos e a detecção das mesmas nesses indivíduos, é o que se chama de “Entomotoxicologia”. As análises realizadas na Entomotoxicologia são predominantemente em busca de substâncias orgânicas, como a dietilpropiona e a diacetilmorfina.

Kintz, P.; Godelar, B.; Tracqui, A.; Mangin, P.; Lugnier, A.A. and A.J. Chaumont. Fly Larvae: a new toxicological method of investigation in forensic medicine. J. Forensic Sci., 35, 204-207, 1990
Amendt J, Krettek R, Zehner R. Forensic entomology. Naturwissenschaften;91:51-65, 2004

- 39)** A dietilpropiona, também conhecida como 2-dietilamina-1-fenil-propan-1-ona, é utilizada no auxílio para a perda de peso, tornando-se um composto popular, principalmente, entre as mulheres. A função cetona encontrada neste composto está relacionada com a indústria alimentícia auxiliando na extração de óleos e gorduras. As propriedades que permitem que essa extração seja bem sucedida, são as únicas que auxiliam na perda de peso a partir do consumo do medicamento.
- 40)** Por uma análise da fórmula molecular dos compostos diacetilmorfina ($C_{21}H_{23}NO_5$) e dietilpropiona ($C_{13}H_{19}NO$) é possível concluir que esses compostos possuem mais de uma função orgânica em comum.
- 41)** A dietilpropiona possui um isômero de função, mudando da função cetona para a função amida.
- 42)** As análises realizadas na Entomotoxicologia utilizam amostras que são homogeneizadas por uma centrífuga. Quando em repouso, essa amostra forma duas fases, uma fase residual e outra que será a amostra propriamente dita. A separação da fase residual pode ser realizada por uma decantação líquido-líquido, utilizando um funil de bromo e um suporte universal.

Texto 11

Proteção catódica é um processo de controle contra a corrosão de metais (tubulações e estruturas). O princípio básico é tornar o elemento metálico a ser protegido - um aqueduto, por exemplo - em um cátodo de uma célula de corrosão, o que pressupõe a presença de um ânodo. Assim, o processo natural de perda de elétrons da

Modalidade B – 3º ano

estrutura para o meio, fenômeno que causa a corrosão, é compensado pela ligação da estrutura metálica a um ânodo de sacrifício, que possui maior facilidade a perder elétrons. O direcionamento da corrente elétrica preserva a estrutura metálica, ocorrendo corrosão controlada no ânodo.

É bom lembrar que a proteção catódica é um processo anticorrosivo ativo - em que é possível ajustar a eficiência às necessidades operacionais - que complementa a proteção proporcionada pelo revestimento externo/interno das tubulações. É o único processo capaz de eliminar a corrosão eletroquímica e eletrolítica, mesmo em estruturas não-revestidas.

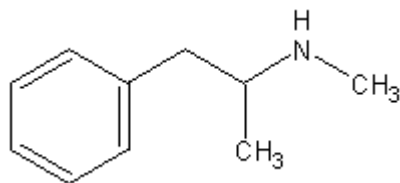
<<http://www.piniweb.com.br/construcao/noticias/protecao-catodica-contra-a-corrosao-80088-1.asp>, com adaptações>

Imagine que na construção de uma ferrovia sejam utiliza-se barras de ferro para confecção dos trilhos. Sabendo que o potencial de oxidação do ferro é 0,44 V, julgue os itens abaixo.

- 43)** Os engenheiros responsáveis pela obra poderão utilizar barras de magnésio ligadas aos trilhos para evitar a deterioração do ferro da ferrovia.
- 44)** Caso seja utilizado o alumínio como protetor contra a corrosão, será formada uma pilha cujo potencial é 0,36 V.
- 45)** A utilização de um protetor catódico errado poderá, não só deixar de proteger, mas também acelerar o processo de corrosão do trilho.
- 46)** O ferro é um dos poucos metais de transição que não possui um isótopo radioativo.

Texto 12

A metanfetamina (MA) é uma droga estimulante do sistema nervoso central (SNC), muito potente e altamente viciante, cujos efeitos se manifestam no sistema nervoso central e periférico. A metanfetamina tem-se vulgarizado como droga de abuso devido aos seus efeitos agradáveis intensos tais como a euforia, aumento do estado de alerta, da auto-estima, do apetite sexual, da percepção das sensações e pela intensificação de emoções. Por outro lado, diminui o apetite, a fadiga e a necessidade de dormir.



