

GABARITO QUÍMICA

Questão 1

A pilha de lítio-iodo foi desenvolvida para uso em marca-passos, com durabilidade de cerca de 10 anos e não liberando gases tóxicos ao paciente. Sua estrutura hermeticamente fechada consiste em iodo aglomerado em polímero envolto pelo lítio, sendo o conjunto blindado em aço inoxidável.

Potenciais-padrão de redução com base no eletrodo padrão de hidrogênio.:

Íons	$O_2, H^+ H_2O_2$	$I_2 I^-$	$O_2, H_2O OH^-$	$Li^+ Li$	$H^+, H_2O_2 H_2O$
E^0 (V)	+0,68	+0,54	+0,40	-3,04	+1,78

Considerando as condições padrão, determine:

- as semirreações e a reação global da pilha;
- a diferença de potencial (ddp) máxima da célula eletroquímica;
- a variação máxima da energia de Gibbs;
- a variação da energia de Gibbs e ddp mínimas para uma possível recarga total da pilha.

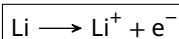
Gabarito

A diferença entre os potenciais de redução do iodo e do lítio fornece a ddp da pilha. A energia de Gibbs é calculada para a reação global escrita; a recarga corresponde à reação inversa.

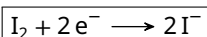
Etapla 1. (a) Escreva as semirreações e a reação global.

Entre os pares que participam da pilha, $Li^+ | Li$ tem o menor potencial de redução. Assim, o lítio sofre oxidação no ânodo, enquanto o iodo sofre redução no cátodo.

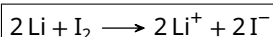
Ânodo (oxidação do lítio):



Cátodo (redução do iodo):



Multiplicando a oxidação por dois e somando as semirreações, obtém-se:



Etapla 2. (b) Calcule a ddp máxima.

A ddp é a diferença entre os potenciais-padrão de redução do cátodo e do ânodo:

$$\begin{aligned} E_{\text{pilha}}^0 &= E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ânodo}}^0 \\ &= 0,54\text{ V} - (-3,04\text{ V}) \\ &= 3,58\text{ V} \end{aligned}$$

Etapla 3. (c) Calcule a variação de energia de Gibbs.



Para o consumo de 2 mol de lítio e 1 mol de iodo, transferem-se 2 mol de elétrons. Com a constante de Faraday fornecida na folha de dados, a variação de energia é:

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= -n_e F E_{\text{pilha}}^0 \\ &= -(2 \text{ mol}) \left(96\,500 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right) (3,58 \text{ V}) \\ &= -690\,940 \text{ J} \\ &= \boxed{-690,94 \text{ kJ}}\end{aligned}$$

Como a quantidade de reagentes na pilha não foi informada, esse valor se refere à proporção molar indicada, e não à energia total de uma pilha específica.

Etapa 4. (d) Determine a energia e a ddp para a recarga.

A reação inversa tem variação de Gibbs de mesmo módulo e sinal positivo, para a mesma quantidade de reagentes:

$$\Delta G_{\text{recarga}}^0 = \boxed{+690,94 \text{ kJ}}$$

O limite reversível da ddp externa é igual à ddp da pilha:

$$E_{\text{externa, min.}} = \boxed{3,58 \text{ V}}$$

Para que haja corrente de recarga, a ddp aplicada deve ser ligeiramente superior a esse limite.

Questão 2

Em um julgamento, tendo em vista o grande número de pessoas acusadas, o juiz criou dois dispositivos distintos para limitar o tempo de sustentação oral, um para o defensor, e outro para o acusador. Para medir esses tempos, preparou dispositivos químicos distintos e isolados, nos quais uma solução de HCl com concentração igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é gotejada. O dispositivo do defensor consiste em um recipiente contendo 1 litro de solução aquosa contendo 795 mg de carbonato de sódio e o do acusador um recipiente contendo 1 litro de solução aquosa contendo 840 mg de bicarbonato de sódio. Utilizando traços de indicador com viragem em pH neutro, ajustou a dosagem das gotas para 20 gotas por minuto, iniciando junto com a sustentação oral do defensor, e 40 gotas por minuto, iniciando junto com a sustentação oral do acusador. As falas serão interrompidas no momento da viragem do indicador.

Calcule os tempos de viragem do indicador para a defesa e para a acusação, considerando que cada gota de solução de HCl contém 0,05 mL.

Gabarito

A quantidade de ácido em cada gota e a estequiometria da neutralização determinam o número de gotas necessário. Admitese que a viragem corresponda à neutralização completa dos sais.

Etapa 1. Calcule a quantidade de ácido por gota.

