

INSTITUTO FEDERAL DE  
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
RIO DE JANEIRO

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA  
DO RIO DE JANEIRO



## Desafio em Química 2010

Nome:

Assinatura:

Questão	Valor	Grau
1ª	16	
2ª	16	
3ª	16	
4ª	16	
5ª	16	
Total	80	

Formulário:

$$PV = nRT$$

$$P_i = P_T x_i$$

$$P_i = P_i^0 x_i$$

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\ln(K_2/K_1) = (\Delta H_m^0/R)[(1/T_1) - (1/T_2)]$$

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

$$[X] = [X]_0 - kt$$

$$\ln[X] = \ln[X]_0 - kt$$

$$1/[X] = 1/[X]_0 + kt$$

Constantes:

$$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

### 1º Questão (16 pontos)

Uma solução aquosa de ácido clorídrico, HCl, cuja densidade  $1,13 \text{ g mL}^{-1}$  contém 25,7% de HCl em massa.

(a) Considerando que um volume de 1,25 mL da solução aquosa de HCl reagiu com 1,00 g de ferro, formando o cátion ferroso, calcule o rendimento percentual sabendo que 0,0070 g de gás hidrogênio,  $\text{H}_2$ , foram obtidos.

(b) Uma amostra sólida de 2,05 g contendo ferro, Fe, e alumínio, Al, é totalmente reagida com excesso da solução de HCl, produzindo 0,105 g de  $\text{H}_2$ . Calcule a percentagem, em massa, do Al na amostra.

(c) O cloreto de alumínio no estado gasoso pode formar um dímero. Apresente a estrutura de Lewis do dímero e sua representação tridimensional.

(d) Explique quais são os orbitais envolvidos no processo de formação do dímero através da Teoria da Ligação de Valência.

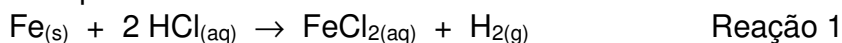
#### Resolução:

a) Em 1 L de solução aquosa de HCl, tem-se 1130 g de solução.

$$\begin{array}{l} 25,7 \text{ g de HCl} \rightarrow 100 \text{ g solução} \\ X \quad \rightarrow 1130 \text{ g solução} \end{array} \quad X = 290,41 \text{ g HCl}/1000 \text{ mL solução}$$

$$\begin{array}{l} 290,41 \text{ g HCl} \rightarrow 1000 \text{ mL solução} \\ Y \quad \rightarrow 1,25 \text{ mL solução} \end{array} \quad Y = 0,363 \text{ g HCl}$$

Pelo enunciado, tem-se que:

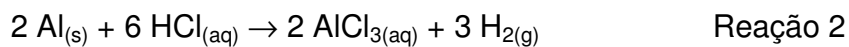
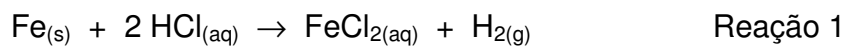


$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol Fe} \rightarrow 2 \text{ mol HCl} \\ 55,85 \text{ g Fe} \rightarrow 2 \times 36,45 \text{ g HCl} \\ 1,00 \text{ g Fe} \rightarrow Z \end{array} \quad Z = 1,305 \text{ g HCl (HCl é o reagente limitante)}$$

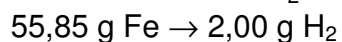
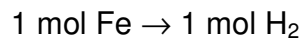
$$\begin{array}{l} 2 \text{ mol HCl} \rightarrow 1 \text{ mol H}_2 \\ 2 \times 36,45 \text{ g HCl} \rightarrow 2,00 \text{ g H}_2 \\ 0,363 \text{ g HCl} \rightarrow m \end{array} \quad m = 0,010 \text{ g (100\% rendimento)}$$

$$\begin{array}{l} 0,010 \text{ g} \rightarrow 100 \% \\ 0,007 \text{ g} \rightarrow R \end{array} \quad R(\%) = 70,0 \%$$

