



Desafio em Química 2012

Leia atentamente as instruções abaixo:

- Esta prova destina-se exclusivamente aos alunos da 3ª série do ensino médio.
- A prova contém cinco questões discursivas, cada uma valendo 16 pontos.
- A prova deve ter um total de **SEIS** páginas, sendo a primeira folha a página de instruções.
- Resolva as questões na própria página e utilize o verso sempre que necessário. Caso necessite de mais de uma folha para uma mesma questão, solicite ao fiscal.
- **NÃO** utilize uma mesma folha para resolver mais de uma questão.
- **NÃO** esqueça de escrever seu **nome completo** em todas as folhas.
- A duração da prova é de **TRÊS** horas.
- O uso de calculadoras comuns ou científicas é permitido. A consulta a outros materiais e o uso de aparelhos eletrônicos, como celulares, tablets e outros (mesmo como calculadora) estão proibidos.

Rio de Janeiro, 20 de outubro de 2012.

Realização:



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



NOME: _____

TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

1																		18	
1 H 1,0																	2 He 4,0		
3 Li 6,9	4 Be 9,0	n° atômico SÍMBOLO massa atômica										5 B 10,8	6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	10 Ne 20,2		
11 Na 23,0	12 Mg 24,3	13 Al 27,0	14 Si 28,1	15 P 31,0	16 S 32,0	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9												
19 K 39,0	20 Ca 40,0	21 Sc 45,0	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52,0	25 Mn 55,0	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79,0	35 Br 79,9	36 Kr 83,8		
37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc 98	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 127,0	54 Xe 131,3		
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57-71	72 Hf 178,5	73 Ta 181,0	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222		
87 Fr 223	88 Ra 226	89-103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 262	108 Hs 265	109 Mt 266											
Série dos Lantanídeos		57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 145	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 159,0	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 174,97			
Série dos Actinídeos		89 Ac 227	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237	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	103 Lr 262			

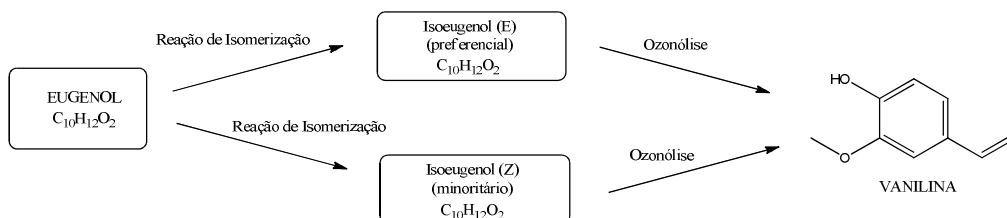
DADOS: Carga fundamental = $1,60 \cdot 10^{-19}$ C

Constante de Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

R = 0,08206 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹

QUESTÃO 01

No esquema abaixo o eugenol sofre isomerização, formando dois produtos (*E* e *Z*), estes ao sofrerem ozonólise convergem para um produto comum, além de liberar acetaldeído.



a) Escreva a estrutura do eugenol, de seus isômeros e a nomenclatura IUPAC da vanilina. (4 pontos)

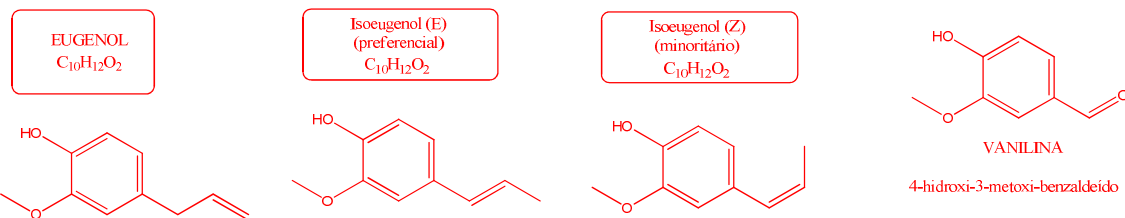
b) Escreva as estruturas de todos os metil benzoatos isômeros da vanilina. (6 pontos)

c) Ao sofrer reação de bromação o eugenol fornece dois produtos (um par de enantiômeros). Os isoeugenóis (*E*) e (*Z*) também fornecem dois produtos (um par de enantiômeros) cada, porém diferentes entre si.

