



DESAFIO EM QUÍMICA – 29/09/18

Nome:
Assinatura:

Questão	Valor	Grau
1 ^a	2,0	
2 ^a	2,0	
3 ^a	2,0	
4 ^a	2,0	
5 ^a	2,0	
Total	10,0	

IMPORTANTE:

- 1) Explique e justifique a resolução de todas questões e derivações. As respostas sem justificativas serão computadas parcialmente (50%).
- 2) Seja organizado, objetivo e tenha clareza, caso contrário as questões serão computadas parcialmente (50%).
- 3) Você não tem o direito de consultar anotações nem os outros alunos, pois acarretará em grau zero.
- 4) Mantenha seu celular desligado durante toda a prova.
- 5) É permitido usar calculadora.
- 6) A prova pode ser resolvida a lápis, caneta azul ou preta.

Dados: $C(\text{H}_2\text{O}) = 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g mL}^{-1}$, $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

1º Questão – Um composto **X** que contém o ânion $[\text{SbF}_6^-]$ e um cátion composto apenas por átomos de nitrogênio. A composição elementar deste composto é de 22,90% de nitrogênio em massa e 39,82% de antimônio em massa.

a) Determine a fórmula empírica deste composto X.

b) O cátion deste composto tem muitas estruturas de ressonância. Mostre essas estruturas, indicando todos os pares de elétrons ligantes e não ligantes. Preveja os ângulos de ligação esperados nas estruturas contribuintes (aproximadamente).

O composto **Z** é um potencial combustível por causa de seu calor latente extremamente elevado, sendo, por esta característica, chamado de "material de alta densidade energética". Os produtos da decomposição de **Z** não são tóxicos, portanto não poluem a atmosfera.

O composto iônico **Z** foi sintetizado, cujo teor de nitrogênio foi de 91,24% em massa. O primeiro passo na síntese de **Z** foi a reação do cloreto de um elemento representativo com um excesso do sal NaN_3 (em acetonitrila, a -20°C), dando origem à formação do composto **Y** e NaCl . Não foi observada formação de gás. Na segunda etapa, **Y** reagiu com **X** em SO_2 líquido a -64°C , dando **Z** como o produto. A razão cátion:ânion em **Z** também é 1:1. O produto **Z** contém o mesmo cátion que **X**. **Y** e **Z** também contêm o mesmo ânion complexo, cujo átomo central é coordenado octaedralmente.

c) Determine a fórmula empírica de Z, dado que este contém dois tipos de átomos.

d) Determine a fórmula empírica de Y e escreva a reação de preparação dele com NaN_3 .

e) Quais são os produtos de decomposição de Z no ar?

Resposta

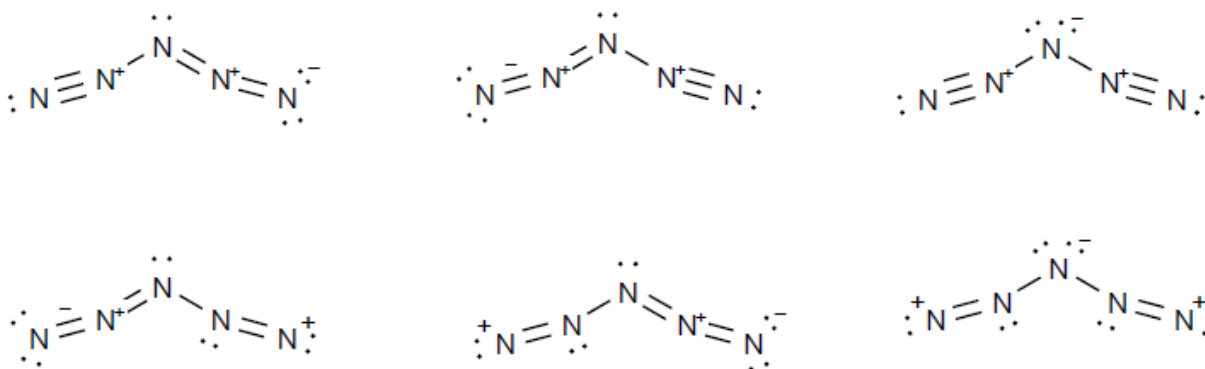
- a) O ânion é SbF_6^- . Se ele contém n ânions por cátion e o cátion contém x N átomos, então a quantidade de nitrogênio e antimônio é:

$$\frac{xM(\text{N})}{xM(\text{N}) + nM(\text{SbF}_6)} = 0.2290$$

$$\frac{nM(\text{Sb})}{xM(\text{N}) + nM(\text{SbF}_6)} = 0.3982$$

Dividindo a primeira equação pela segunda, obtemos $n = 5x$. A partir disso, a fórmula do composto é $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$.

