

GABARITO QUÍMICA

Questão 1

Constantes

Constante de Avogadro (N_A) = $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday (F) = $9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Carga elementar = $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante dos gases (R) = $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Planck (h) = $6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Velocidade da luz no vácuo = $3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Número de Euler (e) = 2,72

Definições

Pressão: $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 1,01325 \text{ bar}$

Energia: $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 6,24 \times 10^{18} \text{ eV}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C e 1 atm , equivalente a um volume de um gás ideal de $22,4 \text{ L}$.

Condições ambiente: 25°C e 1 atm .

Condições padrão: 1 bar ; concentração das soluções = 1 mol L^{-1} (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão.

(s) = sólido. (ℓ) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (conc) = concentrado. (ua) = unidades arbitrárias. u.m.a. = unidade de massa atômica. $[X]$ = concentração da espécie química X em mol L^{-1}

$\ln X = 2,3 \log X$

$\log 2 = 0,301$

$\ln 2 = 0,693$. $\ln 3 = 1,099$. $\ln 5 = 1,609$

Massas Molares

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})
H	1	1,01	K	19	39,10
B	5	10,81	Cr	24	52,00
C	6	12,01	Fe	26	55,85
N	7	14,01	Nb	41	92,91
O	8	16,00	Ag	47	107,87
Na	11	22,99	Pt	78	195,08
S	16	32,06	Hg	80	200,59
Cl	17	35,45	Bi	83	208,98

Uma substância orgânica X é constituída de $18,06 \times 10^{23}$ átomos de carbono, $36,12 \times 10^{23}$ átomos de hidrogênio e $6,02 \times 10^{23}$ átomos de oxigênio. Sabendo-se que $0,174 \text{ g}$ dessa substância X contém $18,06 \times 10^{20}$ moléculas, responda às seguintes questões:



- a) Escreva a fórmula empírica de X.
b) Escreva a fórmula molecular de X.
c) Desenhe as fórmulas estruturais de, no mínimo, 6 isômeros de X.

Gabarito

A proporção entre os números de átomos fornece a fórmula empírica. A massa molar obtida a partir da amostra determina se a fórmula molecular é igual a ela ou a um múltiplo.

Etapa 1. (a) Determine a fórmula empírica.

Dividindo os números de átomos pelo menor deles, o de oxigênio, obtém-se

$$\begin{aligned}\frac{N_C}{N_O} &= \frac{18,06 \times 10^{23}}{6,02 \times 10^{23}} \\ &= 3, \\ \frac{N_H}{N_O} &= \frac{36,12 \times 10^{23}}{6,02 \times 10^{23}} \\ &= 6, \\ \frac{N_O}{N_O} &= 1.\end{aligned}$$

A proporção 3 : 6 : 1 corresponde à fórmula empírica

**Etapa 2. (b) Determine a fórmula molecular.**

Com as massas molares fornecidas na prova, a massa molar da fórmula empírica é

$$\begin{aligned}M_{\text{emp}} &= 3M_C + 6M_H + M_O \\ &= 3 \cdot 12,01 \text{ g/mol} + 6 \cdot 1,01 \text{ g/mol} \\ &\quad + 16,00 \text{ g/mol} \\ &= 58,09 \text{ g/mol}.\end{aligned}$$

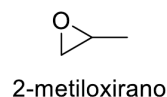
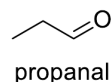
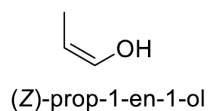
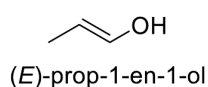
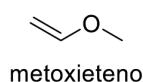
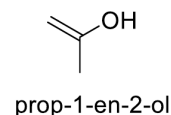
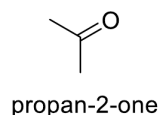
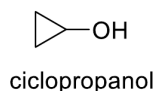
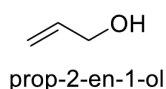
A amostra permite calcular a massa molar de X:

$$\begin{aligned}M_X &= \frac{m_X N_A}{N_X} \\ &= \frac{0,174 \text{ g} \cdot 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{18,06 \times 10^{20}} \\ &= 58,0 \text{ g/mol}.\end{aligned}$$

Como $M_X/M_{\text{emp}} \approx 1$, a fórmula molecular também é

**Etapa 3. (c) Apresente estruturas isoméricas.**

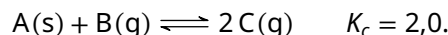
As estruturas abaixo têm fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ e atendem ao pedido de pelo menos seis isômeros. As formas *E* e *Z* do prop-1-en-1-ol são isômeros geométricos entre si.