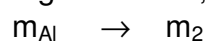
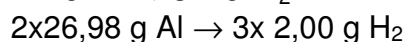
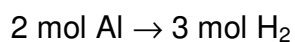
b) Pelo enunciado, tem-se que:



Tem-se X g de Al, logo a massa de Fe é 2,05 – X.



$$m_1 = (2,05 - m_{\text{Al}}) \times 2,00 / 55,85 = 0,0358(2,05 - m_{\text{Al}})$$



$$m_2 = m_{\text{Al}} \times 3 \times 2,00 / 2 \times 26,98 = 0,111 m_{\text{Al}}$$

$$m_1 + m_2 = 0,105 \text{ g}$$

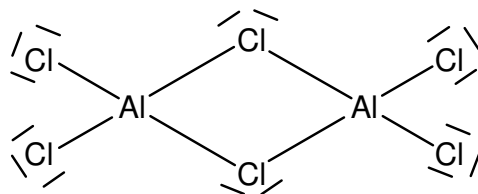
$$0,0358(2,05 - m_{\text{Al}}) + 0,111 m_{\text{Al}} = 0,105$$

$$m_{\text{Al}} = 0,0316 / 0,0752 = 0,420 \text{ g}$$

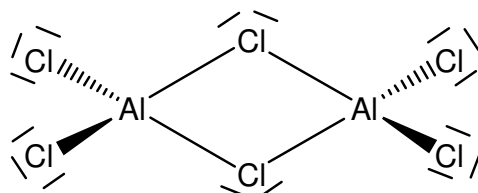
$$m_{\text{Al}}(\%) = (0,420 / 2,05) \times 100\% = 20,5 \%$$

c)

Estrutura de Lewis do dímero  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ :

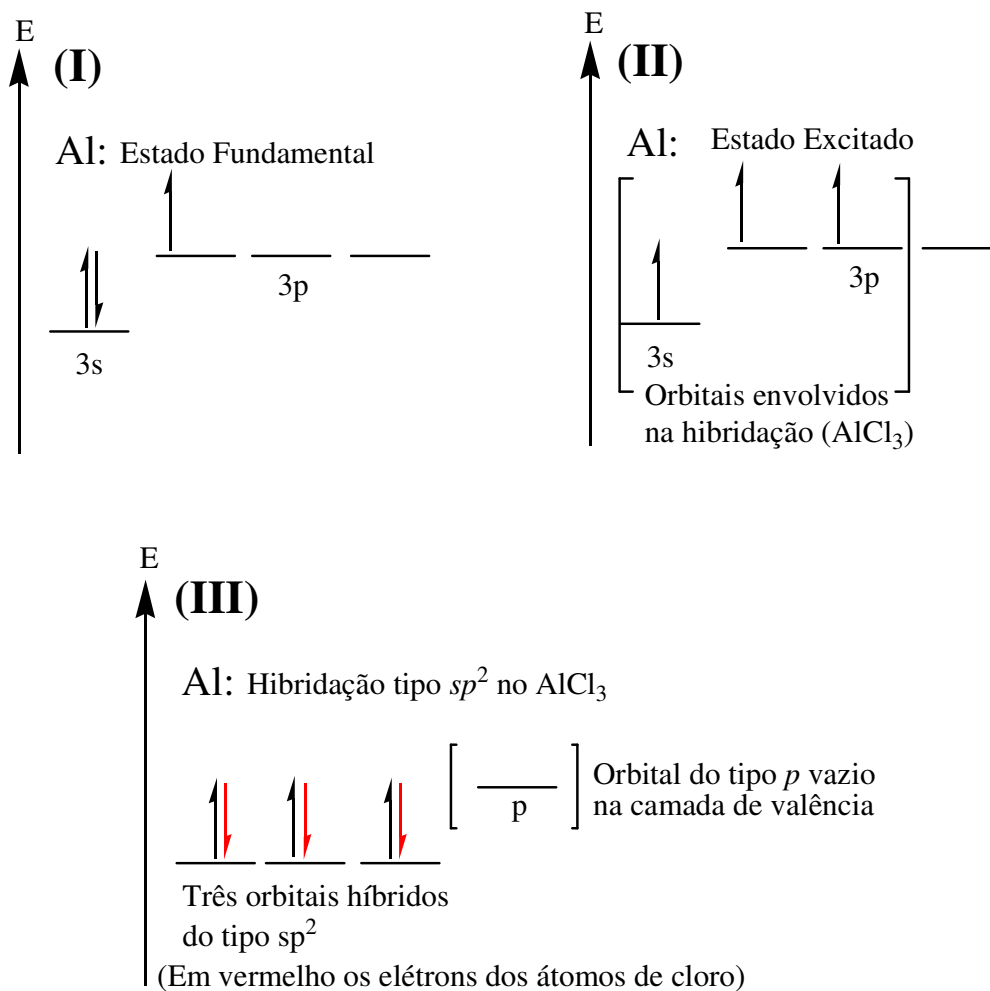


Representação tridimensional do dímero  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  (alumínio tem geometria tetraédrica):

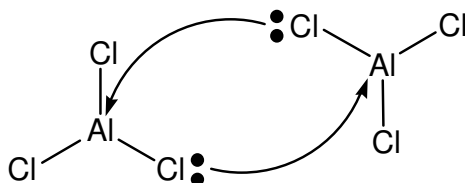


d)

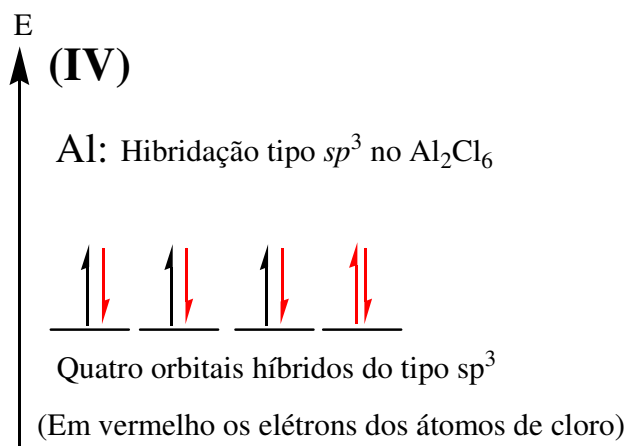
Segundo a Teoria da Ligação de Valência, o alumínio no  $\text{AlCl}_3$  tem hibridação  $sp^2$  e possui um orbital do tipo  $p$  vazio, como mostra o diagrama (III):



O orbital  $p$  vazio de um alumínio pode receber um par de elétrons de um dos átomos de cloro (orbitais  $sp^3$ ) de outra molécula de  $\text{AlCl}_3$ , como mostra o esquema abaixo (apenas dois pares de elétrons estão representados):



Assim, forma-se o dímero  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , mudando a hibridação dos átomos de alumínio para  $sp^3$ , como mostra o diagrama (IV).



Conforme visto acima, os orbitais envolvidos na formação do dímero são os orbitais vazios do tipo  $p$  devido à hibridação  $sp^2$  dos átomos de alumínio no  $\text{AlCl}_3$  e os orbitais  $sp^3$  dos átomos de cloro, levando a uma nova hibridação (do tipo  $sp^3$ ) dos átomos de alumínio no  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .

## 2º Questão (16 pontos)

Iodeto de hidrogênio (HI) se decompõe em H<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> na fase gasosa com uma cinética de segunda ordem (reação abaixo):



Considerando o comportamento ideal dos gases e os dados a seguir, que foram obtidos para esta reação a 580 K, faça o que se pede:

t (s)	Pressão de HI (atm)
0	0,4756
1000	0,0533
2000	0,0290
3000	0,0195
4000	0,0147

- (a) Calcule o valor da constante de velocidade em unidades de mol, L e s.
- (b) Calcule o tempo de meia vida, em segundos.
- (c) Explique se esta reação é favorecida termodinâmica e cineticamente pelo aumento de temperatura. Considere que a entalpia e a entropia não variam significativamente com a temperatura.
- (d) Esboce o gráfico de energia versus caminho de reação indicando os parâmetros  $\Delta H$  e  $E_a$ .

