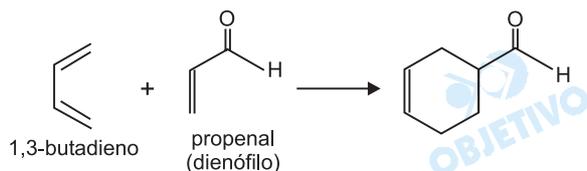


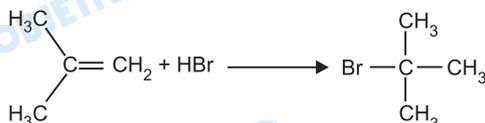
QUÍMICA

1

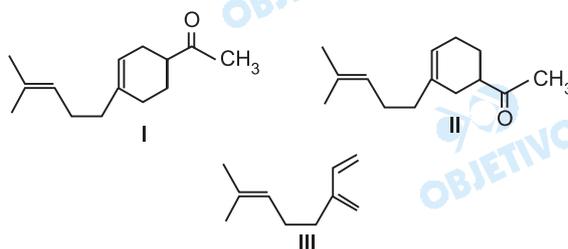
Uma reação química importante, que deu a seus descobridores (O. Diels e K. Alder) o prêmio Nobel (1950), consiste na formação de um composto cíclico, a partir de um composto com duplas ligações alternadas entre átomos de carbono (dieno) e outro, com pelo menos uma dupla ligação, entre átomos de carbono, chamado de dienófilo. Um exemplo dessa transformação é:



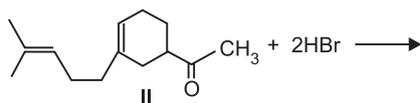
Compostos com duplas ligações entre átomos de carbono podem reagir com HBr, sob condições adequadas, como indicado:



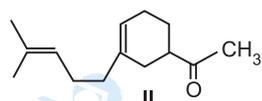
Considere os compostos I e II, presentes no óleo de lavanda:



- a) O composto III reage com um dienófilo, produzindo os compostos I e II. Mostre a fórmula estrutural desse dienófilo e nela indique, com setas, os átomos de carbono que formaram ligações com os átomos de carbono do dieno, originando o anel.
- b) Mostre a fórmula estrutural do composto formado, se 1 mol do composto II reagir com 2 mols de HBr, de maneira análoga à indicada para a adição de HBr ao 2-metilpropeno, completando a equação química abaixo.

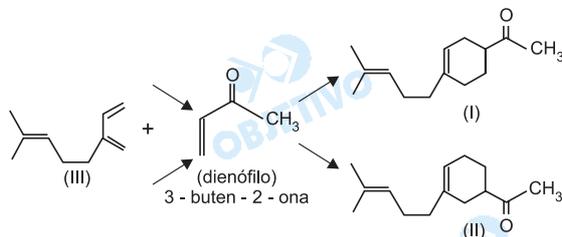


- c) Na fórmula estrutural do composto II, (a seguir), assinale, com uma seta, o átomo de carbono que, no produto da reação do item b, será assimétrico. Justifique.

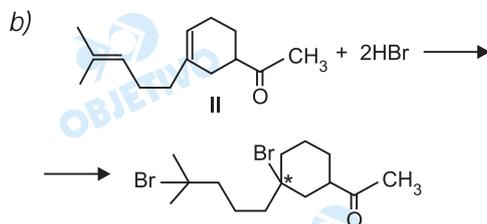


Resolução

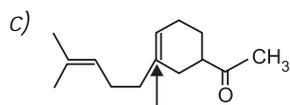
a) Comparando com o modelo de reação apresentado, temos:



Portanto, para formar os isômeros I e II, o dienófilo deverá ser o 3-buten-2-ona (ou but-3-en-2-ona).



O HBr adiciona-se às duplas ligações da cadeia lateral e do ciclo.

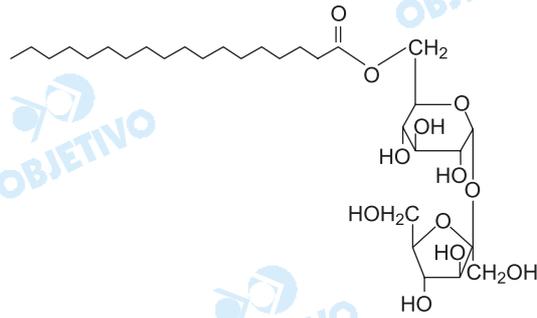


Observando-se o produto da reação do item b, nota-se que o átomo de carbono do ciclo ao qual o bromo foi adicionado é assimétrico, isto é, apresenta quatro ligantes diferentes.