Existem algumas indicações terapêuticas para a MA, nomeadamente narcolepsia, déficit de atenção hiperativa em crianças, obesidade mórbida e descongestionante nasal (l -metanfetamina). Contudo, esta droga manifesta um grande potencial de dependência e a sua utilização crônica pode conduzir ao aparecimento de comportamentos psicóticos e violentos, em consequência dos danos que pode causar ao SNC.

<Wikipédia,com
adaptações>

- 47) A fórmula molecular da metanfetamina é $C_{10}H_{17}N$ e é observado em sua estrutura a função orgânica amina.
- 48) A metanfetamina não possui carbonos assimétricos.
- 49) A presença de pares de elétrons livres presentes no nitrogênio da metanfetamina faz com que esse composto seja considerado uma base de Lewis.
- 50) Na molécula de metanfetamina são observados seis carbonos sp^2 e três ligações π .

Texto 13

No início dos anos 20 alguns cientistas começaram a estudar essas cadeias de moléculas, descobrindo as propriedades que as mantêm tão unidas. A conclusão foi imediata: é possível criar fibras sintéticas, bastando juntar em seqüência as moléculas certas, uma após a outra. "Os primeiros pesquisadores das fibras começaram a manipular as moléculas da celulose como se fossem contas coloridas, unidas por um cordão para fazer um colar ao gosto do freguês", lembra o professor Atilio Vanin, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Foi assim que em 1922 se criou o rayon, uma seda artificial à base de celulose. Essas primeiras vitórias levaram à produção de fibras completamente isentas de produtos naturais.

A mais conhecida delas, o náilon foi descoberta pelo químico W. H. Carothers, nos Estados Unidos, em 1934. O produto revolucionou a indústria têxtil porque pela primeira vez reunia propriedades tão distintas como elasticidade e resistência, suavidade ao tato e secagem quase instantânea. Qualquer fibra é formada por outras inumeráveis fibras microscópicas. Mas nem sempre elas estão alinhadas. Na maioria das fibras naturais o emaranhado é irregular. Por isso não são muito fortes. Só quando as moléculas estão bem alinhadas é que se pode explorar ao máximo a força física que as mantém unidas. Nas fibras sintéticas, este fator de resistência pode ser controlado.

<<http://super.abril.com.br/tecnologia/vitoriosa-trama-polimeros-439457.shtml>>

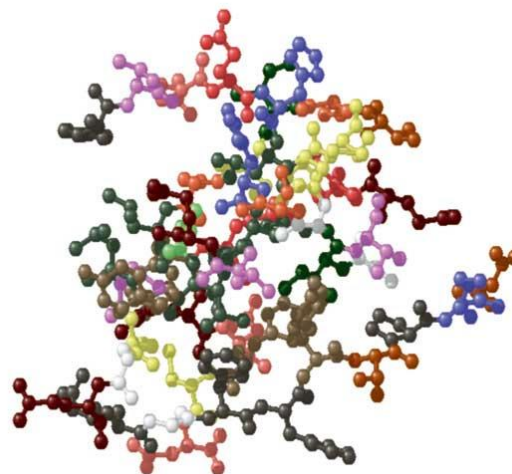


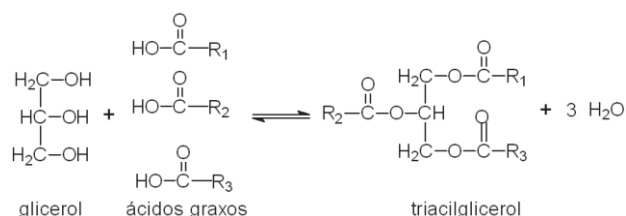
Imagem de uma proteína: polímero natural

- 51) A polimerização por condensação de aminas com ácidos carboxílicos leva à formação de poliamidas, substância popularmente conhecida como Náilon.
- 52) Uma das propriedades físicas naturais dos polímeros é a elasticidade. O processo de vulcanização modifica a estrutura natural, originando um polímero mais resistente a variações de temperatura e diminuindo a capacidade de deformação da molécula.
- 53) Polímeros são compostos moleculares formados por inúmeras unidades repetitivas. São, portanto, bons condutores de eletricidade.
- 54) Os polímeros PVC e Teflon contêm halogênios em sua estrutura.