O produto da concentração pelo volume de uma gota, expresso em litros, fornece a quantidade de HCl:

$$\begin{aligned}n_{\text{gota}} &= c_{\text{HCl}} V_{\text{gota}} \\ &= \left(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) (0,05 \times 10^{-3} \text{ L}) \\ &= 5 \times 10^{-6} \text{ mol}\end{aligned}$$

Etapa 2. Calcule a quantidade de cada sal.

Para o carbonato de sódio, a massa é 0,795 g e a massa molar é $106 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$:



$$\begin{aligned}n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \\&= \frac{0,795 \text{ g}}{106 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\&= 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

Para o bicarbonato de sódio, a massa é 0,840 g e a massa molar é $84 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$:

$$\begin{aligned}n_{\text{NaHCO}_3} &= \frac{m_{\text{NaHCO}_3}}{M_{\text{NaHCO}_3}} \\&= \frac{0,840 \text{ g}}{84 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\&= 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\end{aligned}$$

Etapas 3. Relacione o consumo de ácido à neutralização.

Na neutralização completa, cada mol de Na_2CO_3 consome 2 mol de HCl, enquanto cada mol de NaHCO_3 consome 1 mol de HCl.

Etapas 4. Determine a quantidade total de ácido.

Aplicando essas proporções aos dois recipientes:

$$\begin{aligned}n_{\text{ácido, defesa}} &= 2n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \\&= 2(7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}) \\&= 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \\n_{\text{ácido, acusação}} &= n_{\text{NaHCO}_3} \\&= 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\end{aligned}$$

Etapas 5. Calcule o número de gotas e os tempos.

Dividindo a quantidade total de ácido pela quantidade em cada gota, obtém-se:

$$\begin{aligned}N_{\text{defesa}} &= \frac{1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}}{5 \times 10^{-6} \text{ mol}} \\&= 3000 \\N_{\text{acusação}} &= \frac{1 \times 10^{-2} \text{ mol}}{5 \times 10^{-6} \text{ mol}} \\&= 2000\end{aligned}$$

O tempo é o número de gotas dividido pela taxa de gotejamento:

$$\begin{aligned}t_{\text{defesa}} &= \frac{3000}{20 \text{ min}^{-1}} \\&= 150 \text{ min} \\t_{\text{acusação}} &= \frac{2000}{40 \text{ min}^{-1}} \\&= 50 \text{ min}\end{aligned}$$

Esses tempos são os de neutralização completa. A coincidência desse ponto com a viragem em pH neutro é uma hipótese adicional; o pH também depende dos equilíbrios do sistema carbonato e da saída de CO_2 .



Questão 3

Dois compostos distintos, **A** e **B**, ambos com fórmula molecular C_4H_8 , geram resultado positivo para o teste com água de bromo. A reação de **A** com HBr na ausência de peróxido gera uma mistura racêmica e, na presença de peróxido, gera majoritariamente o produto **X**. O composto **B**, por sua vez, ao reagir com HBr na ausência de peróxido gera majoritariamente o produto **Y** e, na presença do peróxido, o produto **Z**.

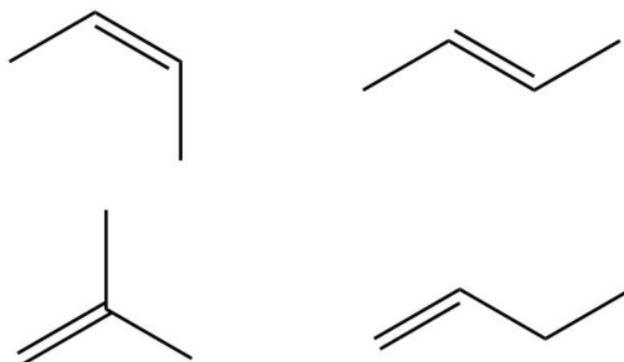
Apresente as estruturas moleculares dos compostos **A**, **B**, **X**, **Y** e **Z**, sabendo que os mesmos são opticamente inativos e que possuem estruturas moleculares distintas.

Gabarito

A identificação parte dos alcenos de fórmula C_4H_8 e compara os produtos da adição de HBr com e sem peróxido. A exigência de compostos opticamente inativos é interpretada como ausência de quiralidade nas estruturas pedidas.

Etapa 1. Liste os alcenos candidatos.

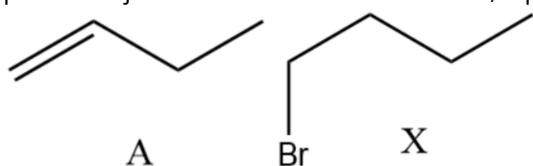
O teste com água de bromo é compatível com a presença de uma dupla ligação. Os candidatos são cis-but-2-eno, trans-but-2-eno, 2-metilprop-1-eno e but-1-eno:



Etapa 2. Identifique A e o produto X.