b)



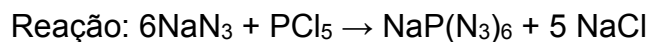
O ângulo de ligação central é menor que 120° em todas as estruturas devido à presença de um ou dois pares de elétrons não ligantes no nitrogênio central. Os outros dois ângulos de ligação seriam iguais a 180° nas estruturas de ressonância da primeira linha, mas inferiores a 180° nas estruturas de ressonância da segunda linha, devido à presença de pares de elétrons não ligantes nos átomos de nitrogênio relevantes.

- c) O número de oxidação dos átomos nos íons Na^+ e Cl^- não muda, e não foi observada formação de gás, indicando que os íons N_3^- não se decompõem durante a síntese. Portanto, a formação de composto não é uma reação redox. Como o átomo central (ânion) é coordenado octaedricamente e contém íons N_3^- , a única possibilidade é que o átomo central esteja rodeado por seis íons N_3^- . Como o cátion é N_5^+ e a razão cátion:ânion é 1:1, a fórmula do composto é $[\text{N}_5^+][\text{X}(\text{N}_3)_6^-]$, assim XN_{23} (onde X é o elemento do grupo principal não identificado). A quantidade de nitrogênio, expressa em termos das massas atômicas relativas, é:

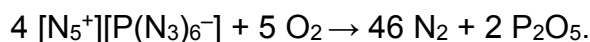
$$\frac{23 \cdot M(\text{N})}{23 \cdot M(\text{N}) + M(\text{X})} = 0.9124$$

Desta equação, $M(\text{X}) = 30.9 \text{ g/mol}$, que é o fósforo. A fórmula do composto é portanto: $[\text{N}_5^+][\text{P}(\text{N}_3)_6^-]$ ou fórmula empírica PN_{23} .

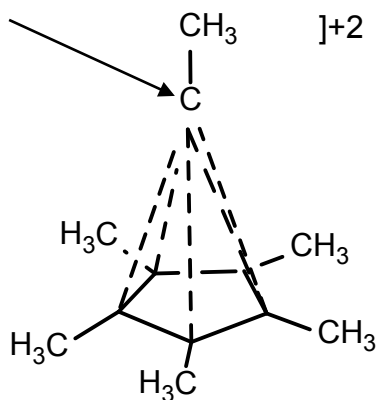
d) O número de oxidação dos átomos nos íons Na^+ e Cl^- não muda, e não foi observada formação de gás, indicando que os íons N_3^- não se decompuseram durante a síntese. Portanto, a formação de composto não é uma reação redox; o fósforo tem o mesmo número de oxidação no cloreto do que no composto. Portanto, o cloreto é o PCl_5 e o ânion é o $[\text{P}(\text{N}_3)_6]^-$. O cátion pode ser apenas Na^+ . Portanto, a fórmula do composto é $\text{Na}[\text{P}(\text{N}_3)_6]$



e) Nitrogênio é um produto gasoso. Como oxigênio está presente na atmosfera, o fósforo é oxidado a P_2O_5 . A reação química de decomposição é:



2º Questão – Monocristais do dicátion (Figura abaixo) foram utilizados para a determinação inequívoca de sua estrutura.

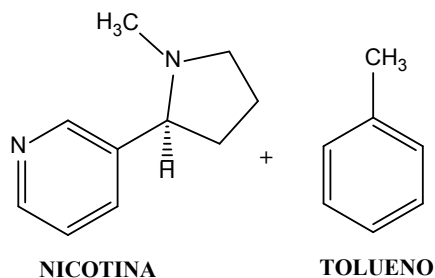


- Qual é a valência e a coordenação do carbono apontado pela seta?
- Diga qual é a estereoquímica deste composto. Justifique.