Texto 14

Os principais macronutrientes presentes nos alimentos são glicídios, proteínas e lipídios. Além da função energética, os lipídios conferem sabor e aroma ao alimento, também sendo fontes de substâncias essenciais ao organismo. Os principais tipos de lipídios são os óleos e as gorduras, sendo que sua diferença está no estado físico sob temperatura ambiente, pois óleos são líquidos e as gorduras são sólidas. Apesar dessa diferença, óleos e gorduras apresentam como componentes majoritários os triacilgliceróis. Na Figura 1, é apresentada, de forma genérica, a reação química de formação de um triacilglicerol: um éster formado a partir do glicerol (álcool) e três moléculas de ácidos graxos (ácidos carboxílicos de ocorrência natural) em um processo catalisado por enzimas (lipases) ou meio ácido. As moléculas de triacilglicerol são diferenciadas em função das cadeias carbônicas dos ácidos graxos incorporados em sua estrutura. Os principais ácidos graxos apresentam cadeia não ramificada e número par de átomos de carbono, podendo ser saturados ou insaturados.

Em função da presença de uma insaturação entre átomos de carbono, tem-se a possibilidade de ocorrência dos dois isômeros geométricos: cis e trans. Em virtude da tensão provocada por dois seguimentos volumosos presentes do mesmo lado da ligação dupla, os isômeros cis são termodinamicamente menos estáveis (Solomons e Fryhle, 2005). Apesar disso, devido à estereoespecificidade das enzimas, na natureza, os isômeros cis são formados preferencialmente na biossíntese de lipídios (Fox e cols., 2004).



Merçon, F. "O que é uma gordura trans?". *Química Nova na Escola*. Vol. 32, Nº 2, maio, 2010.

- 55) A única diferença entre gorduras e óleos é o ponto de fusão, pois ambos são constituídos de lipídios.
- 56) A reação descrita acima corresponde a uma reação de esterificação, na qual um triálcool reage com ácidos carboxílicos formando ésteres.
- 57) A transesterificação difere na esterificação devido a geometria do álcool utilizado, ou seja, o álcool tem sua geometria espacial classificada como trans.
- 58) O triacilglicerol é um dos estereis mais comuns encontrados na natureza, pois é composto por glicerol e ácidos graxos, assim como os óleos e as gorduras.

Texto 15

Os halogenoalcanos são alcanos em que pelo menos um átomo de hidrogênio foi substituído por um átomo de halogênio. Embora tenham usos importantes, muitos halogenoalcanos são altamente tóxicos e são uma ameaça ao meio ambiente. O halogenoalcano 1,2-dicloro-1-fluoreto-etano, $\text{CHClFCH}_2\text{Cl}$, é um exemplo de um cloro-fluorcarbono (CFC), um dos compostos considerados responsáveis pela diminuição da camada de ozônio. Muitos pesticidas são compostos aromáticos com vários átomos de halogênio. Como os pesticidas têm baixa polaridade, a tendência é que eles não sejam levados pela chuva.

Fonte: ATKINS, P., JONES, L. *Princípios de Química – Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 3ª Ed. Bookman, 2006

Considerando o texto e que se define nucleófilo como um agente que busca centros de carga positiva em uma molécula, julgue os seguintes itens:

- 59) Quando comemos alimentos com pesticidas, eles podem se alojar no tecido adiposo, devido a sua lipossolubilidade, e causar intoxicação apenas um tempo depois da exposição da vítima ao agente toxicológico.
- 60) As ligações carbono-halogênio são polares. Isso torna as moléculas dos halogenoalcanos suficientemente polares para se dissolverem em água.

- 61) O carbono ao qual se liga o halogênio é parcialmente positivo, o que o torna suscetível a reações de substituição nucleofílica, na qual um nucleófilo – como o íon hidróxido – substitui um átomo de halogênio.
- 62) A água age como nucleófilo nas reações de hidrólise.

Texto 17

Partículas que formam a matéria : tudo é e não é

O mundo que vemos parece até fácil de entender. Se eu atiro uma pedra num lago, consigo determinar a velocidade com que ela partiu, a trajetória que ela faz, seu ponto de impacto e o fato de que produzirá ondas concêntricas na água. Todos os dados estão à minha disposição e eu sei exatamente como os objetos se comportam, sem qualquer ambigüidade.