Sem peróxido, a adição segue a regra de Markovnikov. O 2-metilprop-1-eno produz um haleto aquiral, por isso não explica a mistura racêmica formada por **A**. Os butenos de cadeia normal podem produzir 2-bromobutano, que possui um carbono quiral.

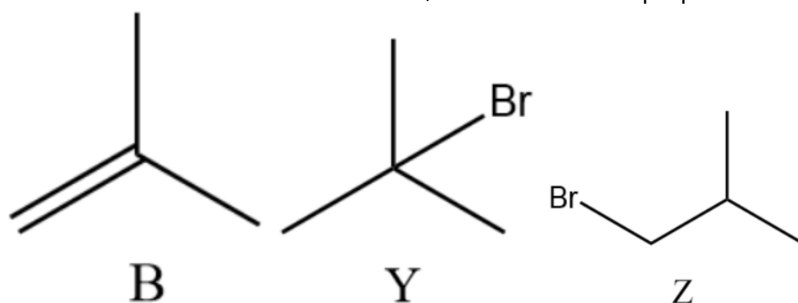
Com peróxido, a adição segue a orientação anti-Markovnikov. O but-2-eno ainda produziria 2-bromobutano. Já o but-1-eno produz majoritariamente o 1-bromobutano, aquiral, compatível com **X**. Portanto, **A** é o but-1-eno e **X** é o 1-bromobutano:



Etapa 3. Identifique B e os produtos Y e Z.

O composto **B** deve ser diferente de **A** e formar dois produtos de estruturas distintas, **Y** e **Z**. O but-2-eno produziria 2-bromobutano nas duas condições, sem satisfazer essa exigência. Assim, **B** é o 2-metilprop-1-eno.

Sem peróxido, o bromo se liga ao carbono mais substituído e forma **Y**, o 2-bromo-2-metilpropano. Com peróxido, liga-se ao carbono menos substituído e forma **Z**, o 1-bromo-2-metilpropano:



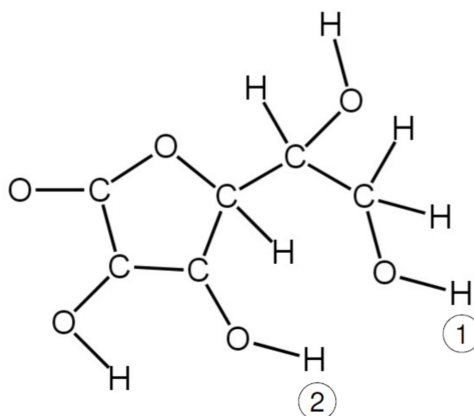
As estruturas representadas correspondem aos seguintes compostos:



A : but-1-eno
B : 2-metilprop-1-eno
X : 1-bromobutano
Y : 2-bromo-2-metilpropano
Z : 1-bromo-2-metilpropano

Questão 4

O ácido ascórbico tem fórmula molecular $C_6H_8O_6$ e parte de suas ligações químicas estão representadas abaixo.



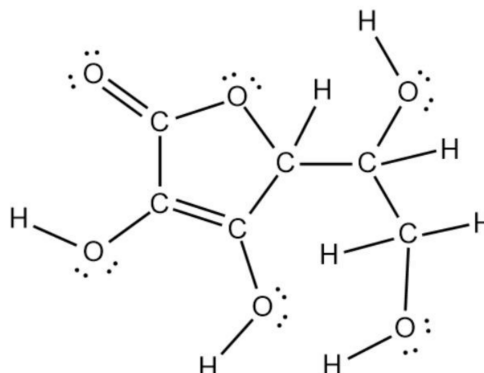
- a) Apresente a estrutura de Lewis do ácido ascórbico.
- b) Com base na estrutura eletrônica, qual é o hidrogênio mais ácido dentre os hidrogênios assinalados por 1 e 2? Justifique.

Gabarito

A estrutura de Lewis é obtida completando os octetos e os pares de elétrons não ligantes. A acidez dos hidrogênios é comparada pela estabilidade das bases conjugadas formadas após a perda de H^+ .

Etapas 1. (a) Complete a estrutura de Lewis.

São necessárias uma ligação dupla $C=O$ e uma ligação dupla $C=C$ no anel. Cada oxigênio possui dois pares de elétrons não ligantes, representados pelos pontos:



Etapas 2. (b) Compare a estabilidade das bases conjugadas.