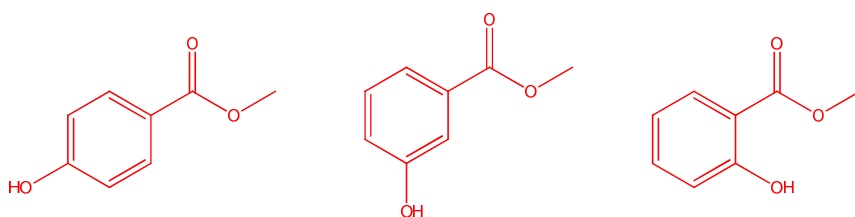
Escreva a estrutura dos seis produtos formados. (6 pontos)

Resolução

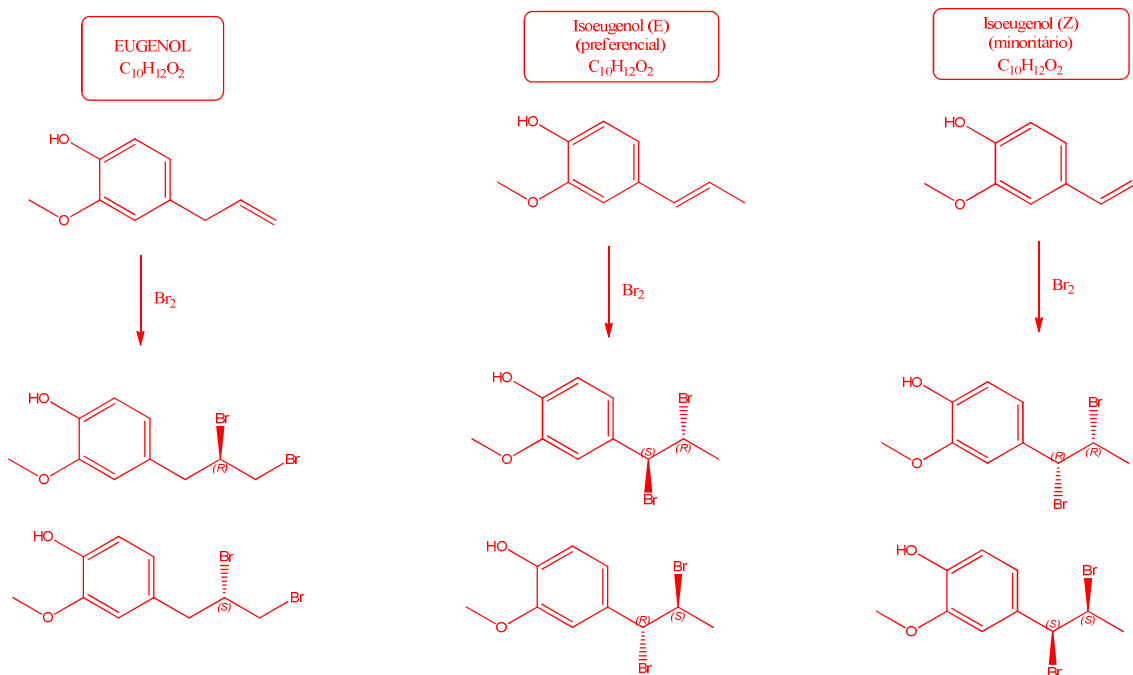
a)



b)



c)





Desafio em Química 2012
ABQ RJ – Colégio Pedro II – IFRJ – PUC-Rio

NOME: _____

QUESTÃO 02

O fogo fátuo faz parte do folclore brasileiro. Segundo contam, é um fantasma de cor azulada, rondando cemitérios. Quando um visitante se aproxima de um túmulo, ele se manifesta e aparece, correndo atrás do visitante. Lendas à parte, o que acontece na verdade tem explicação científica, a combustão de uma mistura gasosa de metano (CH_4) e fosfina (PH_3).

