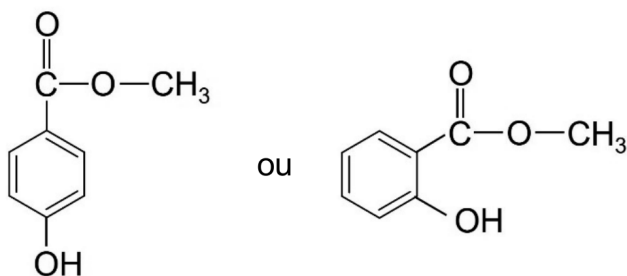


GABARITO QUÍMICA

Questão 1

Para cada par de substâncias abaixo, indique qual apresenta maior ponto de fusão e justifique sua indicação.

- a) Benzeno ou Naftaleno
- b) Ácido etanoico ou Propanona
- c) H_2O ou D_2O
- d) CSe_2 ou CS_2
- e)

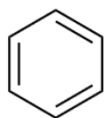


Gabarito

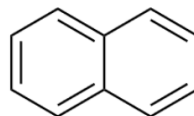
A comparação considera as interações intermoleculares e a organização das moléculas no sólido. Em cada par, a estrutura indica qual substância apresenta o maior ponto de fusão.

Etapla 1. (a) Maior ponto de fusão: naftaleno.

O naftaleno tem maior área de contato e nuvem eletrônica mais polarizável que o benzeno. Isso favorece forças de dispersão mais intensas entre suas moléculas.



benzeno

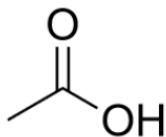


naftaleno

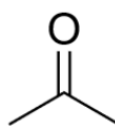
Naftaleno.

Etapla 2. (b) Maior ponto de fusão: ácido etanoico.

O ácido etanoico forma ligações de hidrogênio intermoleculares. A propanona não tem hidrogênio ligado a oxigênio e, entre suas próprias moléculas, predominam interações dipolo-dipolo e forças de dispersão.



etanoico



propanona



Ácido etanoico.

Etapa 3. (c) Maior ponto de fusão: D_2O .

As duas substâncias formam ligações de hidrogênio. A maior massa do deutério altera as vibrações moleculares e a estabilidade relativa das fases sólida e líquida. Nesse par, o efeito isotópico resulta em maior ponto de fusão para a água pesada.

D_2O .

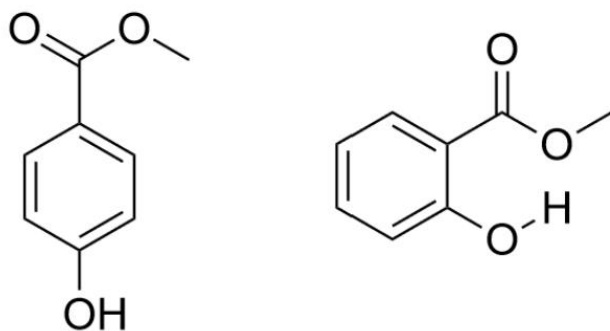
Etapa 4. (d) Maior ponto de fusão: CSe_2 .

As moléculas são apolares e apresentam forças de dispersão. A nuvem eletrônica do selênio é mais polarizável que a do enxofre, o que favorece interações mais intensas no CSe_2 .

CSe_2 .

Etapa 5. (e) Maior ponto de fusão: isômero para.

No isômero *orto*, à direita, a proximidade entre a hidroxila e o grupo éster permite ligação de hidrogênio intramolecular. No isômero *para*, à esquerda, a hidroxila fica disponível para formar ligações de hidrogênio intermoleculares, favorecendo a coesão do sólido.



Isômero para, à esquerda.

Questão 2

Considere as seguintes substâncias:

I. 2-metil-1-butanol

II. 3-metil-2-butanol

Escreva as equações químicas que descrevem as reações abaixo, apresentando a fórmula estrutural dos compostos orgânicos envolvidos, ou seja, reagentes, eventuais produtos intermediários e produtos finais.