Após a saída do hidrogênio 2, a carga negativa é estabilizada por ressonância no sistema conjugado do anel, que inclui a ligação dupla e a carbonila. A perda do hidrogênio 1 forma um alcóxido sem essa estabilização por ressonância. Como a base conjugada formada pela perda do hidrogênio 2 é mais estável, esse hidrogênio é o mais ácido:



Hidrogênio 2

Questão 5

De modo a estimar o peso atômico de um elemento **X**, um cientista do século XIX escolheu um procedimento criativo. Ele preparou 4 compostos **A**, **B**, **C** e **D** contendo o elemento químico **X**, em proporções mássicas conforme tabela abaixo. Na sequência, transferiu-os, individualmente, para frascos idênticos, previamente evacuados, até que todos atingissem 1 atm de pressão, na temperatura de 525 K, na qual sabia que todos os compostos se comportariam como gases ideais. O cientista repetiu o experimento com nitrogênio, e pesou, então, todos os frascos, mantendo as condições de temperatura e pressão, montando a seguinte tabela.:

Gás	% em massa de X	Massa de gás (g)
N ₂	0,0	2,8
A	97,3	3,65
B	83,5	8,5
C	89,1	11,95
D	92,2	15,4

Com base nestas informações, identifique o elemento químico **X**.

Gabarito

O nitrogênio permite calcular o volume dos frascos e a quantidade de matéria comum a todos os gases. Com as massas molares dos compostos, testa-se se as porcentagens de X correspondem a números inteiros de átomos de cloro por molécula.

Etapla 1. Calcule o volume do frasco.

A quantidade de matéria de nitrogênio é:

$$\begin{aligned}n_{\text{N}_2} &= \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} \\&= \frac{2,8 \text{ g}}{28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\&= 0,1 \text{ mol}\end{aligned}$$

Pela equação dos gases ideais, com a constante da folha de dados:

$$\begin{aligned}V &= \frac{nRT}{P} \\&= \frac{(0,1 \text{ mol})(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}})(525 \text{ K})}{1 \text{ atm}} \\&= 4,305 \text{ L}\end{aligned}$$

Etapla 2. Determine as massas molares dos compostos.

Os frascos têm os mesmos valores de pressão, volume e temperatura. Assim, todos contêm 0,1 mol de gás. Dividindo cada massa por essa quantidade:



$$\begin{aligned}M_A &= \frac{3,65 \text{ g}}{0,1 \text{ mol}} \\&= 36,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\M_B &= \frac{8,5 \text{ g}}{0,1 \text{ mol}} \\&= 85 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\M_C &= \frac{11,95 \text{ g}}{0,1 \text{ mol}} \\&= 119,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\M_D &= \frac{15,4 \text{ g}}{0,1 \text{ mol}} \\&= 154 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Etapla 3. Teste a identificação de X como cloro.

A massa molar de **A** é compatível com a do HCl. Usando $M_{\text{Cl}} = 35,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, a porcentagem de cloro nesse composto seria:

$$\begin{aligned}p_{\text{Cl,A}} &= \frac{35,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{36,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 100\% \\&\approx 97,3\%\end{aligned}$$

O valor coincide com o da tabela. Para testar a hipótese nos demais compostos, calcula-se a massa de X contida em um mol de cada um:

$$\begin{aligned}m_{\text{X,B}} &= 0,835 \cdot 85 \text{ g} \\&= 70,975 \text{ g} \\m_{\text{X,C}} &= 0,891 \cdot 119,5 \text{ g} \\&= 106,4745 \text{ g} \\m_{\text{X,D}} &= 0,922 \cdot 154 \text{ g} \\&= 141,988 \text{ g}\end{aligned}$$

Dividindo essas massas por $35,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, obtêm-se aproximadamente 2 mol, 3 mol e 4 mol de átomos de cloro por mol de **B**, **C** e **D**, respectivamente. As pequenas diferenças em relação aos inteiros são compatíveis com o arredondamento das porcentagens. Portanto, o elemento é:

$$X = \boxed{\text{Cl (cloro)}}$$

Questão 6

O Iodo-131 (^{131}I) é um isótopo radioativo emissor de elétrons que pode ser utilizado na medicina nuclear para procedimentos analíticos, sendo sua constante de decaimento $1,003 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Calcule o número de dias para que uma amostra inicial de ^{131}I com massa de $8,22 \times 10^{-13} \text{ g}$ não seja detectada por um contador Geiger, que possui um limite mínimo de detecção de $1 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}$.

Gabarito

A atividade inicial é calculada a partir do número de átomos de iodo. A comparação com o limite do detector fornece o número de meias-vidas necessário para que a amostra deixe de ser detectada.

Etapla 1. Calcule a atividade inicial.

Usando a massa molar de $131 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ e a constante de Avogadro, obtêm-se o número inicial de átomos:



$$\begin{aligned}
 N_0 &= \frac{m_0}{M_t} N_A \\
 &= \frac{8,22 \times 10^{-13} \text{ g}}{131 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} (6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \\
 &\approx 3,7774 \times 10^9
 \end{aligned}$$

A atividade é o produto da constante de decaimento pelo número de átomos:

$$\begin{aligned}
 A_0 &= kN_0 \\
 &\approx (1,003 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1})(3,7774 \times 10^9) \\
 &\approx 3,789 \times 10^3 \text{ Bq}
 \end{aligned}$$

Etapa 2. Converta o limite de detecção.