Dados da entalpia padrão de formação a 25 °C:

$$\Delta H_f^0 (\text{I}_{2(g)}) = 62,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{HI}_{(g)}) = 25,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Resolução:

a) Pela cinética de segunda ordem, tem-se que:  $1/[HI] = 1/[HI]_0 + kt$

Utilizando a lei dos gases ideais, tem-se que:  $P/RT = n/v = [HI]$

Portanto:

$$1/P = 1/P_0 + (k/RT)t$$

A equação da reta de  $1/P$  versus tempo produz um coeficiente angular de  $k/RT$ , então:

$$k = 0,082 \cdot 580 \cdot (67,83 - 2,10) / (4000 - 0) = 0,78 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b) O tempo de meia vida é o tempo no qual a  $P$  cai pela metade:  $P = P_0/2$

Utilizando  $1/P = 1/P_0 + (k/RT)t$ , tem-se que:  $2/P_0 = 1/P_0 + (k/RT)t_{1/2}$

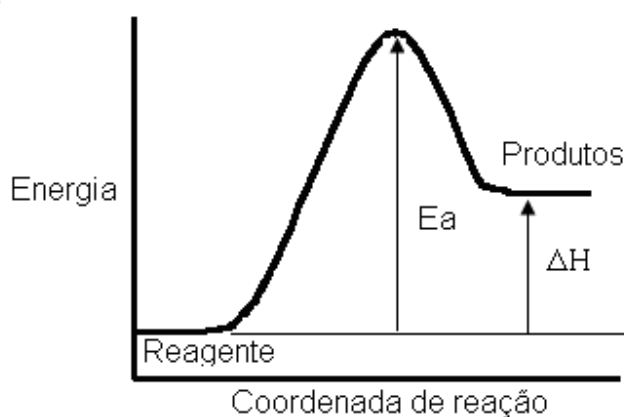
$$\text{Portanto: } t_{1/2} = RT/P_0k = 0,082 \cdot 580 / (0,4756 \cdot 0,78) = 128,2 \text{ s}$$

c)  $\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{H}_2(\text{g})) + \Delta H_f^0(\text{I}_2(\text{g})) - 2\Delta H_f^0(\text{HI}(\text{g})) = 0,00 + 62,4 - 2 \cdot 25,9 = +10,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

Portanto, a reação é endotérmica. Isto faz com que a reação seja favorecida termodinamicamente com o aumento de temperatura.

Pela Teoria do Estado de Transição (ou Complexo Ativado), o aumento da temperatura favorece que os reagentes possam transpor a barreira de energia ( $E_a$ ) para formar os produtos, passando pelo estado de transição.

d)



### 3º Questão (16 pontos)

Um processo industrial requer um fluido a 20 °C para resfriamento do sistema. A água pura não pode ser utilizada por causa da pressão de vapor relativamente elevada (17,5 mmHg) para as condições de operação do sistema. Pode-se obter um fluido de resfriamento, com pressão de vapor reduzida, ao se misturar água e etilenoglicol. O etilenoglicol é uma substância líquida miscível em qualquer proporção com a água e tem pressão de vapor igual a zero.

(a) Calcule os volumes de cada componente do líquido refrigerante (água e etilenoglicol) necessários para obter 1,0 L de solução com pressão de vapor igual a 8,0 mmHg.

(b) Em vez de etilenoglicol, adiciona-se uréia,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , que é uma substância sólida com solubilidade de 108 g em 100 mL de água a 20 °C. Calcule a diminuição máxima de pressão de vapor que se poderia obter, sabendo que a ureia é uma substância não volátil.

(c) Explique as interações intermoleculares entre etilenoglicol e água.

(d) Explique o efeito da adição de etilenoglicol em água no ponto de ebulição da mistura.