Questão 2

Considere a seguinte reação química, em que A, B e C são espécies químicas hipotéticas:



No início, o sistema contém 1,0 mol de B(g). Após atingir o equilíbrio, é adicionada uma quantidade “y” de B(g) no sistema, fazendo com que se atinja um novo equilíbrio em que as concentrações de B(g) e C(g) são iguais. Considere que o volume do sistema é constante e igual a 1 L.

A partir das informações fornecidas, determine os seguintes valores numéricos:

- a) concentração, em mol L^{-1} , de B(g) e C(g) no primeiro equilíbrio;
- b) número de mols dessa quantidade “y” adicionada;
- c) concentração, em mol L^{-1} , de B(g) e C(g) no segundo equilíbrio.

Gabarito

A expressão de equilíbrio relaciona o consumo de B à formação de C. No segundo equilíbrio, a igualdade das concentrações permite obter a quantidade de B adicionada.

Etapa 1. (a) Calcule o avanço até o primeiro equilíbrio.

Admite-se C inicialmente ausente e A sólido em quantidade suficiente para permanecer nos dois equilíbrios. Por ser um sólido puro, A não entra na expressão de K_c .

Se x é o valor numérico, em mol, de B consumido no primeiro equilíbrio, o volume de 1 L fornece

$$[\text{B}]_1 = (1 - x) \text{ mol/L},$$

$$[\text{C}]_1 = 2x \text{ mol/L}.$$

Usando os valores numéricos das concentrações em mol/L,

$$K_c = \frac{[\text{C}]_1^2}{[\text{B}]_1},$$

$$2 = \frac{4x^2}{1 - x},$$

$$4x^2 + 2x - 2 = 0,$$

$$x = \frac{-2 \pm \sqrt{36}}{8}$$

$$= \frac{-2 \pm 6}{8}.$$

A raiz física é $x = 0,5$; a raiz -1 implicaria concentração negativa de C. Assim,

$$[\text{B}]_1 = 0,5 \text{ mol/L},$$

$$[\text{C}]_1 = 1,0 \text{ mol/L}.$$

Etapa 2. (b) Determine a quantidade adicionada.

Seja z o valor numérico, em mol, da quantidade adicional de B consumida até o segundo equilíbrio. Com y também expresso numericamente em mol,

$$[\text{B}]_2 = (0,5 + y - z) \text{ mol/L},$$

$$[\text{C}]_2 = (1,0 + 2z) \text{ mol/L}.$$

A igualdade entre essas concentrações fornece $y = 0,5 + 3z$. Se o valor numérico da concentração comum é c ,

$$\frac{c^2}{c} = 2,0,$$

$$c = 2,0.$$

Pela concentração de C,

$$\begin{aligned}
 1,0 + 2z &= 2,0, \\
 z &= 0,5, \\
 y &= 0,5 + 3 \cdot 0,5 \\
 &= 2,0.
 \end{aligned}$$

Portanto, a quantidade adicionada é $\boxed{2,0 \text{ mol}}$ de B.

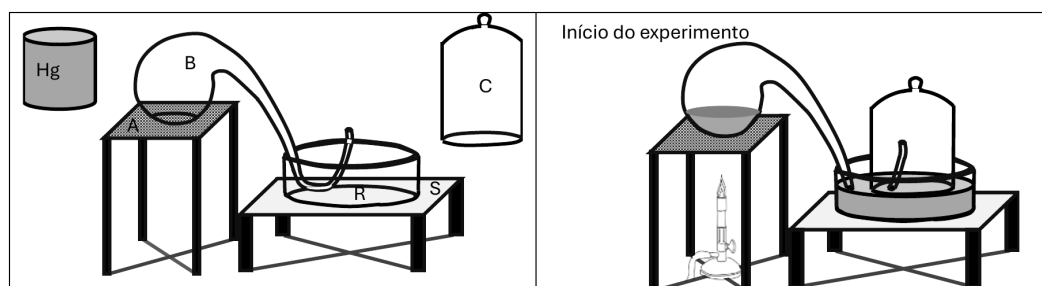
Etapa 3. (c) Calcule as concentrações finais.