Resposta

- a) O carbono é tetravalente e hexacoordenado.
- b) O composto é aquiral, pois existe um plano de simetria.

3º Questão – A nicotina (Figura abaixo) é um composto orgânico da classe dos alcalóides que está presente nos cigarros. Para a realização dos estudos biológicos relacionados ao efeito desta substância no sistema nervoso central, foi necessário sintetizar e purificar a nicotina, tendo em vista que durante o processo de síntese houve contaminação com tolueno.



a) Elabore um processo de purificação da nicotina obtido no processo baseado em conceitos de solubilidade e características ácidas e básicas utilizando-se os seguintes solventes, ácidos e bases:

- (i) Diclorometano (Solvente da nicotina);
- (ii) uma solução de HCl 1 mol L⁻¹;
- (iii) uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹.

Considere que a nicotina apresenta baixa solubilidade em água e alta solubilidade em diclorometano; tolueno e água são imiscíveis; tolueno e diclorometano são miscíveis. Considere também os seguintes pontos de ebulição (P.E.):

P.E. diclorometano = 39,6 °C

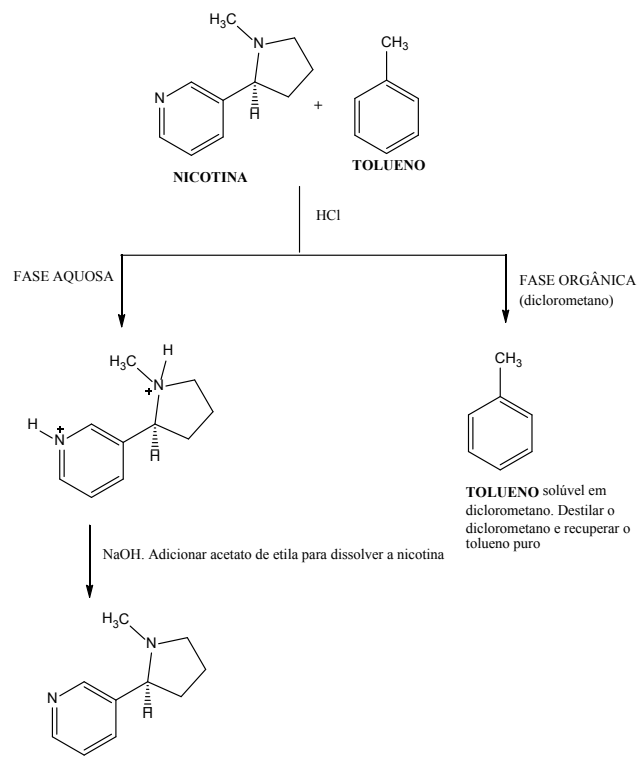
P.E. tolueno = 110,6 °C

P.E. nicotina = 250 °C.

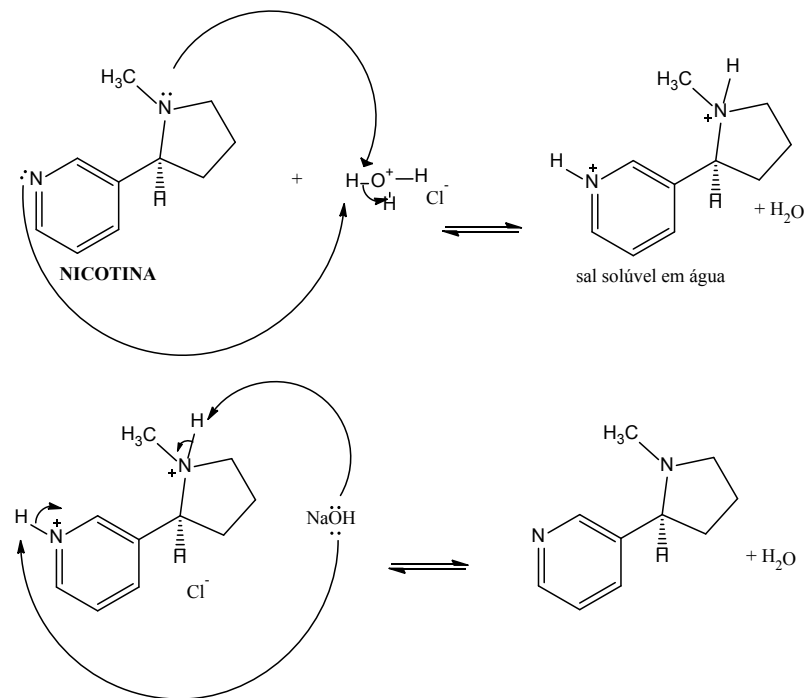
b) Sabendo que o pK_a da nicotina é 8,5, calcule a razão de concentrações de nicotina protonada e da nicotina em uma solução aquosa da substância.