2

Tensoativos são substâncias que promovem a emulsificação de uma mistura de água e óleo, não permitindo sua separação em camadas distintas. Esta propriedade se deve ao fato de possuírem, em sua estrutura molecular, grupos com grande afinidade pela água (hidrofílicos) e também grupos com afinidade pelo óleo (lipofílicos).

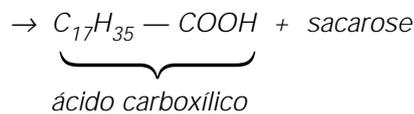
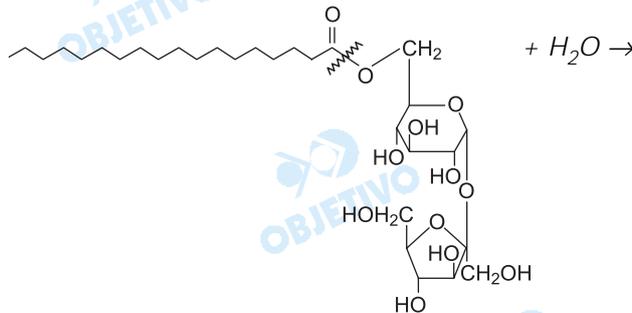
Um tensoativo, produzido a partir de duas substâncias naturais, sendo uma delas a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), é utilizado na produção de alimentos tais como sorvetes, maionese e molhos para salada. Sua fórmula estrutural é mostrada abaixo.



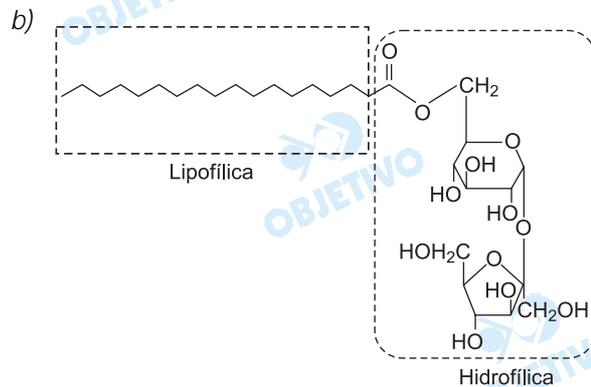
- a) Qual é a fórmula molecular do composto que, ao reagir com a sacarose, produz o tensoativo citado? A que função orgânica pertence?
- b) Na fórmula estrutural do tensoativo, circunde, com uma linha pontilhada, a parte hidrofílica e a parte lipofílica. Justifique sua escolha, em termos de forças de interação do tensoativo com a água e com o óleo.

Resolução

a) Promovendo a hidrólise do tensoativo (éster), temos:



Fórmula molecular: $C_{18}H_{36}O_2$



Parte **hidrofílica**, oriunda da sacarose, tem grande afinidade pela água, pois são grupos **polares**. Essa parte estabelece ligações de hidrogênio com a água. Parte **lipofílica**, oriunda da cadeia carbônica longa do ácido carboxílico, tem grande afinidade pelo óleo, pois são grupos **apolares**. Essa parte estabelece

forças de van der Waals (entre dipolos induzidos) com as moléculas do óleo.

3

A análise elementar de um determinado ácido carboxílico resultou na fórmula mínima C_2H_4O .

Determinada amostra de 0,550 g desse ácido foi dissolvida em água, obtendo-se 100 mL de solução aquosa. A esta, foram adicionadas algumas gotas de fenolftaleína e, lentamente, uma solução aquosa de hidróxido de sódio, de concentração 0,100 mol/L. A cada adição, a mistura era agitada e, quando já tinham sido adicionados 62,4 mL da solução de hidróxido de sódio, a mistura, que era incolor, tornou-se rósea.

Para o ácido analisado,

- calcule a massa molar.
- determine a fórmula molecular.
- dê as possíveis fórmulas estruturais.
- dê as fórmulas estruturais de dois ésteres isômeros do ácido considerado.