Dados a 20 °C:

Densidade da água:  $1,00 \text{ g mL}^{-1}$

Densidade do etilenoglicol:  $1,11 \text{ g mL}^{-1}$

### Resolução:

$$a) V_{\text{eg}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ mL}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}} P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{8,00}{17,5} = 0,46$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,46 = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}/18 \text{ g mol}}{m_{\text{H}_2\text{O}}/18 \text{ g mol} + m/62 \text{ g mol}}$$

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{d} \quad \text{logo:}$$

$$m_{\text{eg}} = (1000 - m_{\text{H}_2\text{O}}) 1,11 \quad \text{onde eg é o etilenoglicol.}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,46 = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}/18}{m_{\text{H}_2\text{O}}/18 + (1000 - m_{\text{H}_2\text{O}}) 1,11/62}$$

$$0,46 = \frac{m/18}{m/18 + (1110 - 1,11m_{\text{H}_2\text{O}})/62}$$

$$0,46 = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}/18}{m_{\text{H}_2\text{O}}/18 + 17,9 - 0,018 m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$0,46 = \frac{0,056 m_{\text{H}_2\text{O}}}{0,086 m_{\text{H}_2\text{O}} + 17,9 - 0,018 m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$0,056 m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,027 m_{\text{H}_2\text{O}} + 8,2 - 0,008 m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{8,2}{0,037} = 221,6 \text{ g}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 221,6 \text{ mL}$$

$$\text{Pois } d_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ g mL}^{-1}$$

O complemento  $(1000 - 221,6) \text{ mL}$  é de etilenoglicol

$$V_{\text{eg}} = 778,4 \text{ mL}$$

b) Na solução saturada ureia tem-se a máxima diminuição de pressão de vapor da solução. Assim, na solução saturada tem-se 108 g de ureia em 100 g de água.

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{ureia}}} = \frac{100\text{g} / 18 \text{ g mol}^{-1}}{100\text{g} / 18 \text{ g mol}^{-1} + 108 \text{ g} / 60 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5,56}{5,56 + 1,80} = 0,76$$

Aplicando na lei de Raoult:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}} P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,76 \times 17,5 \text{ mmHg} = 13,3 \text{ mmHg}$$

c) As interações intermoleculares entre etilenoglicol e água são ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio são interações que ocorrem entre os átomos de hidrogênio da água e os átomos de oxigênio do etilenoglicol, de forma que o hidrogênio sirva de conexão entre os átomos com os quais interage. São as interações intermoleculares mais intensas, medidas tanto sob o ponto de vista energético quanto sob o ponto de vista de distâncias interatômicas. Pensava-se anteriormente que o próton era compartilhado pelas moléculas ligadas, descobrindo-se que na verdade o que é transferido são os elétrons, e os prótons presos ao núcleo, o que faria com este tipo de ligação fosse quase covalente. Pela teoria atual, esta ligação é 90% eletrostática. Um átomo de hidrogênio de uma molécula de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) interage com átomos de oxigênio das moléculas vizinhas de etilenoglicol. A diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio e de oxigênio gera uma separação de cargas. Assim, os átomos ligeiramente positivos de hidrogênio de uma molécula de água interagem com os átomos parcialmente negativos de oxigênio de outra molécula vizinha de etilenoglicol.

d) Pela Lei de Raoult, a adição de um soluto não volátil (etilenoglicol) na água faz com que a mistura água/etilenoglicol tenha uma pressão de vapor ( $P_i$ ) menor do que a pressão de vapor da água pura ( $P_i^0$ ):

$$P_i = P_i^0 x_i$$

Portanto, o ponto de ebulição da mistura aumenta com a adição de um soluto não volátil (etilenoglicol) na água. No nível molecular, isto se deve ao fato de que o etilenoglicol dificulta as moléculas de água de escaparem para a atmosfera.