Como então adivinhar que, ao adentrarmos o misterioso universo quântico, reino das menores partículas conhecidas, como os elétrons e os fótons (os componentes da luz) tudo será tão radicalmente diferente? Foi um longo caminho, que fritou vários dos melhores cérebros que a humanidade já produziu, entre eles o de Albert Einstein. Antes do físico alemão, a luz era vista apenas como uma onda. Suas propriedades eram descritas com precisão pelas equações do eletromagnetismo, do escocês James Maxwell. Mas e o efeito fotoelétrico? Interpretando os raios luminosos como ondas, era impossível explicar isso. Portanto, em 1905, Einstein contrariou a todos e sugeriu que a luz poderia ser feita de partículas, seguindo as mesmas regras quânticas básicas estabelecidas por Max Planck em 1900. A explicação de Einstein era tão boa que lhe deu o Nobel.

Mas o que fazer das igualmente boas explicações de Maxwell para o comportamento da luz? A descoberta mais profunda acerca de tudo isso é que a luz é onda e partícula. Ao mesmo tempo. A forma como a percebemos depende fundamentalmente do experimento que realizamos com ela. Inspirado pelo trabalho de Einstein, o francês Louis de Broglie propôs, em 1922, que não só a luz mas todas as partículas – fossem elas prótons, elétrons ou nêutrons – podiam ter esse duplo comportamento de onda e partícula.

Entre 1925 e 1927, o alemão Werner Heisenberg demoliu o último resto de ordem na mecânica quântica. Ele concluiu que as partículas sempre se comportavam de forma “rebelde”, e que era impossível prever qualquer característica exata de seu comportamento – a observação alterava o resultado, e pouco se podia dizer da partícula em seu estado anterior à medição. Para terminar, entrava em cena o Princípio da Incerteza, pelo qual era impossível saber com exatidão duas propriedades de uma mesma partícula ao mesmo tempo. Se você medisse a velocidade, perdia a posição, e vice-versa. Ou seja, o Universo parece fazer questão de esconder algumas cartas na manga, não importa o quanto você queira desvendá-lo.

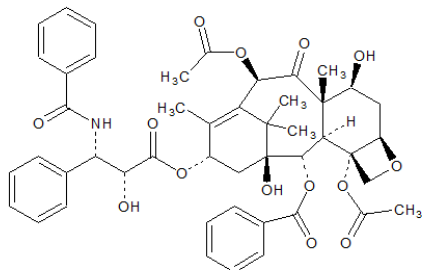
<<http://super.abril.com.br/ciencia/particulas-formam-materia-tudo-nao-e-447302.shtml>>

- 63) Pelo princípio de Heisenberg, é impossível prever a localização de um elétron.
- 64) Existem quatro números quânticos. Dentre eles, o número quântico azimutal determina a forma do orbital.
- 65) Orbital, local de maior probabilidade de se encontrar o elétron, é descrito por uma equação de onda. Quando uma ligação é formada, a nova equação de onda para determinar o orbital molecular é apenas a soma das equações iniciais.
- 66) Se um elétron for excitado e saltar de camada, ele não precisa necessariamente voltar para a sua camada de origem, desde que existam orbitais disponíveis. Esse fenômeno, conhecido com salto quântico, libera energia na forma de luz.
- 67) O efeito fotoelétrico ocorre quando um metal exposto à radiação eletromagnética com frequência característica libera elétrons. As conclusões descritas no texto foram fundamentais para o entendimento desse fenômeno
- 68) As teorias de energia quantizada da mecânica quântica conseguiram explicar porque não ocorria o colapso atômico.

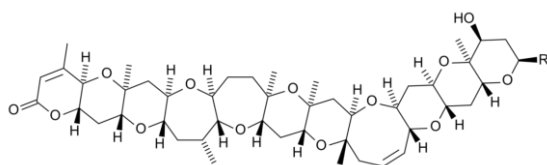
Texto 18

O taxol é um dos fármacos com maior potencial anti-neoplásico, retirado de uma planta asiática. É uma molécula de estrutura complexa e atua estabilizando os microtúbulos, estruturas celulares

responsáveis pela separação das cromátides-irmãs na divisão celular. Observe a estrutura da molécula:



A brevetoxina (figura abaixo) foi uma das moléculas de síntese mais complicada até hoje.