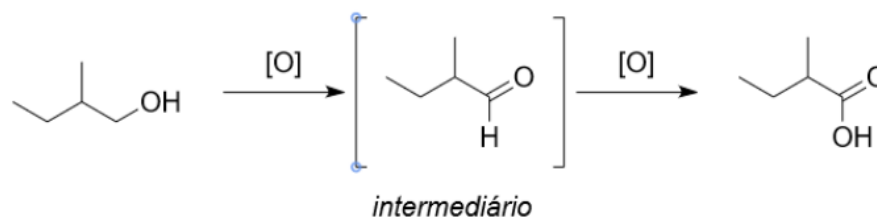
- I com excesso de agente oxidante.
- II com excesso de agente oxidante.
- II com o produto final da reação do item a), em meio ácido.
- Produto orgânico final do item b) com $NaBH_4(aq)$, seguido de tratamento com ácido diluído.

Gabarito

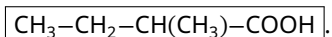
O álcool primário é oxidado a ácido carboxílico, passando por um aldeído; o álcool secundário fornece uma cetona. O ácido reage com o álcool II por esterificação, e a redução da cetona regenera esse álcool.

Etapa 1. (a) Oxide o álcool primário até o ácido carboxílico.

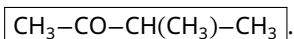
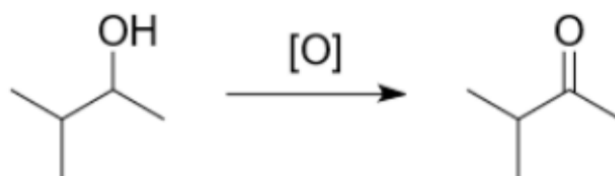
O 2-metilbutan-1-ol forma primeiro o 2-metilbutanal. Com excesso de oxidante, o aldeído é convertido em ácido 2-metilbutanoico.



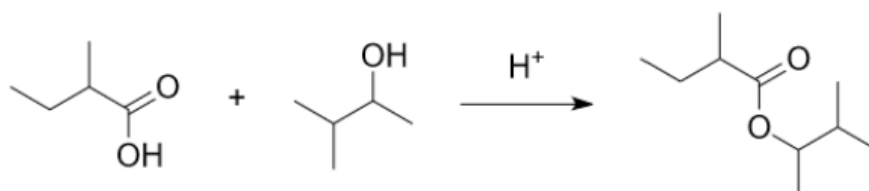
As duas oxidações podem ser representadas por $R-CH_2OH + [O] \rightarrow R-CHO + H_2O$ e $R-CHO + [O] \rightarrow R-COOH$, com $R = CH_3CH_2CH(CH_3)$. O produto final é

**Etapa 2. (b)** Oxide o álcool secundário à cetona.

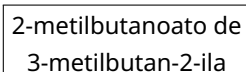
O 3-metilbutan-2-ol produz 3-metilbutan-2-ona, com formação de água. Nas condições usuais de oxidação do álcool secundário, a cetona é o produto final.

**Etapa 3. (c)** Esterifique o ácido com o álcool II.

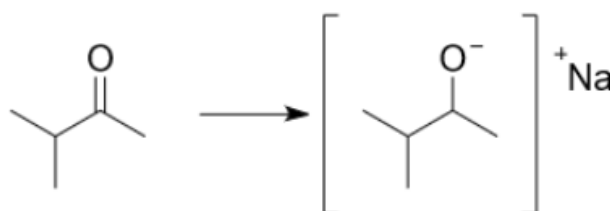
O reagente II é o 3-metilbutan-2-ol. Ele reage com o ácido 2-metilbutanoico do item (a), em meio ácido, formando o éster mostrado e água.



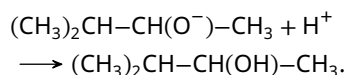
A transformação é uma esterificação de Fischer, representada genericamente por $RCOOH + R_1OH \xrightleftharpoons{H^+} RCOOR_1 + H_2O$. O produto orgânico é

**Etapa 4. (d)** Reduza a cetona e protone o intermediário.

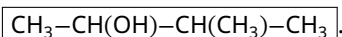
O $NaBH_4$ reduz a carbonila ao grupo alcóxido, representado no esquema:



O tratamento com ácido diluído protona o oxigênio. A etapa final é



Assim, o produto final é o álcool 3-metilbutan-2-ol:



Questão 3

São descritos dois experimentos (Exp. 1 e Exp. 2) a respeito de uma solução aquosa de uma substância A, de massa molar igual a 50 g mol^{-1} , que não se dissocia e não se volatiliza. Os experimentos foram realizados a 25°C .