Dados: massa molar (g/mol)

H.....1,0

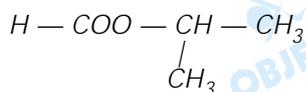
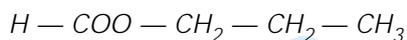
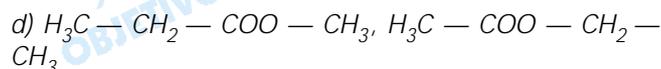
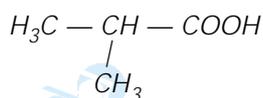
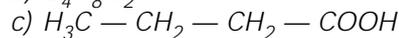
C.....12,0

O.....16,0

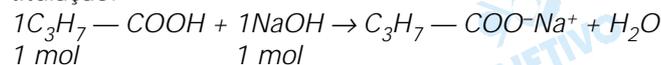
Resolução

Admitindo tratar-se de um ácido monocarboxílico, a presença do grupo ($-COOH$) implica um composto de fórmula molecular $C_4H_8O_2$ ($(C_2H_4O)_2$).

a) Massa molar $= (4 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 2 \times 16,0) \text{g/mol}$
 $=$
 $= 88 \text{g/mol}$



Obs.: Vamos confirmar a hipótese usando os dados da titulação:



Cálculo da quantidade de matéria de NaOH gasta:

$$0,100 \text{ mol} \text{ ----- } 1L$$

$$x \text{ ----- } 0,0624L$$

$$x = 0,00624 \text{ mol de NaOH}$$

Como a proporção de ácido e base gastos é de 1 mol para 1 mol, conclui-se que foi consumido 0,00624 mol do ácido carboxílico.

Como a massa de 1 mol do ácido é 88g, temos:

1 mol ----- 88g

0,00624 mol ----- y

y = 0,549g \cong 0,550g

Isso está de acordo com o dado fornecido.

4

Um experimentador tentou oxidar zinco (Zn) com peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em meio ácido.

Para isso, adicionou, ao zinco, solução aquosa de peróxido de hidrogênio, **em excesso**, e, inadvertidamente, utilizou ácido iodídrico [HI(aq)] para acidular o meio. Para sua surpresa, obteve vários produtos.

- a) Escreva as equações químicas balanceadas que representam as reações de oxirredução ocorridas no experimento, incluindo a que representa a decomposição do peróxido de hidrogênio, pela ação catalítica do metal.
- b) Poderá ocorrer reação entre o peróxido de hidrogênio e o ácido iodídrico? Justifique, utilizando semi-reações e os correspondentes potenciais padrão de redução.

Dados: Potenciais padrão de redução (V):

peróxido de hidrogênio, em meio ácido, dando água..... 1,78

oxigênio (O₂), em meio ácido, dando peróxido de hidrogênio..... 0,70

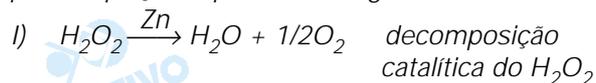
iodo (I₂) dando íons iodeto 0,54

íons H⁺ dando hidrogênio gasoso (H₂)..... 0,00

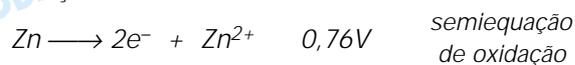
íons Zn²⁺ dando zinco metálico..... - 0,76

Resolução

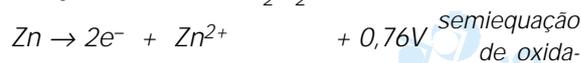
a) As reações que ocorrem podem ser representadas pelas equações químicas a seguir:



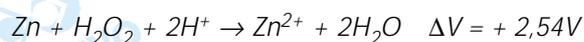
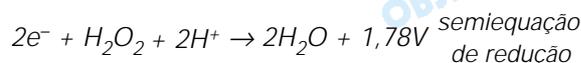
II) Reação de deslocamento do Zn com HI:



III) Reação do Zn com H₂O₂:

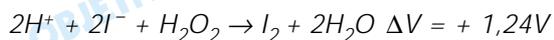
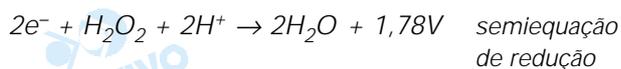