Substituindo os valores de y e z,

$$\begin{aligned}
 [B]_2 &= (0,5 + 2,0 - 0,5) \text{ mol/L} \\
 &= \boxed{2,0 \text{ mol/L}}, \\
 [C]_2 &= (1,0 + 2 \cdot 0,5) \text{ mol/L} \\
 &= \boxed{2,0 \text{ mol/L}}.
 \end{aligned}$$

Questão 3

Considere um experimento no qual o fundo de um balão de pescoço de cisne (B) foi posicionado sobre um suporte de aquecimento (A), enquanto seu pescoço se encontrava apoiado em um reservatório aberto (R), que, por sua vez, havia sido colocado sobre uma mesa de suporte (S).



A seguir, uma certa quantidade de mercúrio foi colocada no balão (B) e no reservatório (R), e uma campânula (C) foi colocada no reservatório (R), conforme a figura. Um dado volume de ar foi confinado dentro da campânula (C) e no balão (B). O experimento se iniciou com o aquecimento do mercúrio contido no balão (B), sendo mantido em temperatura elevada por um longo período. Depois desse período, o aquecimento foi interrompido e, em seguida, observou-se o sistema.

Com base nessas informações, responda se ocorreram as seguintes observações no sistema, **justificando sucintamente** a sua resposta:

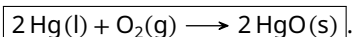
- transformações químicas no mercúrio contido no balão (B);
- transformações químicas no mercúrio contido sob a campânula (C);
- mudança no nível do mercúrio contido no balão (B);
- mudança no nível do mercúrio contido na campânula (C).

Gabarito

O aquecimento permite a reação entre o mercúrio e o oxigênio do ar confinado. O consumo de oxigênio explica a mudança de pressão e a subida do mercúrio na campânula após o resfriamento.

Etapa 1. (a) Identifique a transformação no balão: ocorre oxidação.

O mercúrio aquecido reage com o oxigênio, formando óxido de mercúrio(II):



Etapla 2. (b) Analise o mercúrio sob a campânula: não ocorre transformação química apreciável.

O mercúrio sob a campânula não é aquecido. Nessas condições, sua reação com o oxigênio é lenta, e não se espera transformação química apreciável durante o experimento.

Etapla 3. (c) Determine a mudança no balão: o nível de mercúrio líquido diminui.

Parte do mercúrio líquido é consumida na formação de HgO(s) . Após o sistema retornar à temperatura inicial, a quantidade de mercúrio metálico líquido no balão é menor.

Etapla 4. (d) Determine a mudança na campânula: o nível de mercúrio sobe.

O consumo de oxigênio reduz a quantidade de gás confinado no conjunto B-C. Após o resfriamento, a pressão interna fica menor que a atmosférica. A pressão externa empurra mercúrio do reservatório para dentro da campânula até se estabelecer um novo equilíbrio.

O nível em C aumenta.

Questão 4

Durante o inverno, pesquisadores de um laboratório de pesquisa espacial pretendem elevar a temperatura de uma câmara experimental de 17°C para 27°C . Essa câmara possui uma área de 41 m^2 e uma altura de 3 m . Para realizar esse aumento de temperatura, será utilizado gás natural, composto por 80% de metano e 20% de etano.

São fornecidos os seguintes dados:

- Calor específico molar do ar: $29,1\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$
- Massa molar média do ar seco: $28,96\text{ g mol}^{-1}$
- Densidade do ar (faixa de temperatura de 17°C a 27°C): $1,22\text{ g L}^{-1}$
- Calor de combustão do metano: $-889,5\text{ kJ mol}^{-1}$
- Calor de combustão do etano: $-1527,2\text{ kJ mol}^{-1}$

Com base nas informações fornecidas, calcule os seguintes valores numéricos:

- massa molar média do gás natural;
- quantidade de calor necessário para aumentar a temperatura do ar na sala de 17°C para 27°C ;
- massa de gás natural consumida para aquecer a sala.

Gabarito

A composição do gás permite calcular sua massa molar e seu calor de combustão por médias ponderadas. O calor necessário ao ar determina, então, a massa de combustível consumida. Os percentuais são interpretados como frações molares, equivalentes às frações volumétricas para gases ideais.