Exp. 1 – Em um béquer, foram dissolvidos 100 g da substância A em 360 mL de água pura. A seguir, colocou-se o béquer em um recipiente que foi fechado.

Exp. 2 – Em um béquer denominado I, preparou-se a mesma solução descrita no Exp.1, e em outro béquer denominado II, adicionou-se 360 mL de água pura. Em seguida, os béqueres I e II foram colocados em um recipiente que foi fechado.

Considere que a solução aquosa de A se comporte idealmente, a massa específica da água seja 1 g cm^{-3} e a pressão de vapor da água seja 23,8 Torr a 25°C .

A partir das informações acima:

- determine os valores numéricos das frações molares da substância A e da água na solução do Exp. 1;
- determine o valor numérico da fração molar da água na fase de vapor no Exp.1;
- determine o valor numérico da pressão de vapor da água, em Torr, no Exp. 1;
- desconsiderando o efeito causado pelo volume do recipiente no Exp. 2, descreva sucintamente e de forma qualitativa o que acontecerá com o volume do líquido no béquer I após o equilíbrio ter sido atingido.

Gabarito

As quantidades de matéria determinam as frações molares, e a lei de Raoult fornece a pressão de vapor. No segundo experimento, a diferença entre as pressões de vapor provoca transferência de água entre os béqueres.

Etapa 1. (a) Calcule as frações molares da solução.

A massa de água é 360 g. Usando $M_{\text{H}_2\text{O}} \approx 18 \text{ g/mol}$,

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{360 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} \\ &= 20 \text{ mol} \\ n_A &= \frac{100 \text{ g}}{50 \text{ g/mol}} \\ &= 2 \text{ mol.} \end{aligned}$$

As frações molares são

$$\begin{aligned} x_A &= \frac{2}{2+20} \\ &= \frac{1}{11} \approx 0,0909 \\ x_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{20}{2+20} \\ &= \frac{10}{11} \approx 0,9091. \end{aligned}$$

**Etapla 2.** (b) Determine a fração molar da água no vapor.

Como A não é volátil, o vapor formado pela solução contém apenas água. Portanto,

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = 1.$$

Etapla 3. (c) Aplique a lei de Raoult.

A pressão de vapor da solução é o produto da pressão de vapor da água pura pela fração molar da água no líquido. Mantendo a fração exata até o final,

$$\begin{aligned} P_{\text{H}_2\text{O}} &= P_{\text{sat}} x_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 23,8 \text{ Torr} \cdot \frac{10}{11} \\ &\approx 21,6 \text{ Torr}. \end{aligned}$$

Etapla 4. (d) Analise a transferência de água entre os béqueres.

No béquer II há água pura, cuja pressão de vapor é maior que a da solução no béquer I. A água evapora de II e se condensa em I, diluindo a solução. Desprezando a quantidade de água necessária para ocupar o espaço de vapor, a transferência prossegue enquanto houver água líquida em II.

O volume de líquido no béquer I aumenta.

Questão 4

Considere as semicélulas descritas e os respectivos potenciais do elemento galvânico em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Semicélula A: $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$ em meio básico; $E^\circ = 0,342 \text{ V}$;

Semicélula B: $\text{NbO}_2(\text{s})|\text{Nb}(\text{s})$ em meio ácido; $E^\circ = -0,690 \text{ V}$.

Com base nas informações fornecidas, apresente:

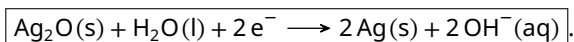
- As equações químicas balanceadas que representam as semirreações, especificando o catodo e o anodo.
- A equação química que representa a reação global.
- O valor numérico da força eletromotriz.

Gabarito

A comparação dos potenciais determina o sentido espontâneo das semirreações. O balanceamento dos elétrons permite somá-las, preservando os meios ácido e básico indicados para as semicélulas.

Etapla 1. (a) Identifique o catodo e escreva a redução.