ção



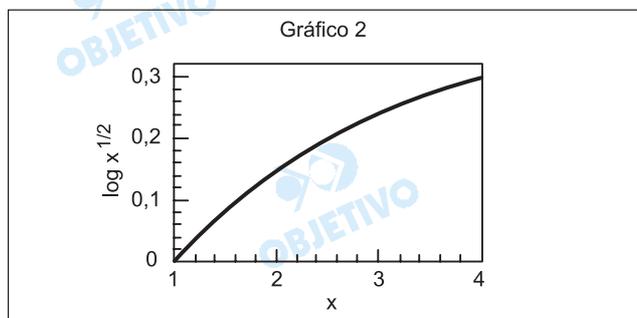
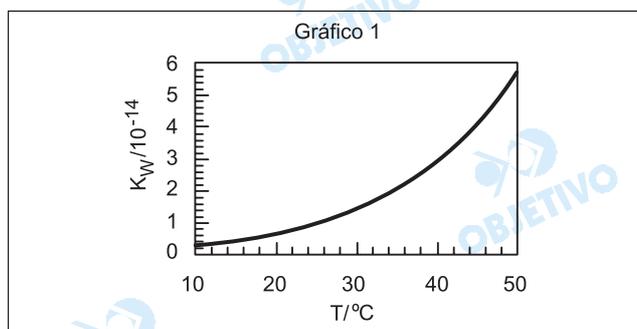
Pode ocorrer a reação de HI com H₂O₂ (vide item b).

b) O peróxido de hidrogênio reage com o ácido iodídrico segundo as equações químicas:



Como ΔV é positivo, a reação ocorre.

5



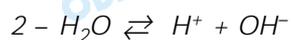
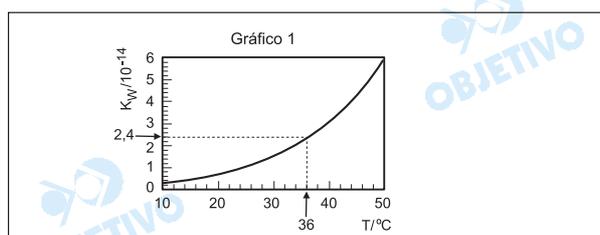
O produto iônico da água, K_w , varia com a temperatura conforme indicado no gráfico 1.

- a) Na temperatura do corpo humano, 36°C ,
- 1 – qual é o valor de K_w ?
 - 2 – qual é o valor do pH da água pura e neutra? Para seu cálculo, utilize o gráfico 2.
- b) A reação de autoionização da água é exotérmica ou endotérmica? Justifique sua resposta, analisando dados do gráfico 1.

Assinale, por meio de linhas de chamada, todas as leituras feitas nos dois gráficos.

Resolução

- a) 1 – Pela leitura do gráfico 1, observamos que, a 36°C , o valor de K_w é aproximadamente $2,4 \cdot 10^{-14}$



A 36°C, temos

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 2,4 \cdot 10^{-14}$$

Como na água pura e neutra $[H^+] = [OH^-]$, concluímos que:

$$[H^+]^2 = 2,4 \cdot 10^{-14}$$

$$[H^+] = (2,4 \cdot 10^{-14})^{1/2}$$

Como $pH = -\log[H^+]$

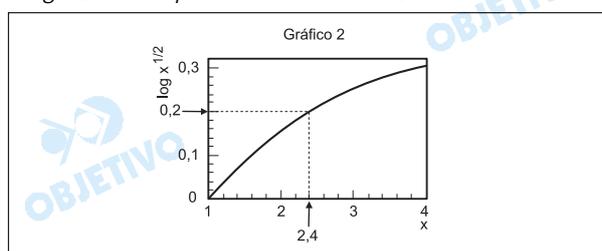
$$pH = -\log(2,4 \cdot 10^{-14})^{1/2}$$

$$pH = -(\log 2,4^{1/2} \cdot 10^{-7})$$

$$pH = -(\log 2,4^{1/2} + \log 10^{-7})$$

$$pH = -(\log 2,4^{1/2} - 7)$$

Pelo gráfico 2, temos que para $x = 2,4$, o valor de $\log 2,4^{1/2}$ é aproximadamente 0,2.



Logo: $pH = -(0,2 - 7) = 6,8$

b) A ionização da água é dada pela expressão



$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Pelo gráfico 1, aumentando a temperatura, o valor de K_w aumenta, aumentando a concentração de íons H^+ e OH^- .

O equilíbrio de ionização da água é deslocado "para a direita" com o aumento da temperatura, portanto, trata-se de um processo endotérmico.