É uma molécula produzida por dinoflagelados, protoctistas, e é um veneno perigoso por bloquear a bomba de sódio e potássio das células.

- 69)** O índice de deficiência de hidrogênio (IDH) de uma molécula é dado pela expressão $IDH = (C + 1) - M/2 + T/2$, onde C é o número de carbonos, M, o número de átomos monovalentes e T, o número de átomos trivalentes. O IDH do taxol é 23.
- 70)** O taxol é uma molécula de alto peso molecular, mas é rica em sítios polares. Não podemos esperar uma boa solubilidade em metanol, mas podemos esperar uma boa solubilidade em água.
- 71)** Entre as funções orgânicas carboniladas da molécula, a mais reativa frente a um agente redutor é a amida.
- 72)** A hidrogenação da ligação dupla do anel quádruplo central da molécula ocorre mais facilmente que a reação análoga nos anéis fenílicos.
- 73)** Os microtúbulos separam as cromátides irmãs na anáfase, uma das últimas fases da mitose. A estabilização deles impede que enzimas da célula os degradem e ocorra a separação dos genes. Isso provoca a reversão da mitose e a célula retorna ao estado inicial, não ocorrendo apoptose.

- 74)** A brevetoxina (R sendo hidrogênio) apresenta 22 centros assimétricos e seu IDH é 15.
- 75)** Na molécula de brevetoxina em todos os anéis existe a função orgânica éter.
- 76)** A bomba de sódio e potássio é um mecanismo pelo qual a célula mantém as concentrações de sódio e potássio em valores ótimos para o bom funcionamento da maquinaria celular. No caso de células nervosas, esses níveis devem permanecer bem regulados para a transmissão do impulso nervoso. Por isso, a brevetoxina B pode ser considerada um composto neurotóxico.

Texto 19

As rochas e os sedimentos carbonáticos formam-se da acumulação de minerais carbonáticos precipitados por processos orgânicos ou inorgânicos. A precipitação ocorre tipicamente como parte do processo de crescimento dos organismos que secretam carbonato. Entretanto, ela também pode ocorrer durante a sedimentação ou diagênese – mudanças químicas e físicas, incluindo pressão, temperatura e reações químicas pelas quais os sedimentos soterrados são litificados e transformados em rochas sedimentares. Os minerais precipitados são carbonatos de cálcio ou de magnésio e cálcio. As rochas carbonáticas são resultantes por causa da grande quantidade de cálcio e carbonato presente na água do mar. Este último deriva do dióxido de carbono da atmosfera.

Adaptado de Grotzinger, J., Jordan, T. H., Press, F., e Silver, R. Para Entender a Terra. 4ª Edição, Editora Bookman, São Paulo, 2008.

- 77)** A água do mar pode ser descrita como um material homogêneo e, devido a grande presença de sais não voláteis dissolvidos, pode-se inferir que seu ponto de ebulição será acima dos 100°C em 1 atm.
- 78)** As rochas carbonáticas descritas no texto podem ter formação inorgânica, por precipitação, onde o produto iônico é igual ou maior a constante de equilíbrio conforme a equação: $Q \geq K_{ps}$
- 79)** Fatores como aumento de CO₂ dissolvido na água do mar, diferença de pressão decorrente da

profundidade dos oceanos e das fossas oceânicas e mesmo reflexos do aquecimento global que podem levar a aumento da temperatura da água são fatores de diagênese e interferem na formação das rochas e sedimentos carbonáticos.

- 80)** Devido ao efeito tonoscópico infere-se que a água do mar deverá apresentar ponto de ebulição abaixo de 0°C em 1 atm.