A semicélula A tem o maior potencial de redução e funciona como catodo. Em meio básico,

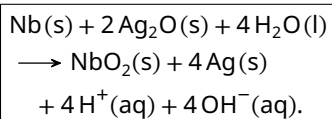
**Etapla 2.** (a) Identifique o anodo e escreva a oxidação.

Na semicélula B, o nióbio é oxidado. Em meio ácido,

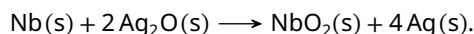


Etapla 3. (b) Some as semirreações balanceadas.

Multiplica-se a semirreação catódica por 2 para cancelar os quatro elétrons liberados no anodo. A soma, mantendo os produtos dos dois compartimentos, é



Se também for incluída a neutralização dos íons H^+ e OH^- , a equação líquida se reduz a



Essa simplificação acrescenta a reação de neutralização; os íons não podem ser cancelados diretamente entre semicélulas de meios distintos.

Etapla 4. (c) Calcule a força eletromotriz.

Usando os potenciais padrão nas condições especificadas para cada semicélula,

$$\begin{aligned} E_{\text{célula}}^{\circ} &= E_{\text{catodo}}^{\circ} - E_{\text{anodo}}^{\circ} \\ &= 0,342 \text{ V} - (-0,690 \text{ V}) \\ &= \boxed{1,032 \text{ V}}. \end{aligned}$$

Questão 5

Os dados da tabela abaixo foram obtidos em um estudo de determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação hipotética e irreversível do tipo $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C} + \text{D}$.

Experimento	[A] (mol L ⁻¹)	[B] (mol L ⁻¹)	T (K)	v (mol L ⁻¹ min ⁻¹)
1	0,50	0,50	400	$1,25 \cdot 10^{-2}$
2	0,50	0,25	400	$6,25 \cdot 10^{-3}$
3	1,00	0,25	400	$2,50 \cdot 10^{-2}$
4	0,50	0,50	500	$1,25 \cdot 10^{-1}$

Não havendo mudança no mecanismo da reação no intervalo de temperatura considerado, determine os seguintes valores numéricos:

- Ordem da reação em relação ao reagente A.
- Ordem da reação em relação ao reagente B.
- Ordem global da reação.
- Constante de velocidade da reação a 400 K, com sua respectiva unidade de medida.
- Constante de velocidade da reação a 500 K, com sua respectiva unidade de medida.
- Energia de ativação da reação, em kcal mol⁻¹.

Gabarito

A comparação de experimentos à mesma temperatura fornece as ordens parciais. Com a lei de velocidade, calculam-se as constantes nas duas temperaturas; sua razão determina a energia de ativação pela equação de Arrhenius.

Etapla 1. (a) Determine a ordem em relação a A.

Escreva $v = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b$. Nos experimentos 2 e 3, [B] e a temperatura são iguais. Portanto,



$$\frac{v_3}{v_2} = \left(\frac{[A]_3}{[A]_2} \right)^a$$
$$\frac{2,50 \times 10^{-2}}{6,25 \times 10^{-3}} = \left(\frac{1,00}{0,50} \right)^a$$
$$4 = 2^a.$$

Logo, $a = 2$.

Etapla 2. (b) Determine a ordem em relação a B.

Nos experimentos 1 e 2, $[A]$ e a temperatura são iguais. Assim,

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{[B]_1}{[B]_2} \right)^b$$
$$\frac{1,25 \times 10^{-2}}{6,25 \times 10^{-3}} = \left(\frac{0,50}{0,25} \right)^b$$
$$2 = 2^b.$$

Logo, $b = 1$.

Etapla 3. (c) Determine a ordem global.

A ordem global é a soma dos expoentes da lei de velocidade $v = k[A]^2[B]$:

$$a + b = 3.$$

Etapla 4. (d) Calcule a constante a 400 K.

Usando os dados do experimento 3,

$$k_{400} = \frac{v_3}{[A]_3^2[B]_3}$$
$$= \frac{2,50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}}{(1,00 \text{ mol/L})^2 (0,25 \text{ mol/L})}$$
$$= 0,100 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Etapla 5. (e) Calcule a constante a 500 K.

Com os dados do experimento 4,

$$k_{500} = \frac{v_4}{[A]_4^2[B]_4}$$
$$= \frac{1,25 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}}{(0,50 \text{ mol/L})^2 (0,50 \text{ mol/L})}$$
$$= 1,00 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

A unidade de tempo permanece em minutos, como na tabela do enunciado.