Resposta

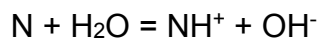
a)



REAÇÕES ENVOLVIDAS



b) N significa Nicotina



$$K = \frac{[\text{NH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{N}]}$$

$$\log K = \log[\text{OH}^-] + \log\left(\frac{[\text{NH}^+]}{[\text{N}]}\right)$$

$$-\log K = -\log[\text{OH}^-] - \log\left(\frac{[\text{NH}^+]}{[\text{N}]}\right)$$

$$\text{pKb} = \text{pOH} - \log\left(\frac{[\text{NH}^+]}{[\text{N}]}\right)$$

Sabendo que $\text{pKa} + \text{pKb} = 14$, tem-se que: $8,5 + \text{pKb} = 14$

Então, tem-se que $\text{pKb} = 14 - 8,5 = 5,5$

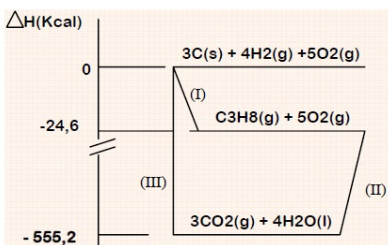
Portanto:

$$5,5 = 7 - \log\left(\frac{[\text{NH}^+]}{[\text{N}]}\right)$$

$$\log\left(\frac{[\text{NH}^+]}{[\text{N}]}\right) = 1,5$$

$$\left(\frac{[\text{NH}^+]}{[\text{N}]}\right) = 10^{1,5}$$

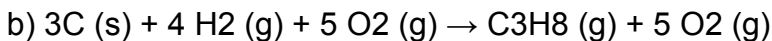
4º Questão – O propano (C_3H_8), que é um dos componentes do gás liquefeito de petróleo (GLP), é usado como combustível. Considerando os processos I, II e III a pressão constante no diagrama de reações em condições padrão, responda os itens a seguir:



- Indique quais processos representam, respectivamente, a combustão de propano e a reação de formação do propano a partir de seus elementos.
- Calcule o valor da entalpia de formação a pressão constante do propano a partir de seus elementos. Faça um comentário a respeito da variação de energia nessa reação.
- Sabendo que o calor de combustão de 1 mol de gás hidrogênio para produzir água líquida produz $68,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, calcule a variação de entalpia de formação de $CO_2(g)$ a partir de seus elementos. Faça um comentário a respeito da variação de energia nessa reação.
- Sabendo que a entropia molar padrão do $C_3H_8(g)$, $O_2(g)$, $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$ são, respectivamente, 172 , 205 , 214 e $70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, avalie a espontaneidade do processo II a 150°C calculando o valor de ΔS° .
- Calcule o calor produzido na combustão completa do gás propano contido num cilindro de 75 L , na temperatura de 10°C e pressão de 15 atm . Faça os cálculos assumindo que o propano se comporta nessas condições como gás ideal.
- Um bico de Bunsen, que usa propano como combustível, foi colocado sob um béquer contendo $0,500 \text{ L}$ de água. Para aumentar a temperatura da água em 30°C foi necessária a combustão de $1,540 \text{ g}$ do gás. Calcule o calor molar de combustão do propano a partir destes dados experimentais e explique por que este valor é diferente daquele obtido a partir do diagrama em condições padrão.