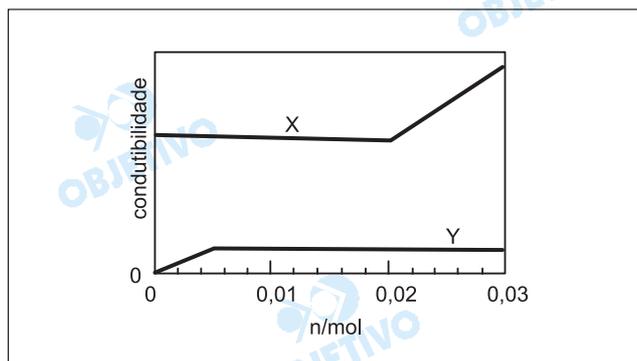
6

Num laboratório de ensino de Química, foram realizados dois experimentos:

I) Uma solução aquosa bastante concentrada de nitrato de prata ($AgNO_3$) foi adicionada, gradativamente, a 100 mL de uma solução aquosa de cloreto de sódio de concentração desconhecida.

II) Fluoreto de lítio sólido (LiF) foi adicionado, gradativamente, a 100 mL de água pura.

Em ambos os experimentos, registrou-se a condutibilidade elétrica em função da quantidade (em mols) de $AgNO_3$ e LiF adicionados. No experimento I, a solução de $AgNO_3$ era suficientemente concentrada para que não houvesse variação significativa do volume da solução original de cloreto de sódio. No experimento II, a quantidade total de LiF era tão pequena que variações de volume do líquido puderam ser desprezadas.



Utilize o gráfico para responder:

- Qual dos registros, X ou Y, deve corresponder ao experimento I e qual, ao experimento II? Explique seu raciocínio.
- Qual era a concentração da solução de cloreto de sódio original? Justifique.
- Qual é a solubilidade do LiF, em mol por 100 mL de água? Justifique.

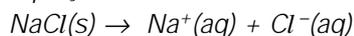
Dados:

O produto de solubilidade do cloreto de prata é igual a $1,8 \times 10^{-10}$.

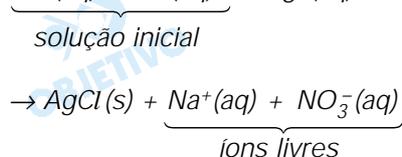
A contribuição dos íons nitrato e cloreto, para a condutibilidade da solução, é praticamente a mesma.

Resolução

- O experimento I corresponde ao **registro X**, que inicialmente apresenta elevada condutibilidade devido à dissociação iônica total do NaCl, de acordo com a equação:



Ao adicionarmos AgNO_3 , não observamos alteração da condutibilidade do sistema, porque não temos alterações nas concentrações de íons livres na solução, devido à seguinte reação:

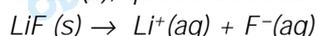


O K_{ps} do AgCl foi fornecido para indicar que esse sal é muito pouco solúvel.

Observamos apenas a troca dos íons $\text{Cl}^-(aq)$ por $\text{NO}_3^-(aq)$ que apresentam a mesma contribuição para a condutibilidade da solução.

A partir de um certo instante, notamos aumento da condutibilidade devido ao excesso da solução de AgNO_3 , aumentando a concentração dos íons livres.

O experimento II corresponde ao **registro Y**, pois a água pura praticamente não apresenta condutibilidade. A condutibilidade é aumentada pela adição de LiF(s), que se dissocia de acordo com a equação:



A condutibilidade fica constante, pois a solução fica saturada, isto é, a concentração de íons livres fica constante.

- b) Observamos que a partir da adição de 0,02mol de AgNO_3 , aumenta a condutibilidade. Portanto a solução apresentava 0,02mol de NaCl em 100mL de solução.

Cálculo da concentração em mol/L

$$100\text{mL} \text{ ----- } 0,02\text{mol}$$

$$1000\text{mL} \text{ ----- } x$$

$$x = 0,2\text{mol/L}$$

Portanto: 0,2 mol/L

- c) A partir da adição de aproximadamente 0,005mol de LiF , a solução fica saturada, portanto a solubilidade em 100mL de água é 0,005mol.

7

O Veículo Lançador de Satélites brasileiro emprega, em seus propulsores, uma mistura de perclorato de amônio sólido (NH_4ClO_4) e alumínio em pó, junto com um polímero, para formar um combustível sólido.