Etapla 6. (f) Determine a energia de ativação.

A razão entre as constantes é $k_{500}/k_{400} = 10$. A forma integrada da equação de Arrhenius fornece

$$\ln \frac{k_{500}}{k_{400}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Com $T_1 = 400 \text{ K}$ e $T_2 = 500 \text{ K}$, a diferença dos inversos é $5,0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Usando $R = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $\ln 10 \approx 2,3$,

$$E_a = \frac{R \ln 10}{5,0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}}$$
$$= \frac{1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 2,3}{5,0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}}$$
$$\approx 9,1 \text{ kcal/mol}.$$

Questão 6

Considere que a água destilada esteja em equilíbrio com a atmosfera, em dois ambientes distintos (I e II), nos quais a pressão parcial de CO_2 foi medida em $p_{\text{CO}_2, \text{I}} = 300 \times 10^{-6} \text{ atm}$ e $p_{\text{CO}_2, \text{II}} = 600 \times 10^{-6} \text{ atm}$. Com base nessas informações e considerando apenas a primeira dissociação do ácido carbônico,

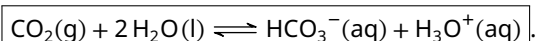
- escreva a equação química que representa o equilíbrio entre a água e o CO_2 ;
- escreva uma expressão matemática para o pH da amostra de água em função da pressão parcial de CO_2 ;
- determine o valor numérico da diferença de pH ($\text{pH}_{\text{II}} - \text{pH}_{\text{I}}$) entre as duas amostras de água.

Gabarito

O equilíbrio com o gás relaciona a concentração de íons hidrônio à pressão parcial de CO_2 . A comparação entre os dois ambientes elimina a constante de equilíbrio da expressão da diferença de pH.

Etapa 1. (a) Escreva o equilíbrio global.

Combinando a dissolução do CO_2 e a primeira dissociação do ácido carbônico,



Etapa 2. (b) Relacione o pH à pressão parcial.

Desprezando a contribuição da autoionização da água, o balanço de cargas fornece $[\text{HCO}_3^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$. Seja K a constante efetiva do equilíbrio global, com as concentrações e pressões nas unidades adotadas. Então,

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{p_{\text{CO}_2}} \\ &\approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{p_{\text{CO}_2}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &\approx \sqrt{K p_{\text{CO}_2}}. \end{aligned}$$

Aplicando a definição de pH,

$$\text{pH} \approx -\frac{1}{2} \log(K p_{\text{CO}_2}).$$

Etapa 3. (c) Calcule a diferença de pH.

A constante K é a mesma nos dois ambientes. Portanto,

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{II}} - \text{pH}_{\text{I}} &= \frac{1}{2} \log \frac{p_{\text{CO}_2, \text{I}}}{p_{\text{CO}_2, \text{II}}} \\ &= \frac{1}{2} \log \frac{300}{600} \\ &= -\frac{1}{2} \log 2 \\ &= \boxed{-0,15}. \end{aligned}$$

A maior pressão parcial de CO_2 torna a segunda amostra mais ácida.



Questão 7

Uma solução foi preparada por meio da dissolução de 1,330 g de uma mistura de NaCl(s) e KCl(s) em água. A essa solução, foram adicionados 10 mL de uma solução 4,0 mol L⁻¹ em AgNO₃ para precipitar todo cloreto na amostra. Posteriormente, o sólido foi removido e uma placa de zinco foi adicionada à solução sobrenadante. Após um tempo suficiente para a reação completa, verificou-se uma variação de massa de 1,506 g na placa de zinco. Com base nessas informações, determine as quantidades, em mol, de:

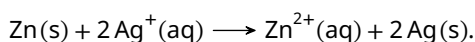
- a) zinco consumido na placa;
- b) cloreto na solução inicial;
- c) NaCl(s) e KCl(s) na mistura inicial.

Gabarito

O ganho de massa da placa relaciona a prata depositada ao zinco dissolvido. A prata que restou após a precipitação permite calcular o cloreto inicial e separar as quantidades dos dois sais.

Etapla 1. (a) Determine a quantidade de zinco consumida.