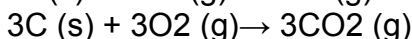
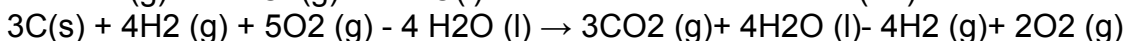
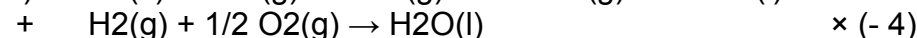
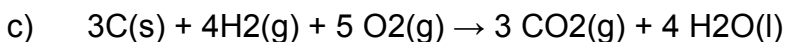
Resposta

a) A reação de combustão é o processo II e a reação de formação a partir de seus elementos é o processo I.



$$\Delta_f H (\text{C}_3\text{H}_8) = -24,6 \text{ kcal}$$

Processo exotérmico.

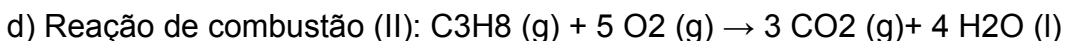


$$\Delta_f H (\text{C}_3\text{H}_8) - 4 \Delta_f H (\text{H}_2\text{O}) = 3 \Delta_f H (\text{CO}_2)$$

$$(-555,2) - 4(-68,3) = 3 \Delta_f H (\text{CO}_2)$$

$$\Delta_f H (\text{CO}_2) = -94 \text{ kcal/mol}$$

Processo exotérmico.



$$\Delta S (\text{comb. C}_3\text{H}_8) = \Delta S (\text{prod}) - \Delta S (\text{reag})$$

$$\Delta S (\text{comb. C}_3\text{H}_8) = 3 \Delta S (\text{CO}_2) + 4 \Delta S (\text{H}_2\text{O}) - \Delta S (\text{C}_3\text{H}_8) - 5 \Delta S (\text{O}_2)$$

$$\Delta S (\text{comb. C}_3\text{H}_8) = 3 \times 214 + 4 \times 70 - 172 - 5 \times 205 = -275 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H (\text{comb. C}_3\text{H}_8) = (-555,2 - (-24,6)) \text{ kcal} = -530,6 \text{ kcal} = -2.212,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(1 \text{ cal} = 4,17 \text{ J})$$

$$T (\text{K}) = 150 + 273 \text{ K} = 423 \text{ K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2.212,6 \text{ KJ} - (423 \text{ K}) -275 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -2.096,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A 150°C a reação é espontânea.

$$\text{e) } pV = nRT$$

$$(15 \text{ atm})(75 \text{ L}) = n (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (283 \text{ K})$$

$$n = 48,48 \text{ moles de propano no cilindro}$$

$$\Delta H (\text{comb. C}_3\text{H}_8) = -2.212,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Calor produzido} = -2.212,6 \times 48,48 = -107.266,9 \text{ kJ}$$

$$\text{f) } Q = C m \Delta T = (4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})(500 \text{ mL} \times 1 \text{ g mL}^{-1})(30^\circ\text{C}) = 62.760 \text{ J}$$

$$\text{Calor molar} = 62.760 \text{ J} / (1,540 \text{ g} / 44 \text{ g mol}^{-1}) = 62.760 \text{ J} / 0,035 \text{ mol} = 1793,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Nem toda a energia do propano é transferida para a água, pois parte dela é perdida como calor para o ambiente e não é contabilizada nos cálculos, fazendo com que o calor molar de combustão fique abaixo do que deveria ser.

5º Questão – Os sais inorgânicos $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ são sólidos brancos cristalinos. Ambos são muito solúveis em água. Se uma solução aquosa de 20,00 g de $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ é adicionado a uma solução aquosa de 11,52 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, é formado 20,35 g de um precipitado **A** após filtrar, lavar e secar. O filtrado é essencialmente neutro e produz uma coloração marrom após reação com solução acidificada de KI. Quando aquecido, o filtrado evapora sem aparecimento de qualquer resíduo.