Da folha de dados, $1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$. Portanto:

$$\begin{aligned}
 A_{\text{lim}} &= 1 \times 10^{-4} \mu\text{Ci} \\
 &= 1 \times 10^{-10} \text{ Ci} \\
 &= (1 \times 10^{-10} \text{ Ci})(3,7 \times 10^{10} \frac{\text{Bq}}{\text{Ci}}) \\
 &= 3,7 \text{ Bq}
 \end{aligned}$$

Etapa 3. Determine a meia-vida do iodo.

A meia-vida se relaciona com a constante de decaimento por:

$$\begin{aligned}
 t_{1/2} &= \frac{\ln 2}{k} \\
 &\approx \frac{0,693}{1,003 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}} \\
 &\approx 690\,927 \text{ s} \\
 &\approx 8 \text{ dias}
 \end{aligned}$$

Etapa 4. Calcule o tempo até o limite de detecção.

A atividade inicial é aproximadamente 2^{10} vezes o limite de detecção. Pela lei de decaimento:

$$\begin{aligned}
 A &= A_0 2^{-t/t_{1/2}} \\
 \frac{A_{\text{lim}}}{A_0} &\approx 2^{-10} \\
 2^{-t/t_{1/2}} &\approx 2^{-10}
 \end{aligned}$$

São necessárias aproximadamente dez meias-vidas:

$$\begin{aligned}
 t &\approx 10t_{1/2} \\
 &\approx 10 \cdot 8 \text{ dias} \\
 &\approx \boxed{80 \text{ dias}}
 \end{aligned}$$

Após cerca de 80 dias, a atividade fica abaixo do limite de detecção.

Questão 7

Um certo aldeído **B** é subsequente ao aldeído **A** na série homóloga de aldeídos de cadeia normal. Uma alíquota de 20 g do aldeído **B** é adicionada a 100 g de uma solução aquosa contendo 30% em massa do aldeído **A**. A adição de uma solução amoniacal de AgNO_3 a 8,25 g dessa solução de aldeídos resulta na precipitação de 21,6 g de prata.

Forneça a nomenclatura dos aldeídos **A** e **B**.

**Gabarito**

A diferença entre as massas molares dos aldeídos é a de um grupo CH_2 . As massas da alíquota e a quantidade de prata precipitada permitem montar uma equação para identificar os dois compostos.

Etapas 1. Relacione as massas molares dos aldeídos.

Como **B** sucede **A** na série homóloga, ele possui um grupo CH_2 a mais:

$$M_B = M_A + 14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Etapas 2. Calcule as massas presentes na alíquota.

A solução final tem 120 g, dos quais 20 g são de **B** e 30 g são de **A**. As massas na alíquota de 8,25 g são proporcionais às massas na solução:

$$\begin{aligned} m_A &= \frac{8,25 \text{ g}}{120 \text{ g}} \cdot 30 \text{ g} \\ &= 2,0625 \text{ g} \\ m_B &= \frac{8,25 \text{ g}}{120 \text{ g}} \cdot 20 \text{ g} \\ &= 1,375 \text{ g} \end{aligned}$$

Etapas 3. Relacione a prata precipitada à quantidade de aldeídos.

Na estequiometria de Tollens adotada, cada mol de aldeído reduz dois mols de íons prata. A quantidade de prata metálica é:

$$\begin{aligned} n_{\text{Ag}} &= \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} \\ &= \frac{21,6 \text{ g}}{108 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &= 0,2 \text{ mol} \end{aligned}$$

Assim, a quantidade total de aldeídos na alíquota é:

$$\begin{aligned} n_A + n_B &= \frac{n_{\text{Ag}}}{2} \\ &= 0,1 \text{ mol} \end{aligned}$$

Etapas 4. Determine as massas molares e os nomes.

Substituindo as massas da alíquota e a relação entre as massas molares:

$$\frac{2,0625 \text{ g}}{M_A} + \frac{1,375 \text{ g}}{M_A + 14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,1 \text{ mol}$$

Para resolver, seja x o valor numérico de M_A em $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Multiplicando a equação por $x(x + 14)$ e reunindo os termos:

$$\begin{aligned} 0,1x^2 - 2,0375x - 28,875 &= 0 \\ (x - 30)(0,1x + 0,9625) &= 0 \end{aligned}$$

A raiz negativa não representa uma massa molar. A raiz positiva fornece:

$$\begin{aligned} M_A &= 30 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ M_B &= 30 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 14 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Essas massas correspondem a CH_2O e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Os nomes são:

A : metanal (formaldeído)
B : etanal (acetaldeído)

**Questão 8**

Um cilindro adiabático dotado de uma tampa móvel que pode se deslocar para cima e para baixo sem atrito é alimentado com 440 mg de propano e 1,60 g de oxigênio aquecidos. Durante a admissão dos gases, a tampa vai se deslocando até parar em sua posição final, de forma que a pressão se estabelece a 2,0 atm e a temperatura a 333 K. Os gases são, então, ignitados. Ocorre a combustão instantânea e completa da mistura à temperatura de combustão de 3000 K, que gera apenas produtos gasosos e ocasiona novo deslocamento da tampa. A temperatura final medida, após a parada da tampa na nova posição, é de 2000 K.