Etapla 1. (a) Calcule a massa molar média do gás.

Com as massas atômicas da prova, $M_{\text{CH}_4} = 16,05\text{ g/mol}$ e $M_{\text{C}_2\text{H}_6} = 30,08\text{ g/mol}$. A média ponderada é



$$\begin{aligned}M_g &= 0,80M_{\text{CH}_4} + 0,20M_{\text{C}_2\text{H}_6} \\&= 0,80 \cdot 16,05 \text{ g/mol} \\&\quad + 0,20 \cdot 30,08 \text{ g/mol} \\&= \boxed{18,86 \text{ g/mol}}.\end{aligned}$$

Etapla 2. (b) Determine a quantidade de ar na câmara.

O volume da câmara e a densidade fornecem a massa de ar:

$$\begin{aligned}V &= 41 \text{ m}^2 \cdot 3 \text{ m} \\&= 123 \text{ m}^3, \\m_{\text{ar}} &= \rho_{\text{ar}} V \\&= 1,22 \text{ kg/m}^3 \cdot 123 \text{ m}^3 \\&= 150,06 \text{ kg}.\end{aligned}$$

A quantidade de matéria correspondente é

$$\begin{aligned}n_{\text{ar}} &= \frac{m_{\text{ar}}}{M_{\text{ar}}} \\&= \frac{150\,060 \text{ g}}{28,96 \text{ g/mol}} \\&\approx 5181,63 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Etapla 3. (b) Calcule o calor necessário ao aquecimento.

Para a variação de temperatura $\Delta T = 10 \text{ K}$,

$$\begin{aligned}Q &= n_{\text{ar}} c_{\text{ar}} \Delta T \\&= 5181,63 \text{ mol} \cdot 29,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\&\quad \cdot 10 \text{ K} \\&\approx 1507,85 \text{ kJ}.\end{aligned}$$

Portanto,

$$\boxed{Q \approx 1,51 \times 10^3 \text{ kJ}}.$$

Etapla 4. (c) Determine a massa de gás consumida.

A entalpia molar de combustão da mistura é

$$\begin{aligned}\Delta H_g &= 0,80\Delta H_{\text{CH}_4} \\&\quad + 0,20\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} \\&= 0,80 \cdot -889,5 \text{ kJ/mol} \\&\quad + 0,20 \cdot -1527,2 \text{ kJ/mol} \\&= -1017,04 \text{ kJ/mol}.\end{aligned}$$

Admitindo que o calor liberado pela combustão seja integralmente transferido ao ar,

$$\begin{aligned}n_g &= \frac{Q}{|\Delta H_g|} \\&= \frac{1507,85 \text{ kJ}}{1017,04 \text{ kJ/mol}} \\&\approx 1,4826 \text{ mol}, \\m_g &= n_g M_g \\&\approx 1,4826 \text{ mol} \cdot 18,856 \text{ g/mol} \\&\approx \boxed{28,0 \text{ g}}.\end{aligned}$$

Questão 5

Um objeto de madeira foi encontrado em um sítio arqueológico. Duas amostras (A e B) desse objeto foram submetidas à datação por radiocarbono. As amostras A e B apresentaram atividade, respectivamente, iguais a 10 e 12 desintegrações por minuto por grama de carbono. No entanto, constatou-se que a amostra B não foi devidamente manuseada, por isso apresentou uma contaminação por madeira “nova”.

Considere as seguintes informações:

I. A atividade do ^{14}C em equilíbrio com a atmosfera é de 15 desintegrações por minuto por grama de carbono.

II. O tempo de meia-vida do ^{14}C é de 5730 anos.

III. A atividade é diretamente proporcional à quantidade de átomos que sofrem decaimento.

A partir dessas informações, calcule os seguintes valores numéricos:

- a diferença de idade, em anos, obtida a partir da análise das amostras A e B;
- o percentual de contaminação da amostra B, sabendo que a amostra A é “pura” e que a B está contaminada.

Gabarito

A lei do decaimento radioativo fornece a idade aparente de cada amostra. A atividade da amostra B é, depois, expressa como média ponderada das atividades do carbono antigo e do carbono novo.