A prata remanescente reage com o zinco segundo



Para cada mol de zinco dissolvido, depositam-se dois mols de prata. Portanto, a massa da placa aumenta. Usando as massas molares da tabela da prova,

$$\begin{aligned}\Delta m &= (2M_{\text{Ag}} - M_{\text{Zn}})n_{\text{Zn}} \\ 2M_{\text{Ag}} - M_{\text{Zn}} &= 2 \cdot 107,87 \text{ g/mol} - 65,38 \text{ g/mol} \\ &= 150,36 \text{ g/mol}.\end{aligned}$$

Assim,

$$\begin{aligned}n_{\text{Zn}} &= \frac{1,506 \text{ g}}{150,36 \text{ g/mol}} \\ &\approx \boxed{0,010\,02 \text{ mol}}.\end{aligned}$$

A quantidade de prata depositada é $2n_{\text{Zn}} \approx 0,020\,032 \text{ mol}$, preservando mais casas para as etapas seguintes.

Etapla 2. (b) Determine a quantidade inicial de cloreto.

A quantidade de íons prata adicionada inicialmente é

$$\begin{aligned}n_{\text{Ag}^+,0} &= cV \\ &= 4,0 \text{ mol/L} \cdot 0,010 \text{ L} \\ &= 0,040 \text{ mol}.\end{aligned}$$

A precipitação ocorre na proporção 1:1: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl(s)}$. Subtraindo a prata que reagiu com o zinco,

$$\begin{aligned}n_{\text{Cl}^-} &= n_{\text{Ag}^+,0} - 2n_{\text{Zn}} \\ &\approx 0,040 \text{ mol} - 0,020\,032 \text{ mol} \\ &\approx \boxed{0,019\,97 \text{ mol}}.\end{aligned}$$

Etapla 3. (c) Resolva o balanço da mistura inicial.

Cada mol de sal fornece um mol de cloreto. Sejam $x = n_{\text{NaCl}}$ e $y = n_{\text{KCl}}$. Das massas molares tabeladas, $M_{\text{NaCl}} = 58,44 \text{ g/mol}$ e $M_{\text{KCl}} = 74,55 \text{ g/mol}$. Logo,

$$\begin{aligned}x + y &\approx 0,019\,968 \text{ mol} \\ (58,44 \text{ g/mol})x + (74,55 \text{ g/mol})y &= 1,330 \text{ g}.\end{aligned}$$

Subtraindo da equação de massa a primeira equação multiplicada por M_{NaCl} ,

$$y = \frac{m - M_{\text{NaCl}} n_{\text{Cl}^-}}{M_{\text{KCl}} - M_{\text{NaCl}}} \\ \approx 0,010\,122 \text{ mol} \\ x = n_{\text{Cl}^-} - y \\ \approx 0,009\,846 \text{ mol.}$$

Portanto, com as massas molares fornecidas,

$$n_{\text{NaCl}} \approx 0,009\,85 \text{ mol} \\ n_{\text{KCl}} \approx 0,010\,12 \text{ mol.}$$

Questão 8

As resinas epoxídicas contêm pelo menos dois grupos epóxidos terminais por molécula e reagem com um agente de cura para a formação de um polímero por meio de uma reação de cura (ou reticulação). Uma forma comum de se obter resina epoxídica envolve a reação entre epicloridrina (1-cloro-2,3-epoxipropano) e bisfenol-A (4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano).

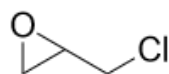
- Apresente a fórmula estrutural da epicloridrina e do bisfenol-A.
- Escreva a equação química balanceada entre as substâncias do item a) para a formação de uma resina epoxídica.
- Escreva a equação química entre um anel epóxido e o agente de cura 4,4'-Diamino-difenilmetano (DDM).

Gabarito

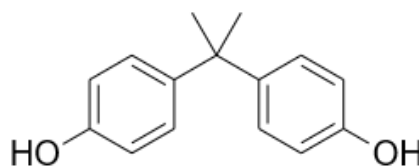
As hidroxilas do bisfenol-A permitem formar uma resina com grupos epóxidos terminais. Na cura, as aminas do DDM abrem esses anéis, formando ligações carbono-nitrogênio e grupos hidroxila.