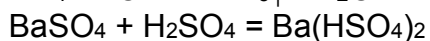
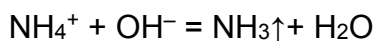
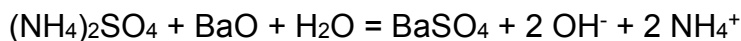
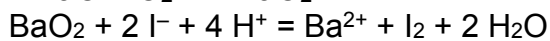
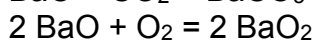
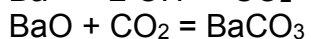
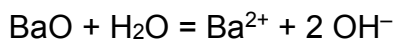
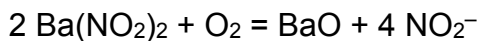
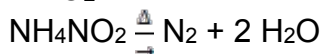
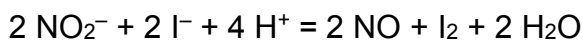
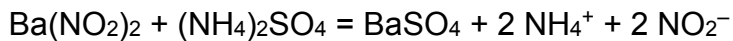
O sólido **B** pode ser preparado pelo aquecimento de $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ na presença de ar. A reação exotérmica de **B** com água produz uma solução incolor. Esta solução, se guardada em um recipiente aberto, precipita lentamente um sólido branco **C**. Sob exposição prolongada ao CO_2 contido no ar a temperatura ambiente, o sólido **B** é transformado em **C** também. Entretanto, o aquecimento de **B** em ar a 500 °C produz uma substância branca **D**, que é levemente solúvel em água e tem uma massa de somente 85,8% de **C** formado a partir da mesma quantidade de **B**. **D** reage com solução acidificada de KI e produz um coloração marrom. **C** pode ser convertido **B** acima de 1400 °C.

A reação de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e **B** em água forma um precipitado **A** acompanhando um odor característico. O composto **A** é um sal termicamente estável, insolúvel em água, mas solúvel em ácido sulfúrico concentrado.

Identifique as substâncias **A** a **D** e escreva todas as equações balanceadas.

Resposta

Reações



A: $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ ($20,00/229,25=0,087$ mol) e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($11,52/132,13=0,0872$ mol).

Então 0,087 mol $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ reage com 0,087 mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ produza 20,35 g/0,087 mol = 233.37 g/mol de composto A

Então A= BaSO_4 (M= 233,37)

B: BaO

C: BaCO_3

D: BaO_2

TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

1 2 3 4 5 6 7 8

1 H 1,00794	2 He 4,00260																									
3 Li 6,941	4 Be 9,01218																									
11 Na 22,98977	12 Mg 24,305	METAIS DE TRANSIÇÃO																								
19 K 39,0983	20 Ca 40,08	21 Sc 44,9559	22 Ti 47,88	23 V 50,9415	24 Cr 51,996	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,69	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80									
37 Rb 85,4678	38 Sr 87,62	39 Y 88,9059	40 Zr 91,22	41 Nb 92,9064	42 Mo 95,94	43 Tc (98)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,9055	46 Pd 106,42	47 Ag 107,8682	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,59	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,9045	54 Xe 131,29									
55 Cs 132,9054	56 Ba 137,33	71 Lu 174,967	72 Hf 178,49	73 Ta 180,9479	74 W 183,85	75 Re 186,207	76 Os 190,2	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,9665	80 Hg 200,59	81 Tl 204,383	82 Pb 207,2	83 Bi 208,9804	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)									
87 Fr (223)	88 Ra (226,0254)	103 Lr (260)	104 S (261)	105 S (262)	106 S (263)	107 S	109 S																			
		* Lantanídeos																								
		57 La 138,9055	58 Ce 140,12	59 Pr 140,9077	60 Nd 144,24	61 Pm (145)												62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,9254	66 Dy 162,50	67 Ho 164,9304	68 Er 167,26	69 Tm 168,9342	70 Yb 173,04
		* Actinídeos																								
		89 Ac 227,0278	90 Th 232,0381	91 Pa 231,0359	92 U 238,0289	93 Np 237,0482												94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)

SA União Internacional de Química Pura e Aplicada não adotou símbolos ou nomes oficiais para estes elementos.

Obs: As massas atômicas apresentadas na Tabela são valores UIQPA de 1981.