Etapa 1. (a) Relacione a atividade com a idade da amostra.

Se A_0 é a atividade inicial e $t_{1/2}$ é a meia-vida, então

$$A = A_0 2^{-t/t_{1/2}},$$

$$t = t_{1/2} \frac{\ln(A_0/A)}{\ln 2}.$$

As atividades são dadas na mesma unidade. Para a amostra A, usando os logaritmos fornecidos na prova,

$$\begin{aligned} t_A &= 5730 \frac{\ln(15/10)}{\ln 2} \text{ anos} \\ &= 5730 \frac{\ln 3 - \ln 2}{\ln 2} \text{ anos} \\ &= 5730 \frac{1,099 - 0,693}{0,693} \text{ anos} \\ &\approx 3357 \text{ anos.} \end{aligned}$$

Para a amostra B,

$$\begin{aligned} t_B &= 5730 \frac{\ln(15/12)}{\ln 2} \text{ anos} \\ &= 5730 \frac{\ln 5 - 2 \ln 2}{\ln 2} \text{ anos} \\ &= 5730 \frac{1,609 - 2 \cdot 0,693}{0,693} \text{ anos} \\ &\approx 1844 \text{ anos.} \end{aligned}$$

A contaminação faz B parecer mais recente. A diferença entre as idades aparentes é

$$\begin{aligned} \Delta t &= t_A - t_B \\ &\approx (3357 - 1844) \text{ anos} \\ &\approx \boxed{1,51 \times 10^3 \text{ anos}}. \end{aligned}$$

Etapa 2. (b) Calcule a fração de carbono proveniente da madeira nova.

Se x_n é a fração do carbono de B proveniente da madeira nova, a fração restante, $1 - x_n$, tem a mesma atividade de A. Assim,

$$\begin{aligned}10(1 - x_n) + 15x_n &= 12, \\5x_n &= 2, \\x_n &= 0,40.\end{aligned}$$

Logo, o percentual de contaminação é

40%.

Esse percentual é referido à massa de carbono. Ele também representa a fração mássica de madeira nova se as duas madeiras tiverem o mesmo teor de carbono.

Questão 6

O etilômetro é um instrumento utilizado na detecção da quantidade de etanol no ar expirado. Nesse dispositivo, o etanol proveniente da expiração de uma pessoa entra em contato com uma solução de dicromato de potássio em meio ácido (ácido sulfúrico). O etanol é oxidado a ácido acético, enquanto o crômio (VI), de cor amarelo-alaranjado, é reduzido a crômio (III), de cor verde. Como subprodutos, são gerados sulfato de potássio e água. Mediante detecção da variação de cor da solução, a quantidade de etanol é determinada.

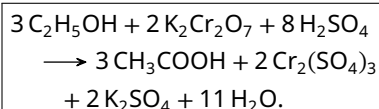
- a) Escreva a equação química balanceada, que representa a reação que ocorre no etilômetro.
- b) Considere, hipoteticamente, um limite permitido de etanol de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Em uma aferição, foi gerada uma quantidade de $0,0207 \text{ mg}$ de água no reservatório do etilômetro. Considerando o volume de 200 mL para o reservatório do etilômetro, verifique se a quantidade de etanol presente nesse teste é superior ao limite estabelecido e apresente os cálculos.

Gabarito

O balanceamento da oxirredução fixa a proporção entre etanol e água. A massa de água formada permite calcular a concentração de etanol e compará-la com o limite informado.

Etapa 1. (a) Balanceie a reação no etilômetro.

Cada molécula de etanol perde quatro elétrons ao formar ácido acético. Cada íon dicromato recebe seis elétrons ao formar dois íons crômio(III). A proporção é, portanto, de três moléculas de etanol para dois íons dicromato. Completando os demais átomos,



Etapa 2. (b) Calcule a quantidade de etanol oxidada.