- a) Na decomposição térmica do perclorato de amônio, na ausência de alumínio, formam-se quatro produtos. Um deles é a água e os outros três são substâncias simples diatômicas, duas das quais são componentes naturais do ar atmosférico. Escreva a equação balanceada que representa essa decomposição.
- b) Quando se dá a ignição do combustível sólido, todo o oxigênio liberado na decomposição térmica do perclorato de amônio reage com o alumínio, produzindo óxido de alumínio (Al_2O_3).

Escreva a equação balanceada representativa das transformações que ocorrem pela ignição do combustível sólido.

- c) **Para uma mesma quantidade** de NH_4ClO_4 , haverá uma diferença de calor liberado se sua decomposição for efetuada na presença ou na ausência de alumínio. Quanto calor a mais será liberado se **2 mols** de NH_4ClO_4 forem decompostos na presença de alumínio? Mostre o cálculo.

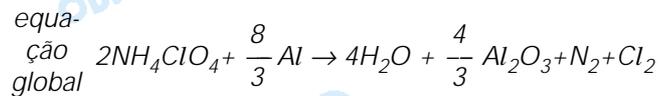
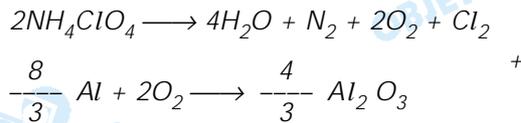
Dado: Calor de formação do óxido de alumínio = $-1,68 \times 10^3$ kJ/mol

Resolução

- a) A equação química da decomposição térmica do perclorato de amônio é:



- b) As equações representativas são:



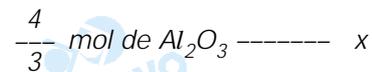
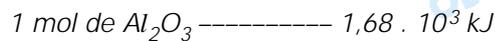
ou



c) Da equação global, temos:



Cálculo do calor liberado a mais:



$$x = 2,24 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

8

Para demonstrar a combustão de substâncias em oxigênio puro, este gás pode ser gerado a partir de água sanitária e água oxigenada, que contém, respectivamente, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio. A reação que ocorre pode ser representada por



É assim que, num frasco, coloca-se certo volume de água oxigenada e acrescenta-se, aos poucos, certo volume de água sanitária. Observa-se forte efervescência. Ao final da adição, tampa-se o frasco com um pedaço de papelão. Em seguida, palha de aço, presa a um fio de cobre, é aquecida em uma chama até ficar em brasa. O frasco com oxigênio é destampado e, rapidamente, a palha de aço rubra é nele inserida. Então, observa-se luminosidade branca intensa, com partículas de ferro incandescentes espalhando-se pelo frasco.

- Calcule o volume de água sanitária quando se usa, no experimento, um frasco de volume adequado, sabendo-se que deve ser gerado, nas condições ambiente, um volume de 500 mL de oxigênio, volume este suficiente para expulsar o ar e preencher o frasco.
- Explique por que, ao ar atmosférico, o ferro fica apenas vermelho rubro, mas queima rapidamente, quando exposto a oxigênio puro.

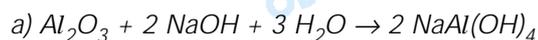
Dados: volume molar do oxigênio nas condições ambiente 25,0 L/mol
 massa molar do Cl 35,5 g/mol
 densidade da água sanitária..... 1,0 g/mL
 composição da água sanitária: 2,13g de Cl, na forma de hipoclorito, em 100g de solução aquosa.

Resolução

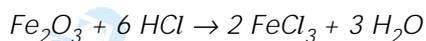
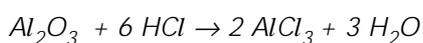
micas balanceadas.

- c) Na eletrólise do óxido de alumínio fundido, usam-se várias cubas eletrolíticas ligadas em série, através das quais passa uma corrente elétrica elevada. Se n cubas são ligadas em série e a corrente é I , qual deveria ser a corrente, caso fosse usada apenas uma cuba, para produzir a mesma quantidade de alumínio por dia? Justifique, com base nas leis da eletrólise.

Resolução



- b) Serão solubilizados Fe_2O_3 e Al_2O_3 segundo as equações químicas:



- c) De acordo com as leis da eletrólise (Faraday), temos que a massa eletrolisada é diretamente proporcional à quantidade de carga elétrica que atravessa a solução.

$$1 \text{ cuba: } Q = It \therefore I = \frac{Q}{t}$$

$$n \text{ cubas} \rightarrow Q_{total} = nQ$$

$$I' = \frac{nQ}{t}$$

$$I' = nI$$