Etapa 1. (a) Identifique as estruturas dos reagentes.

A epicloridrina tem um anel epóxido e um grupo clorometila. O bisfenol-A tem duas hidroxilas fenólicas, em posições para em relação à ponte entre os anéis aromáticos.

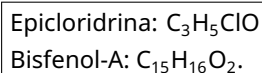


epicloridrina



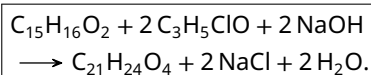
4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano

As estruturas mostradas correspondem a



Etapa 2. (b) Escreva a formação da resina com dois epóxidos terminais.

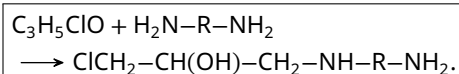
A forma mais simples é o diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), de fórmula $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Cada hidroxila do bisfenol-A origina um grupo éter ligado a uma extremidade epoxídica. O balanço global em meio básico é



São necessárias duas moléculas de epicloridrina por molécula de bisfenol-A para obter essa resina com dois grupos epóxidos terminais.

Etapla 3. (c) Represente a abertura do anel pelo DDM.

Escreva o DDM como $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$, em que R representa o grupo $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$, com as amins em posições para. O nitrogênio de uma amina ataca um carbono do epóxido, abrindo o anel; o oxigênio se torna parte de uma hidroxila. Usando o anel da epícloridrina do item (a), a reação é



O grupo clorometila permanece nesse exemplo. Na resina, a mesma abertura ocorre nos epóxidos terminais ligados ao bisfenol-A. As demais ligações N-H permitem novas adições, formando a rede reticulada.

Questão 9

Seja a reação $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$, que apresenta lei de velocidade de primeira ordem (em relação a A) e constante de velocidade k_1 igual a $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 300 K. A reação reversa, $\text{B} \xrightarrow{k_2} \text{A}$, também é de primeira ordem (em relação a B) e, a 300 K, tem uma constante de velocidade k_2 igual a um milésimo de k_1 . A constante de velocidade total em direção ao equilíbrio é dada pela soma das constantes de velocidade direta e reversa, e para cada aumento de 10 K na temperatura, os valores de k_1 são duplicados e os de k_2 são quadruplicados.

Deseja-se realizar essa reação buscando a máxima constante de velocidade total possível, mas utilizando um reator limitado a uma temperatura de trabalho de até 500 K, e mantendo um rendimento mínimo de 24,41 %, representado por $\frac{[\text{B}]_{\text{eq}}}{[\text{A}]_{\text{eq}}} \geq \frac{1}{4,096}$. Com base nessas restrições, determine:

- qual das propriedades constitui o limitante para a operação do reator, a temperatura ou o rendimento;
- o valor numérico da temperatura de operação;
- o valor numérico do rendimento de operação;
- se a constante de velocidade total na condição de operação supera o valor de 10 s^{-1} .

Gabarito

As duas constantes aumentam com a temperatura, mas a razão k_1/k_2 diminui. A maior velocidade total será obtida na maior temperatura que ainda respeite o rendimento definido no enunciado pela razão $[\text{B}]_{\text{eq}}/[\text{A}]_{\text{eq}}$.

Etapla 1. (a) Determine qual restrição limita a operação.

Defina o número de incrementos de 10 K por

$$x = \frac{T - 300 \text{ K}}{10 \text{ K}}.$$

Como $k_{2,300}$ é um milésimo de $k_{1,300}$,

$$\begin{aligned} k_1 &= (5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) 2^x \\ k_2 &= (5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}) 4^x. \end{aligned}$$

No equilíbrio, $k_1[\text{A}]_{\text{eq}} = k_2[\text{B}]_{\text{eq}}$. Portanto,

$$\begin{aligned} \frac{[\text{B}]_{\text{eq}}}{[\text{A}]_{\text{eq}}} &= \frac{k_1}{k_2} \\ &= 1000 \cdot 2^{-x}. \end{aligned}$$

A restrição de rendimento implica

$$\begin{aligned}
 1000 \cdot 2^{-x} &\geq \frac{1}{4,096} \\
 2^x &\leq 4096 \\
 x &\leq 12 \\
 T &\leq 420 \text{ K.}
 \end{aligned}$$

Esse limite é menor que o limite térmico do reator, de 500 K. Logo,

O rendimento limita a operação.