Espaço reservado para rascunho

IX Olimpíada de Química

Modalidade B – Questões

Discursivas

QUESTÃO 01)

Diagrama de fases da água

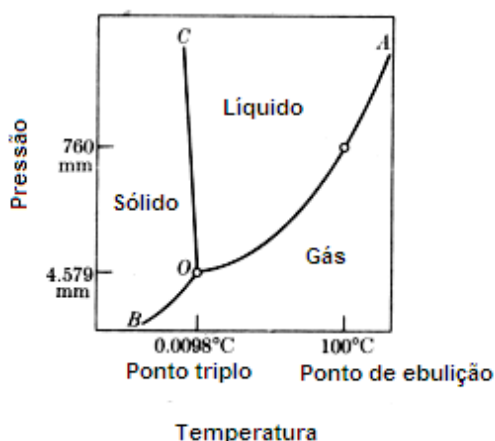
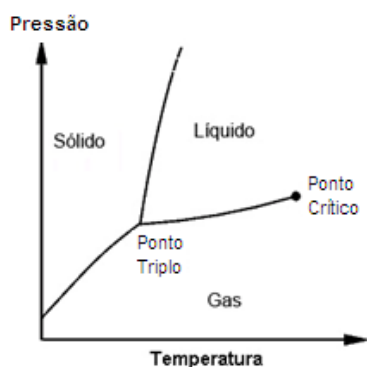


Diagrama de fases do CO₂



Os diagramas de fases nos fornecem informações sobre a densidade das fases. Com base nestas informações e nos diagramas fornecidos, responda as questões:

- Qual a fase mais densa e a menos densa das substâncias? Justifique sua resposta.
- Explique a diferença entre a inclinação das linhas que limitam as fases sólida e líquida das duas substâncias.

QUESTÃO 02) Um adolescente, ao participar de uma festa, abusou na quantidade de bebida alcoólica ingerida e acabou indo parar num hospital. Ao medir a dosagem de álcool (etanol) no sangue do adolescente, obteve-se o valor de 0,165 g por 100 ml de sangue. Considerando que o volume total de sangue do adolescente seja de 7,0 litros e que 12 % do álcool ingerido por ele encontram-se em seu sangue, calcule quantas doses de bebida alcoólica o adolescente deve ter ingerido. Para marcação no cartão de respostas, despreze a parte fracionária caso exista.

Dados:

- Uma dose de bebida = 30 ml
- Densidade do álcool (etanol) = 0,80 g/cm³
- Porcentagem, em volume de etanol na bebida = 40 %

QUESTÃO 03) Walther Hermann Nernst (1864-1941), um químico alemão, foi o primeiro a deduzir uma equação que permitiu calcular a diferença de potencial existente entre um metal e a solução de seus íons, ou seja, o potencial de eletrodo. Essa equação é conhecida atualmente como equação de Nernst, e é representada a seguir:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Em que E é o potencial do eletrodo, E^o é o potencial padrão, F a constante de Faraday, n o número de elétrons transferidos na reação, R a constante dos gases ideais, Q o quociente de equilíbrio e T a temperatura.

Texto adaptado de:

<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc17/a12.pdf>

A fim de simplificar a equação, como RT/F é uma constante de valor 0,025693 V e a transformação de ln para log é feita através da

relação $\ln(x) = 2,303 \cdot \log(x)$, temos que a equação de Nernst pode ser simplificada para:

$$E = E^\circ - \frac{0,05916 V}{n} \log Q$$

Considere a reação em que o Zn^{2+} é reduzido a zinco metálico. Sabendo-se que o potencial padrão da reação é $-0,76V$, calcule a concentração de Zn^{2+} na célula quando o potencial do eletrodo for de $-0,81V$. (Dado: $10^{-0,69} = 0,204$)

QUESTÃO 04) Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho: A espectroscopia no Infravermelho é uma técnica muito útil para encontrar grupos funcionais. Cada estrutura tem uma vibração característica, o que possibilita a identificação com certa precisão. Aparecem no espectro de infravermelho apenas as vibrações que provocam mudança no momento de dipolo molecular. Essa técnica não consegue oferecer uma descrição certa da estrutura da molécula, mas indica, dentro do conjunto gigantesco de grupos funcionais da Química, quais são os grupos funcionais da molécula em estudo. As bandas do espectro são identificadas pelo seu número de onda (muitas vezes chamado erroneamente de frequência). As bandas mais comuns e suas intensidades estão na tabela abaixo:

Vibração (estiramento)	Faixa do número de Onda	Característica da banda
C – H	3350 – 2840 cm^{-1}	Forte
C = C	1680 – 1620 cm^{-1}	Fraca a média
C \equiv C	2260 – 2100 cm^{-1}	Fraca a média
C = O	1820 – 1630 cm^{-1}	Forte
C – O	1300 – 1000 cm^{-1}	Forte
O – H (álcool)	3650 – 3100 cm^{-1}	Forte, larga
O – H (ácido)	3200 – 2500 cm^{-1}	Larga
C – N	1360 – 1030 cm^{-1}	Fraca a média
N – H (amina)	3600 – 3200 cm^{-1}	Fraca a média

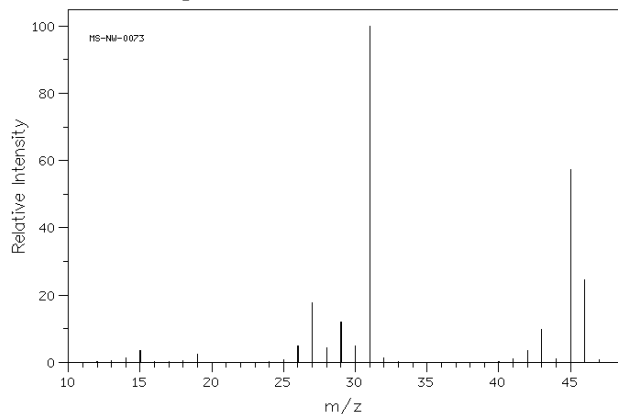
N – H (amida)	3500 – 3070 cm^{-1}	Média
---------------	-----------------------	-------

Ressonância Magnética Nuclear: A técnica de RMN é, talvez, a técnica mais poderosa para a descoberta de estruturas moleculares. O fenômeno que permite o uso dessa técnica é, simplificada, a orientação dos spins nucleares com um campo magnético externo e a captação do sinal gerado com a relaxação dos spins, i. e, quando eles retornam para a situação de equilíbrio. Um dos átomos mais investigados nessa técnica é o isótopo 1H .

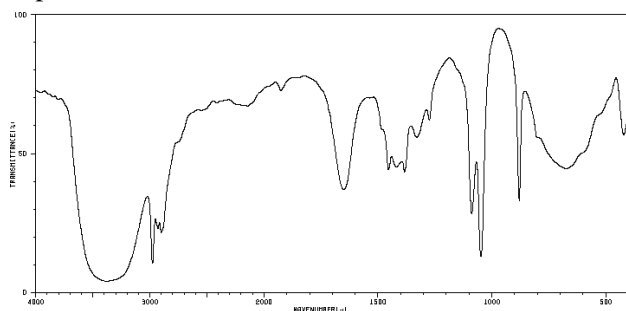
O sinal gerado pelos prótons quando eles retornam ao equilíbrio depende do ambiente pelo qual esse hidrogênio está cercado. Duas características devem ser observadas no sinal. A primeira, o deslocamento químico, define a posição do pico no eixo horizontal. Quanto mais próximo do zero da escala, mas se diz que o hidrogênio é blindado; quanto mais longe no sentido positivo, mais desblindado. Essa denominação reflete a blindagem eletrônica sobre o próton, se o hidrogênio estiver ligado a um carbono ligado a uma espécie eletrorretiradora, será mais desblindado. Isso não ocorre, entretanto, se o hidrogênio pertencer a uma hidroxila ou um grupo amino, pois prótons nesses grupos funcionais estão sujeitos a serem intercambiados e são bastante influenciados pelas condições experimentais; seus deslocamentos químicos podem estar entre 5 e zero e normalmente não interagem com hidrogênios vizinhos.

A segunda, a multiplicidade do sinal, dá informações preciosas sobre a vizinhança do hidrogênio. É descrita pela fórmula $M = n + 1$, onde n é a soma do número de hidrogênios nos carbonos vizinhos. O propano, por exemplo, tem dois sinais, um tripleto ($M = 3$) equivalente às metilas terminais da molécula e um hepteto ($M = 6$), sinal do metileno do meio da molécula. A técnica de RMN leva em consideração a simetria da molécula, se uma molécula possui k hidrogênios simétricos, possuirá apenas um sinal. O número abaixo do sinal corresponde ao número de hidrogênios que respondem a nesse deslocamento químico.