Com $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02 \text{ g/mol}$, a massa de água corresponde a

$$\begin{aligned}n_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{2,07 \times 10^{-5} \text{ g}}{18,02 \text{ g/mol}} \\ &\approx 1,149 \times 10^{-6} \text{ mol}.\end{aligned}$$

A equação balanceada relaciona 3 mol de etanol a 11 mol de água:

$$\begin{aligned}n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} &= \frac{3}{11} n_{\text{H}_2\text{O}} \\ &\approx \frac{3}{11} \cdot 1,149 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ &\approx 3,133 \times 10^{-7} \text{ mol}.\end{aligned}$$

A massa molar do etanol, calculada com os dados da prova, é $46,08 \text{ g/mol}$. Logo,



$$\begin{aligned}m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} &= n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \\&\approx 3,133 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot 46,08 \text{ g/mol} \\&\approx 0,01444 \text{ mg}.\end{aligned}$$

Etapa 3. (b) Compare a concentração com o limite.

No volume de 0,200 L,

$$\begin{aligned}c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} &= \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{V} \\&\approx \frac{0,01444 \text{ mg}}{0,200 \text{ L}} \\&\approx 0,0722 \text{ mg/L}.\end{aligned}$$

Como $0,0722 \text{ mg/L} > 0,05 \text{ mg/L}$, a quantidade de etanol no teste é **superior ao limite estabelecido**.

Questão 7

Deseja-se separar os compostos orgânicos R-NH_2 , R-COOCH_3 , R-OH , R-COOH , solubilizados em éter dietílico, em que R é uma cadeia aromática sem substituintes.

Considere que os compostos são insolúveis em água e que estão disponíveis as seguintes soluções aquosas:

- I. ácido clorídrico 5% (m/m);
- II. bicarbonato de sódio 5% (m/m);
- III. hidróxido de sódio 5% (m/m).

Com base nessas informações,

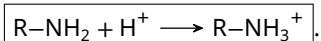
- a) apresente as equações químicas que representam as etapas de separação de cada um dos compostos orgânicos, utilizando uma única vez cada uma das soluções a frio;
- b) indique as fases em que cada um dos reagentes e produtos estará dissolvido.

Gabarito

A separação usa a diferença de comportamento ácido-base dos compostos. A amina é extraída com ácido; o ácido carboxílico e o fenol são extraídos, sucessivamente, com bases de forças diferentes. O éster permanece no éter dietílico.

Etapa 1. (a) Extraia a amina com ácido clorídrico.

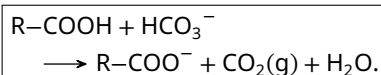
A protonação converte a amina em um cátion solúvel na fase aquosa. A equação iônica é



O íon Cl^- acompanha o cátion amônio na solução. Os outros três compostos permanecem na fase orgânica, que é separada antes da etapa seguinte.

Etapa 2. (a) Extraia o ácido carboxílico com bicarbonato.

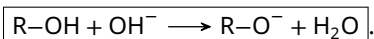
O bicarbonato de sódio converte o ácido carboxílico em carboxilato, com liberação de gás carbônico:



O carboxilato e os íons Na^+ ficam na fase aquosa. O fenol, ácido mais fraco, não é extraído por essa solução e permanece com o éster na fase orgânica.

Etapla 3. (a) Extraia o fenol com hidróxido de sódio.

Após separar a fase aquosa anterior, o tratamento a frio com NaOH converte o fenol em fenóxido:



O fenóxido e os íons Na^+ passam para a fase aquosa. O éster R-COOCH_3 é isolado na fase orgânica remanescente.

Etapla 4. (b) Identifique as fases em cada extração.

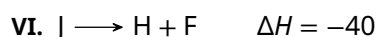
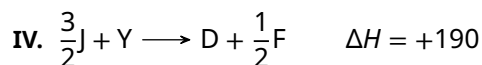
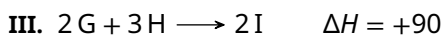
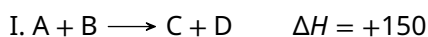
Todos os compostos orgânicos começam dissolvidos no éter dietílico. Os reagentes HCl, NaHCO_3 e NaOH são adicionados em solução aquosa, uma vez cada, na ordem indicada.

Extração	Espécies orgânicas na fase aquosa	Compostos que permanecem no éter
Com HCl	R-NH_3^+	R-COOH , R-OH e R-COOCH_3
Com NaHCO_3	R-COO^-	R-OH e R-COOCH_3
Com NaOH	R-O^-	R-COOCH_3

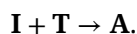
A água formada integra a fase aquosa; o CO_2 produzido na segunda extração se desprende como gás.