Etapla 2. (b) Escolha a temperatura de operação.

Como $k_1 + k_2$ cresce com T , a maior constante total permitida ocorre em

$$T = 420 \text{ K.}$$

Etapla 3. (c) Calcule o rendimento segundo a definição da prova.

Na temperatura escolhida, $x = 12$. Assim,

$$\begin{aligned}
 \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} &= \frac{1000}{2^{12}} \\
 &= 0,244 \, 140 \, 625.
 \end{aligned}$$

Expresso em porcentagem, o rendimento definido no enunciado é

$$24,41 \, \%$$

Etapla 4. (d) Calcule e compare a constante total.

Calculando separadamente as constantes a 420 K,

$$\begin{aligned}
 k_1 &= (5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) 2^{12} \\
 &= 2,048 \text{ s}^{-1} \\
 k_2 &= (5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}) 4^{12} \\
 &= 8,388 \, 608 \text{ s}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Logo,

$$\begin{aligned}
 k_{\text{total}} &= k_1 + k_2 \\
 &= 10,436 \, 608 \text{ s}^{-1} \\
 &\approx 10,4 \text{ s}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Portanto, a constante total supera 10 s^{-1} .

Questão 10

Sejam as substâncias simples na forma alotrópica mais estável nas condições padrão dos elementos de números atômicos Z , $(Z-2)$ e $(Z-3)$. Considere que 96,0 g da substância simples gasosa de um calcogênio de número atômico Z reage estequiometricamente com

- I.** a substância simples sólida do elemento de número atômico $(Z-2)$, formando aproximadamente 132,0 g de um gás;
- II.** a substância simples sólida do elemento de número atômico $(Z-3)$, formando aproximadamente 139,2 g de um sólido.

Responda as questões abaixo, utilizando as informações fornecidas.

- a)** Identifique os elementos químicos de números atômicos Z , $(Z-2)$ e $(Z-3)$.
- b)** Apresente a equação química balanceada que representa a reação entre as substâncias simples dos elementos de números atômicos Z e $(Z-2)$.
- c)** Apresente a equação química balanceada que representa a reação entre as substâncias simples dos elementos de números atômicos Z e $(Z-3)$.

Gabarito

O estado físico identifica o calcogênio como oxigênio. Os números atômicos determinam os outros elementos, e as massas dos produtos permitem conferir as reações balanceadas.

Etapa 1. (a) Identifique os três elementos.

O calcogênio cuja substância simples mais estável é gasosa nas condições padrão é o oxigênio, presente como O_2 . Portanto,

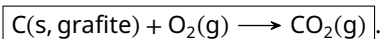
$$\begin{aligned} Z = 8 & : \text{oxigênio} \\ Z - 2 = 6 & : \text{carbono} \\ Z - 3 = 5 & : \text{boro.} \end{aligned}$$

A massa de oxigênio fornecida corresponde a

$$\begin{aligned} n_{O_2} &= \frac{96,0 \text{ g}}{32,00 \text{ g/mol}} \\ &= 3,00 \text{ mol.} \end{aligned}$$

Etapa 2. (b) Escreva a reação com o carbono.

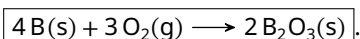
A combustão completa do carbono, na forma de grafite, produz dióxido de carbono:



Os 3,00 mol de O_2 formam 3,00 mol de CO_2 , cuja massa é aproximadamente 132,0 g, de acordo com o enunciado.

Etapa 3. (c) Escreva a reação com o boro.

O boro reage com o oxigênio formando óxido de boro sólido:



A quantidade de oxigênio fornecida produz 2,00 mol de B_2O_3 . Com a massa molar calculada a partir da tabela,

$$\begin{aligned} M_{B_2O_3} &= 2 \cdot 10,81 \text{ g/mol} + 3 \cdot 16,00 \text{ g/mol} \\ &= 69,62 \text{ g/mol} \\ m_{B_2O_3} &= 2,00 \text{ mol} \cdot 69,62 \text{ g/mol} \\ &= 139,24 \text{ g.} \end{aligned}$$

Esse valor concorda com os 139,2 g de sólido indicados na prova.