Considere:

- i) comportamento ideal dos gases;
- ii) que a montagem é suficientemente hermética para evitar o escape de gases;
- iii) que para as faixas de pressão e temperatura a serem consideradas no problema, as capacidades caloríficas dos produtos são constantes.

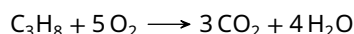
Calcule a capacidade calorífica dos produtos da mistura de gases resultante.

Gabarito

A estequiometria da combustão determina a quantidade de produtos gasosos. Seus volumes antes e depois da expansão permitem calcular o trabalho realizado e, pela primeira lei da termodinâmica, a capacidade calorífica da mistura.

Etapa 1. Calcule as quantidades de reagentes e produtos.

A combustão completa do propano é:



As quantidades iniciais dos reagentes são:

$$\begin{aligned} n_{\text{C}_3\text{H}_8} &= \frac{0,440 \text{ g}}{44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &= 0,01 \text{ mol} \\ n_{\text{O}_2} &= \frac{1,60 \text{ g}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &= 0,05 \text{ mol} \end{aligned}$$

A proporção é estequiométrica, de modo que os dois reagentes se consomem totalmente. A quantidade total de gás passa de $n_1 = 0,06 \text{ mol}$ para:

$$\begin{aligned} n_2 &= (3 + 4)n_{\text{C}_3\text{H}_8} \\ &= 7 \cdot 0,01 \text{ mol} \\ &= 0,07 \text{ mol} \end{aligned}$$

Etapa 2. Determine os volumes nas três situações.

Antes da combustão, a pressão é 2,0 atm e a temperatura é 333 K. Pela equação dos gases ideais:

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{n_1 R T_1}{P_1} \\ &= \frac{(0,06 \text{ mol})(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}})(333 \text{ K})}{2,0 \text{ atm}} \\ &\approx 0,82 \text{ L} \end{aligned}$$

Como a combustão é instantânea, considera-se que a tampa ainda não se deslocou ao final da reação. Nessa segunda situação, $V_2 = V_1$, $n_2 = 0,07 \text{ mol}$ e $T_2 = 3000 \text{ K}$.

Após a expansão, a pressão volta a se igualar à pressão externa de 2,0 atm. Com $n_3 = n_2$ e $T_3 = 2000 \text{ K}$:



$$\begin{aligned}V_3 &= \frac{n_3 RT_3}{P_3} \\&= \frac{(0,07 \text{ mol})(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}})(2000 \text{ K})}{2,0 \text{ atm}} \\&= 5,74 \text{ L}\end{aligned}$$

Etapla 3. Aplique a primeira lei à expansão adiabática.

Entre as situações 2 e 3, não há troca de calor. Tomando W como o trabalho realizado pelo gás contra a pressão externa constante:

$$\begin{aligned}\Delta U &= -W \\C_V(T_3 - T_2) &= -P_{\text{ext}}(V_3 - V_2)\end{aligned}$$

Isolando a capacidade calorífica total da mistura:

$$\begin{aligned}C_V &= \frac{P_{\text{ext}}(V_3 - V_2)}{T_2 - T_3} \\&\approx \frac{2,0 \text{ atm}(5,74 \text{ L} - 0,82 \text{ L})}{3000 \text{ K} - 2000 \text{ K}} \\&= 0,00984 \frac{\text{atm L}}{\text{K}}\end{aligned}$$

Os valores de R na folha de dados dão $0,082 \text{ atm L} \approx 8,3 \text{ J}$. Logo:

$$\begin{aligned}C_V &\approx 0,00984 \frac{\text{atm L}}{\text{K}} \cdot \frac{8,3 \text{ J}}{0,082 \text{ atm L}} \\&\approx 0,996 \frac{\text{J}}{\text{K}} \\&\approx \boxed{1,0 \frac{\text{J}}{\text{K}}}\end{aligned}$$

Esse é o valor de C_V para toda a mistura de produtos, obtido da variação de energia interna.