#### 4º Questão (16 pontos)

Leia o texto a seguir, que teve origem na Wikipédia (consultada pelo <http://pt.wikipedia.org> em 13/09/2010, 21h)

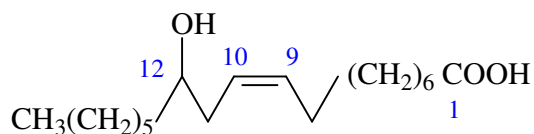
“ O ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenóico) é um ácido graxo ômega 9 que ocorre naturalmente no óleo da mamona. Quimicamente, ele difere do ácido oléico por ter uma hidroxila no décimo segundo carbono (a partir da carboxila). O ácido ricinoléico é fabricado industrialmente por saponificação ou destilação fracionada de óleo de mamona hidrolizado.”

Com base neste texto responda:

- (a) Qual é a fórmula estrutural do ácido ricinoléico?
- (b) Qual é a fórmula estrutural do ácido oléico?
- (c) O que existe de errado no nome apresentado pela referência? Qual a nomenclatura correta?
- (d) Por que a nomenclatura cis/trans foi utilizada e não a E/Z?
- (e) Quantos isômeros óticos podem existir considerando a estrutura do ácido ricinoléico? Justifique.
- (f) Desenhe a fórmula estrutural do ácido ricinoléico com configuração R e cis.

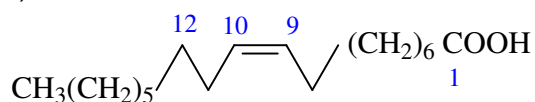
#### Resolução

a)



Ácido Ricinoléico

b)



Ácido Oléico

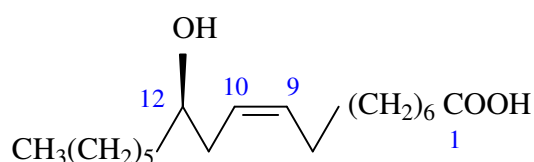
c) Hoje, a nomenclatura recomendada sugere que a numeração designativa do posicionamento do ligação dupla deve ser inserida dentro do nome da cadeia, assim a estrutura deve ser chamada de ácido 12-hidroxi-cis-octadec- 9-enóico.

d) Existe a recomendação de utilizar para ligações duplas que apresentem isomeria geométrica e que sejam dissubstituídas a nomenclatura cis/trans e para as tri- e tetrassubstituídas a nomenclatura E/Z e como no caso dos ácidos utilizados a ligação dupla presente é dissubstituída a nomenclatura correta é a cis/trans.

e) Serão possíveis dois isômeros óticos (R e S) considerando que na estrutura do ácido, só se observa um carbono assimétrico (C12) sendo este resultado obtido pela regra a seguir:

$$\text{n}^\circ \text{ de estereoisômeros} = 2^n \text{ onde n é igual ao número de carbonos estereogênicos tetraédricos}$$

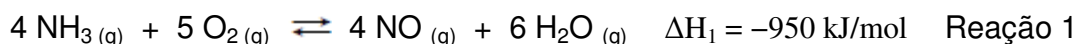
f)



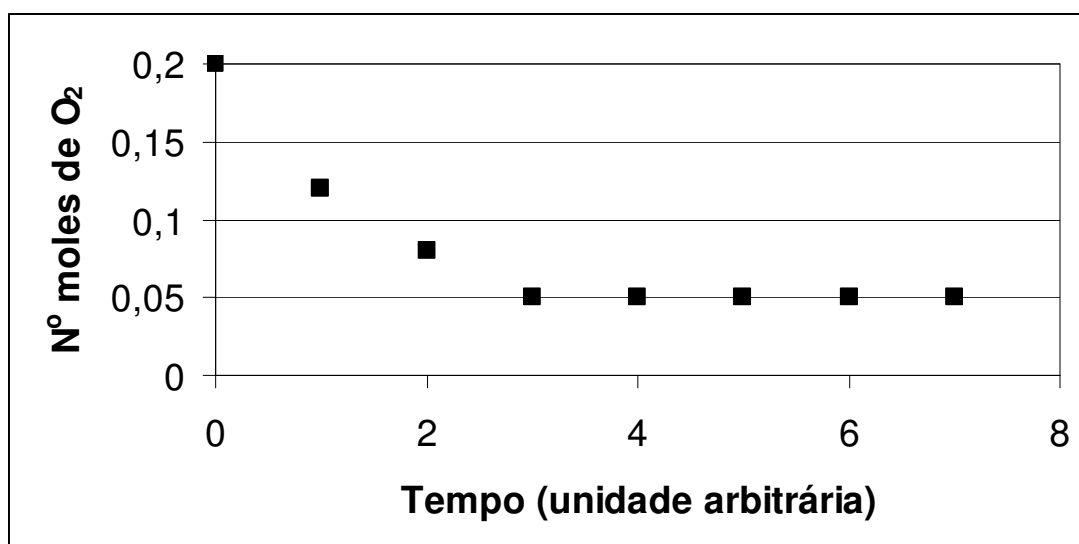
Ácido Ricinoléico com estereoquímica R e cis