Questão 8

Considere as seguintes equações termoquímicas, envolvendo substâncias hipotéticas e suas respectivas variações de entalpia, em kJ mol^{-1} , a 25°C :



- a) Apresente todas as equações termoquímicas balanceadas utilizadas para obter o valor numérico do calor de formação do composto **A**, formado por meio da reação representada pela seguinte equação química:



- b) Calcule o valor numérico do calor de formação (ΔH) do composto **A**.
- c) Dado que o valor da variação da energia de Gibbs da reação $\text{I} + \text{T} \rightarrow \text{A}$ é $994,45 \text{ kJ mol}^{-1}$, calcule o valor numérico da variação da entropia em $\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Gabarito

A lei de Hess permite combinar as equações até restar a reação desejada. A soma das entalpias fornece ΔH , que se relaciona a ΔG e ΔS pela temperatura absoluta.

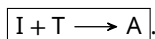
Etapla 1. (a) Ajuste as equações para obter a reação desejada.

Inverta I, mantenha V, inverta metade de III, inverta II, mantenha IV e inverta VI multiplicada por $3/2$. A tabela reúne as equações resultantes e suas entalpias, em kJ/mol .



Operação	Equação resultante	ΔH
-I	$C + D \longrightarrow A + B$	-150
V	$B + T \longrightarrow Y$	-155
-III/2	$I \longrightarrow G + \frac{3}{2}H$	-45
-II	$G \longrightarrow C + F$	+200
IV	$\frac{3}{2}J + Y \longrightarrow D + \frac{1}{2}F$	+190
-3VI/2	$\frac{3}{2}H + \frac{3}{2}F \longrightarrow \frac{3}{2}J$	+60

Ao somar os dois membros e cancelar as espécies comuns, resta



Etapla 2. (b) Some as variações de entalpia.

Aplicando às entalpias os mesmos fatores usados nas equações,

$$\begin{aligned}\Delta H &= (-150 - 155 - 45) \text{ kJ/mol} \\ &\quad + (200 + 190 + 60) \text{ kJ/mol} \\ &= \boxed{+100 \text{ kJ/mol}}.\end{aligned}$$

Etapla 3. (c) Calcule a variação de entropia.

A temperatura de 25 °C corresponde a 298,15 K. Da relação entre as funções termodinâmicas,

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S, \\ \Delta S &= \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \\ &= \frac{100 \text{ kJ/mol} - 994,45 \text{ kJ/mol}}{298,15 \text{ K}} \\ &= \boxed{-3,00 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Questão 9

Uma tira de gelatina incolor foi imersa em uma solução aquosa, contendo $K_4Fe(CN)_6$, NaOH e fenolftaleína. Após certo tempo, a tira foi retirada da solução e deixada secar ao ar. Então, uma gota de uma solução aquosa de $FeCl_3$ foi depositada na extremidade esquerda da tira de gelatina. Sabe-se que Fe^{3+} reage com o íon $[Fe(CN)_6]^{4-}$, formando um composto azul solúvel em água.

Foram observados os seguintes resultados:

- antes de se adicionar $FeCl_3(aq)$, a gelatina apresentava-se inteiramente vermelha;
- uma hora após se adicionar $FeCl_3(aq)$, a extremidade direita da tira permanecia vermelha, a região central estava incolor e a extremidade esquerda estava azul;
- duas horas após se adicionar $FeCl_3(aq)$, a metade esquerda da tira estava azul, e a metade direita, incolor;
- três horas após a adição de uma gota de $FeCl_3(aq)$, toda a tira apresentava-se azul.

Com base nas informações fornecidas, explique a cor da tira de gelatina em cada uma das etapas descritas acima, utilizando, sempre que possível, equações químicas para justificar sua resposta.

Gabarito

A cor vermelha indica a forma básica da fenolftaleína. A adição de cloreto de ferro(III) consome hidróxido e forma azul da Prússia. A difusão faz a região sem cor vermelha avançar antes da região azul.

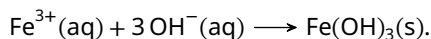
Etapa 1. (a) Explique a coloração inicial.

O NaOH torna o meio básico e mantém a fenolftaleína em sua forma colorida. Como a tira foi impregnada em toda a extensão,

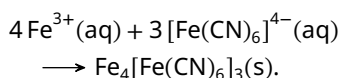
toda a tira está vermelha.