Questão 9

Uma molécula **A** em fase gasosa está sujeita a processos reacionais envolvendo ativação e desativação por colisões moleculares e sua autodecomposição, abrangendo as seguintes etapas:

- Etapa 1: ativação molecular $A + A \longrightarrow A^* + A$ constante de velocidade k_1
- Etapa 2: desativação molecular $A + A^* \longrightarrow A + A$ constante de velocidade k_2
- Etapa 3: autodecomposição $A^* \longrightarrow B$ constante de velocidade k_3

Considere que:

- i) o composto ativado **A*** é formado e consumido com a mesma velocidade;
- ii) k_1 , k_2 e k_3 possuem a mesma ordem de grandeza;
- iii) a lei de velocidade de formação de **B** é expressa apenas em termos da concentração de **A** e das três constantes de velocidade.

Determine a ordem aproximada da formação de **B** e a constante de reação em altíssimas pressões de **A**.

Gabarito

A condição de formação e consumo de **A*** à mesma velocidade permite eliminar esse intermediário da lei de velocidade. Em seguida, aplica-se o limite de alta concentração de **A**.

Etapla 1. Determine a concentração do intermediário.

A espécie ativada é formada na etapa 1 e consumida nas etapas 2 e 3. Pela condição dada no enunciado:

$$v_1 = v_2 + v_3$$

$$k_1[A]^2 = [A^*](k_2[A] + k_3)$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3}$$

Etapla 2. Expresse a velocidade de formação de B.

Na reação global $A \longrightarrow B$, B é formado na etapa 3. Substituindo a concentração do intermediário na lei dessa etapa elementar:

$$v_B = k_3[A^*]$$

$$= \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}$$

Etapla 3. Aplique o limite de altíssimas pressões.

Quando a concentração de A é muito alta, $k_2[A] \gg k_3$. Portanto:

$$v_B \approx \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A]}$$

$$= \frac{k_1 k_3}{k_2} [A]$$

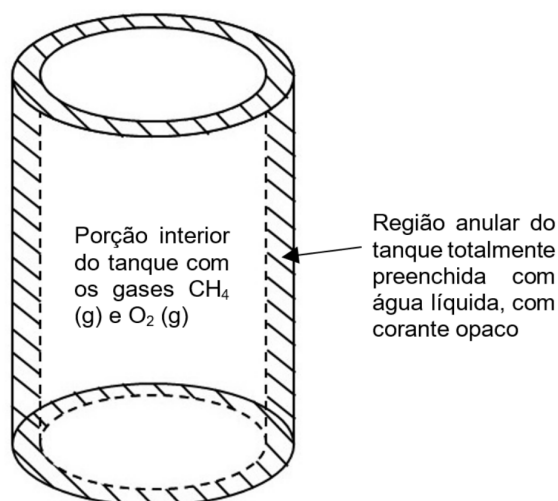
A velocidade é proporcional à primeira potência da concentração de A. Assim:

Ordem 1

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

Questão 10

Um determinado número de mágica é conduzido em um tanque cilíndrico rígido de parede dupla transparente a 27 °C, em que são injetados os gases metano e oxigênio em sua porção interior, fechada, de 1400 L; e acrescentada água líquida com corante opaco, ocupando o volume total de sua região anular de 180 L, aberta no topo, conforme indicado na visão esquemática do tanque ilustrada na Figura abaixo:



Em resumo, o funcionamento normal do dispositivo para o número de mágica abrange:



- Passo 1: $\text{CH}_4(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ são injetados na porção interior do tanque com volume útil de 1400 L e ocorre a combustão a 27°C , com consumo total dos reagentes;
- Passo 2: imediatamente após a combustão, a porção anular do tanque é aberta em seu topo, de modo que a água líquida esteja à pressão de 1 atm, e o calor da combustão seja transferido integralmente para a mesma, sendo este o equivalente para vaporizar toda a água líquida com corante; e
- Passo 3: após toda a água vaporizar, um objeto, resistente à combustão, deve aparecer para a plateia na porção interior do tanque.

Infelizmente, na noite da estreia do espetáculo, o número de mágica não funcionou, revelando uma fumaça escura no interior do tanque, mesmo após a vaporização completa da água na região anular.

Considere que:

- i) o sistema composto pela porção interior do tanque e pela região anular é isolado durante a ocorrência da combustão;
- ii) a combustão ocorrida no interior do tanque foi incompleta, com formação apenas de $\text{C}(\text{s})$, $\text{CO}(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ como produtos;
- iii) o corante não afeta as propriedades da água e não adere às paredes do recipiente;
- iv) a pressão parcial de $\text{CO}(\text{g})$, após a combustão, foi de 2,46 atm.

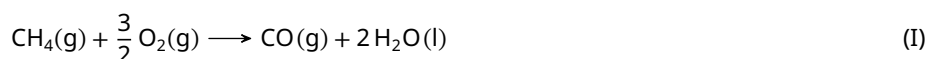
Calcule a razão molar inicial oxidante/combustível, $n_{\text{O}_2(\text{g})}/n_{\text{CH}_4(\text{g})}$, responsável pelo não funcionamento do número de mágica.