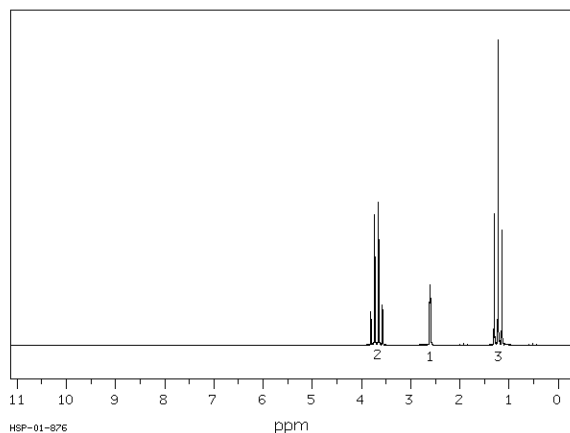
Considere os espectros abaixo:
Espectro de Massas por Impacto de Elétrons:



Espectro de Infravermelho:



Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio:



Sabendo que essa molécula tem C, H e um átomo X (O ou N), qual é a molécula que origina esses espectros? Para confirmar, indique que aspectos dos espectros de massa, infravermelho e RMN levaram a essa conclusão.

QUESTÃO 05)**Por que a cafeína mantém você acordado?**

A cafeína funciona mudando a química do cérebro. Ela bloqueia a ação natural de um componente químico do cérebro associado ao sono.

Uma substância química chamada adenosina se une a receptores a no cérebro e causa sonolência ao diminuir a atividade das células nervosas. No cérebro, a combinação de adenosina também faz com

que os vasos sanguíneos se dilatam (presumivelmente para permitir que entre mais oxigênio durante o sono). A adenosina é produzida pela sua atividade diária.

Para uma célula nervosa, a cafeína se parece com a adenosina. A cafeína, portanto, se combina aos receptores de adenosina. No entanto, ela não diminui a atividade das células da mesma forma. As células não conseguem mais perceber a adenosina porque a cafeína tomou todos os receptores aos quais a adenosina se junta. Então, ao invés de diminuir a atividade por causa do nível de adenosina, as células aumentam sua atividade. Você pode ver que a cafeína também faz com que os vasos sanguíneos do cérebro se contraíam, uma vez que bloqueia a capacidade da adenosina de dilatá-los. A hipófise percebe toda essa atividade e pensa que algum tipo de emergência deve estar ocorrendo, então libera hormônios que ordenam que as glândulas supra-renais produzam adrenalina (epinefrina). A adrenalina é, sem dúvida, o hormônio do alerta "lutar ou correr" e tem vários efeitos em seu corpo:

Isto explica o motivo de, depois de tomar uma xícara grande de café, suas mãos esfriarem, seus músculos se enrijecerem, você fica agitado e pode sentir as batidas de seu coração aumentarem.

A cafeína também aumenta os níveis de dopamina, da mesma forma que as anfetaminas (a heroína e a cocaína também manipulam os níveis de dopamina ao diminuir a taxa de reabsorção dessa substância). A dopamina é um neurotransmissor que ativa o centro de prazer em certas partes do cérebro. É óbvio que o efeito da cafeína é muito menor que o da heroína, mas o mecanismo é o mesmo. Suspeita-se que o efeito da dopamina contribui para a dependência à cafeína.

O problema com a cafeína são os efeitos a longo prazo. Como você pode imaginar, manter seu corpo em um estado de emergência o dia todo não é muito saudável, e pode fazer com que você fique nervoso e irritado.

O maior problema a longo prazo é o efeito que a cafeína tem no sono. A recepção de adenosina é importante para o sono, especialmente para o sono profundo. A meia-vida da cafeína em seu corpo é

cerca de seis horas. Isso quer dizer que se você consome uma xícara grande de café com 200 mg de cafeína às 3 da tarde, então às 9 da noite ainda há cerca de 100 mg de cafeína em seu organismo. Você

pode conseguir dormir, mas seu corpo vai provavelmente sentir falta dos benefícios do sono profundo.

<<http://ciencia.hsw.uol.com.br/questao531.html>>

a) Obtenha, passo a passo, uma fórmula para calcular a massa de um elemento em função do seu tempo de meia vida.

b) Obtenha a massa da cafeína que existirá no corpo humano, se uma pessoa beber 200ml de Coca cola a cada meia hora, por duas horas. Dados: Absorção da cafeína no corpo = 16%, concentração de cafeína na coca cola : 0,095mg/mL e tempo de meia vida da cafeína = 6 horas.