Etapa 2. (b) Explique as três regiões após uma hora.

Na extremidade esquerda, o ferro(III) consome íons hidróxido:



Esse consumo **diminui o pH** e favorece a forma incolor da fenolftaleína. O ferro(III) também reage com o hexacianoferrato(II), produzindo azul da Prússia. Uma representação balanceada da formação da fase sólida é



A expressão “azul solúvel” é interpretada como dispersão coloidal. A forma usualmente chamada de azul da Prússia solúvel contém potássio e é representada por $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, em vez da fórmula da fase sólida acima.

Os íons OH^{-} , mais móveis, difundem-se para a região em que são consumidos. Assim, a queda de pH pode atingir o centro antes que a concentração de ferro(III) ali seja suficiente para produzir cor azul perceptível. A direita ainda conserva a basicidade inicial:

esquerda: azul,
centro: incolor,
direita: vermelha.

Etapa 3. (c) Explique as duas regiões após duas horas.

A difusão de ferro(III) amplia a região de formação do composto azul até a metade da tira. Na metade direita, o pH já caiu o suficiente para a fenolftaleína perder a cor, mas a formação do composto azul ainda não é perceptível:

metade esquerda: azul,
metade direita: incolor.

A ausência da cor vermelha, por si só, não permite concluir que o pH seja exatamente neutro.

Etapa 4. (d) Explique a coloração após três horas.

O ferro(III) alcança toda a extensão da tira e reage com o hexacianoferrato(II). Com a fenolftaleína na forma incolor, predomina a cor do produto formado:

toda a tira está azul.



Questão 10

Considere uma célula eletrolítica constituída por duas placas de platina imersas numa solução aquosa 1 mol L^{-1} em ácido clorídrico. Uma das placas foi recoberta por cloreto de prata e conectada ao polo negativo de uma fonte de tensão. Após as devidas conexões, foi aplicada uma corrente elétrica contínua de $1,5 \text{ A}$ durante $10,72 \text{ min}$.

Com base nas informações fornecidas e considerando-se que não há formação de gases no catodo, responda às seguintes questões:

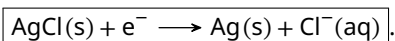
- Apresente as semiequações químicas que representam as semirreações que ocorreram no anodo e no catodo e indique a polaridade dos eletrodos.
- Apresente a equação química que representa a reação global.
- Determine o valor numérico da variação de massa do catodo e do anodo.

Gabarito

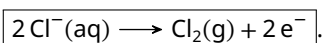
As semirreações identificam os processos nos eletrodos. A carga transferida permite calcular a perda de cloreto do revestimento catódico.

Etapa 1. (a) Escreva as semirreações e identifique os polos.

No **catodo, polo negativo**, a prata no cloreto de prata é reduzida de $+1$ a zero. O cloreto passa para a solução:

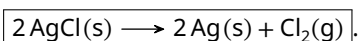


No **anodo, polo positivo**, ocorre a oxidação dos íons cloreto:



Etapa 2. (b) Some as semirreações.

Somando o dobro da semirreação catódica à semirreação anódica, obtém-se



Etapa 3. (c) Calcule a variação de massa dos eletrodos.

A carga transferida é $Q = i\Delta t$, com $\Delta t = 643,2 \text{ s}$. Dividindo-a pela constante de Faraday fornecida na prova, obtém-se a quantidade de elétrons:

$$\begin{aligned} Q &= 1,5 \text{ A} \cdot 643,2 \text{ s} \\ &= 964,8 \text{ C}, \\ n_e &= \frac{Q}{F} \\ &= \frac{964,8 \text{ C}}{9,65 \times 10^4 \text{ C/mol}} \\ &\approx 0,0099979 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Cada mol de elétrons reduz um mol de AgCl . A prata permanece no catodo, mas um mol de cloreto deixa o revestimento e passa para a solução. Logo,

$$\begin{aligned} \Delta m_{\text{catodo}} &= -n_e M_{\text{Cl}} \\ &\approx -0,0099979 \text{ mol} \cdot 35,45 \text{ g/mol} \\ &\approx -0,354 \text{ g} \end{aligned}$$

O sinal negativo indica perda de massa. A platina do anodo não é consumida: $\Delta m_{\text{anodo}} = 0 \text{ g}$.