Gabarito

A pressão de CO determina quanto metano segue a via que forma esse gás. O calor necessário para aquecer e vaporizar a água determina quanto metano forma carbono sólido. A estequiometria das duas vias fornece a razão inicial entre oxigênio e metano.

Etapa 1. Relacione as duas vias de combustão.

As reações que produzem CO e carbono sólido são, respectivamente:



Sejam X e Y as quantidades de metano consumidas nas reações (I) e (II), e Z a quantidade total de oxigênio consumida. Como os reagentes são totalmente consumidos:

$$\begin{aligned} n_{\text{CH}_4, \text{ inicial}} &= X + Y \\ Z &= \frac{3}{2}X + Y \end{aligned}$$

Etapa 2. Calcule a quantidade de metano que forma CO.

A reação (I) produz um mol de CO por mol de metano. Com $T = 300 \text{ K}$ e o volume útil de 1400 L:

$$\begin{aligned} X &= n_{\text{CO}} \\ &= \frac{P_{\text{CO}} V}{RT} \\ &= \frac{(2,46 \text{ atm})(1400 \text{ L})}{(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}})(300 \text{ K})} \\ &= 140 \text{ mol} \end{aligned}$$

Etapa 3. Determine a energia liberada por cada via.

As entalpias-padrão de formação da folha de dados fornecem as entalpias de reação por mol de metano. Para a reação (I):



$$\begin{aligned}\Delta H_I^0 &= 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \\ &\quad + \Delta H_f^0(\text{CO}(\text{g})) \\ &\quad - \Delta H_f^0(\text{CH}_4(\text{g})) \\ &= 2(-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ &\quad + (-110 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ &\quad - (-75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ &= -607 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Para a reação (II), a entalpia de formação do carbono no estado padrão é nula:

$$\begin{aligned}\Delta H_{II}^0 &= 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \\ &\quad - \Delta H_f^0(\text{CH}_4(\text{g})) \\ &= 2(-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ &\quad - (-75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ &= -497 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Como a combustão ocorre em um tanque rígido, o calor liberado é dado pela diminuição da energia interna. Para gases ideais, $\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT$. Por mol de metano, a variação da quantidade de gás é $-1,5$ mol na reação (I) e -2 mol na reação (II).

Usando $RT = 2,49 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ a 300 K, as energias por mol de metano são:

$$\begin{aligned}\Delta U_I^0 &= -607 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1,5(2,49 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ &= -603,265 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta U_{II}^0 &= -497 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 2(2,49 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ &= -492,02 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Etapla 4. Calcule o calor absorvido pela água da região anular.

A água aquecida e vaporizada é a que ocupa a região anular. A água produzida pela combustão permanece na porção interior do tanque.

Com a massa específica e a massa molar da água:

$$\begin{aligned}m_{\text{H}_2\text{O}} &= (180 \text{ L})(1,0 \frac{\text{kg}}{\text{L}}) \\ &= 180 \text{ kg} \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{180\,000 \text{ g}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &= 1 \times 10^4 \text{ mol}\end{aligned}$$

A água é aquecida de 27°C a 100°C e depois vaporizada à pressão de 1 atm. O calor por mol é:

$$\begin{aligned}q_m &= C_{p,m}\Delta T + L_m \\ &= (0,075 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}})(73 \text{ K}) \\ &\quad + 44 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= 49,475 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Assim, o calor total absorvido é:

$$\begin{aligned}Q &= n_{\text{H}_2\text{O}} q_m \\ &= (1 \times 10^4 \text{ mol})(49,475 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ &= 494\,750 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Etapla 5. Determine o metano que forma carbono e a razão inicial.

O calor absorvido pela água é igual ao calor liberado nas duas vias de combustão:



$$\begin{aligned} Q &= -X\Delta U_I^0 - Y\Delta U_{II}^0 \\ &= (140 \text{ mol})(603,265 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ &\quad + Y(492,02 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \end{aligned}$$

Isolando Y:

$$\begin{aligned} Y &= \frac{494\,750 \text{ kJ} - 84\,457,1 \text{ kJ}}{492,02 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \\ &\approx 833,9 \text{ mol} \end{aligned}$$

A razão entre as quantidades iniciais é obtida pela soma do oxigênio consumido nas duas vias:

$$\begin{aligned} \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{CH}_4}} &= \frac{1,5X + Y}{X + Y} \\ &\approx \frac{1,5(140 \text{ mol}) + 833,9 \text{ mol}}{140 \text{ mol} + 833,9 \text{ mol}} \\ &\approx \boxed{1,07} \end{aligned}$$