### 5º Questão (16 pontos)

Para a geração do nitrato na indústria, a amônia produzida através do processo Haber-Bosch é convertida em ácido nítrico por meio do processo Ostwald. Este envolve as seguintes reações:



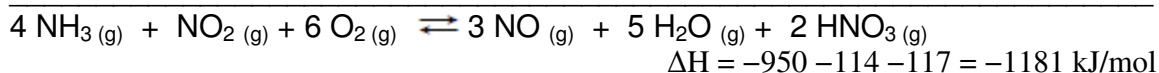
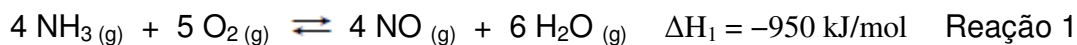
Em um reator de 10,0 L a 1173 K foram adicionados 0,200 mol de  $\text{NH}_3$ , 0,100 mol de  $\text{NO}_2$  e 0,200 mol de  $\text{O}_2$ . O gráfico abaixo apresenta o perfil temporal da quantidade de  $\text{O}_2$ , em mol, nesta síntese.



- (a) Calcule a pressão do sistema no equilíbrio em uma temperatura de 1173 K. Considere que os gases têm comportamento ideal nesta temperatura.
- (b) Calcule o  $K_c$  para o equilíbrio global a 1173 K.
- (c) Calcule o  $K_c$  para o equilíbrio global a 1300 K e responda se há formação de  $\text{HNO}_3$  nesta temperatura.
- (d) Explique o efeito do aumento da pressão através da adição de um gás inerte ( $\text{N}_2$ ) no equilíbrio global.

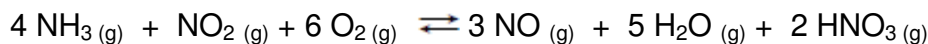
### Resolução:

a)



A partir do gráfico, a mudança no N° mol de O<sub>2</sub> é:

$$0,2 - 6x = 0,05 \quad x = 0,025 \text{ mol}$$



Início:	0,2	0,1	0,2	0	0	0
Δ:	-4x	-x	-6x	+3x	+5x	+2x
Fim:	0,1	0,075	0,05	0,075	0,125	0,05

$$\text{N}^\circ \text{ mol total de gases: } n_T = 0,1 + 0,075 + 0,05 + 0,075 + 0,125 + 0,05 = 0,475 \text{ mol}$$

$$P = nRT/V = 0,475 \times 0,082 \times 1173 / 10 = 4,57 \text{ atm}$$

b)

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^3 [\text{H}_2\text{O}]^5 [\text{HNO}_3]^2}{[\text{NH}_3]^4 [\text{NO}_2] [\text{O}_2]^6} = \frac{[0,0075]^3 [0,0125]^5 [0,005]^2}{[0,01]^4 [0,0075] [0,005]^6} = 3,21 \times 10^{-21} / 1,17 \times 10^{-24} = 2747$$

c)

$$\ln(K_2/2747) = (-1181 \times 1000 / 8,31) [(1/1173) - (1/1300)] \quad K_2 = 0,0199 \text{ a } 1300 \text{ K}$$

A reação global é não espontânea a 1300 K ( $\Delta G > 0$ ), portanto o equilíbrio é deslocado para a formação de reagentes. A formação de HNO<sub>3</sub> não é favorável a 1300 K.

d) Não existe efeito do aumento da pressão através da adição de um gás inerte (N<sub>2</sub>) no equilíbrio global. Como os gases são ideais, esta adição de gás inerte não muda as pressões parciais dos gases reagentes. A pressão parcial do gás ideal é a pressão que ele exerceria se ele estivesse sozinho no recipiente. Da mesma forma, a adição de um gás inerte não muda a concentração molar dos gases, pois eles continuam ocupando o mesmo volume. Portanto, a presença de um outro gás não tem efeito no equilíbrio químico.

TABELA PERIÓDICA

DOS ELEMENTOS

1 2 3 4 5 6 7 8

1 <b>H</b> 1,00794																	2 <b>He</b> 4,00260
3 <b>Li</b> 6,941	4 <b>Be</b> 9,01218															9 <b>F</b> 18,998403	10 <b>Ne</b> 20,179
11 <b>Na</b> 22,98977	12 <b>Mg</b> 24,305															17 <b>Cl</b> 35,453	18 <b>Ar</b> 39,948
19 <b>K</b> 39,0983	20 <b>Ca</b> 40,08	21 <b>Sc</b> 44,9559	22 <b>Ti</b> 47,88	23 <b>V</b> 50,9415	24 <b>Cr</b> 51,996	25 <b>Mn</b> 54,9380	26 <b>Fe</b> 55,847	27 <b>Co</b> 58,9332	28 <b>Ni</b> 58,69	29 <b>Cu</b> 63,546	30 <b>Zn</b> 65,38	31 <b>Ga</b> 69,72	32 <b>Ge</b> 72,59	33 <b>As</b> 74,9216	34 <b>Se</b> 78,96	35 <b>Br</b> 79,904	36 <b>Kr</b> 83,80
37 <b>Rb</b> 85,4678	38 <b>Sr</b> 87,62	39 <b>Y</b> 88,9059	40 <b>Zr</b> 91,22	41 <b>Nb</b> 92,9064	42 <b>Mo</b> 95,94	43 <b>Tc</b> (98)	44 <b>Ru</b> 101,07	45 <b>Rh</b> 102,9055	46 <b>Pd</b> 106,42	47 <b>Ag</b> 107,8682	48 <b>Cd</b> 112,41	49 <b>In</b> 114,82	50 <b>Sn</b> 118,59	51 <b>Sb</b> 121,75	52 <b>Te</b> 127,60	53 <b>I</b> 126,9045	54 <b>Xe</b> 131,29
55 <b>Cs</b> 132,9054	56 <b>Ba</b> 137,33	57 <b>La</b> 138,9055	58 <b>Ce</b> 140,12	59 <b>Pr</b> 140,9077	60 <b>Nd</b> 144,24	61 <b>Pm</b> (145)	62 <b>Sm</b> 150,36	63 <b>Eu</b> 151,96	64 <b>Gd</b> 157,25	65 <b>Tb</b> 158,9254	66 <b>Dy</b> 162,50	67 <b>Ho</b> 164,9304	68 <b>Er</b> 167,26	69 <b>Tm</b> 168,9342	70 <b>Yb</b> 173,04		
87 <b>Fr</b> (223)	88 <b>Ra</b> 226,0254	89 <b>Ac</b> 227,0278	90 <b>Th</b> 232,0381	91 <b>Pa</b> 231,0359	92 <b>U</b> 238,0289	93 <b>Np</b> 237,0482	94 <b>Pu</b> (244)	95 <b>Am</b> (243)	96 <b>Cm</b> (247)	97 <b>Bk</b> (247)	98 <b>Cf</b> (251)	99 <b>Es</b> (252)	100 <b>Fm</b> (257)	101 <b>Md</b> (258)	102 <b>No</b> (259)		

METAIS DE TRANSIÇÃO

\* Lantanídeos

§ A 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.