A energia de ativação para a combustão da fosfina é muito pequena ($13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e para a combustão do metano é muito grande ($105 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). De acordo com os dados da tabela abaixo:

Substância	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{PH}_{3(g)}$	$\text{P}_4\text{O}_{10(g)}$
ΔH° de formação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-75	-394	-283	-5,5	-2940

a) Calcule o ΔH° de combustão do metano e da fosfina, e esboce os gráficos Energia x Caminho de Reação para ambas as combustões. Não esqueça de indicar os valores de ΔH° e energia de ativação no gráfico; **(4 pontos)**

b) Sabe-se que o metano pode entrar em combustão na presença do oxigênio e fosfina, sendo a reação bastante exotérmica. No entanto, é possível manter uma mistura gasosa de metano e oxigênio indefinidamente sem que haja qualquer modificação aparente. Explique esse fato. **(4 pontos)**

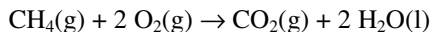
Nitrogênio e fósforo formam muitos compostos análogos, como a amônia (NH_3) e a fosfina. A difosfina (P_2H_4) é um composto análogo à hidrazina (N_2H_4). A ligação P–P na difosfina tem um comprimento de 222 pm. Já a ligação N–N na hidrazina tem um comprimento de 145 pm. Os valores do comprimento das ligações P–P e N–N em suas substâncias simples são, respectivamente, 221 pm e 110 pm.

c) Utilizando o arranjo espacial adequado, escreva a estrutura de Lewis para a difosfina e a hidrazina e estime o valor dos ângulos H–X–H (onde X = N e P). **(4 pontos)**

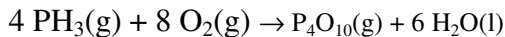
d) Considerando que a substância simples do fósforo utilizada como referência é o fósforo branco (P_4), explique por que o valor do comprimento de ligação P–P na difosfina é tão próximo do observado no fósforo branco enquanto que na hidrazina a ligação N–N é muito mais longa que a observada na substância simples N_2 . **(4 pontos)**

Resolução

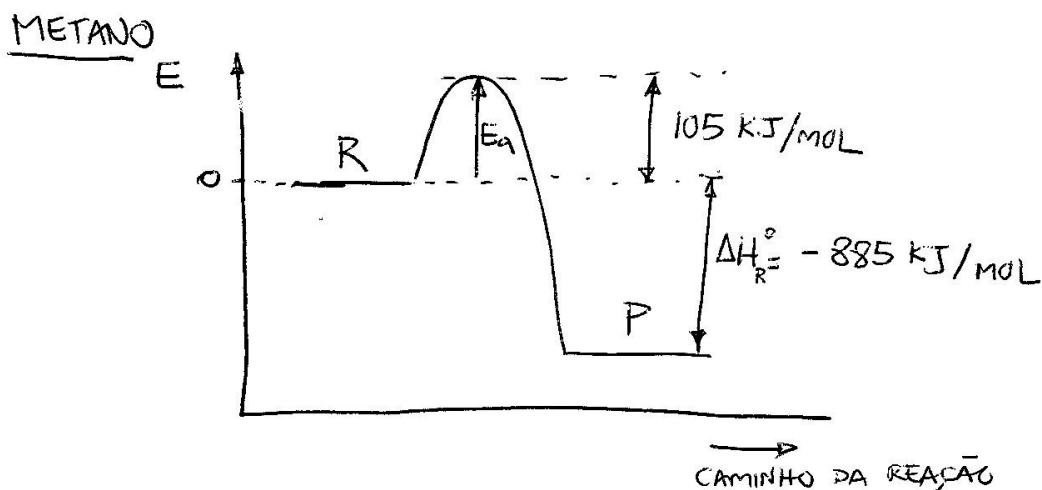
a)



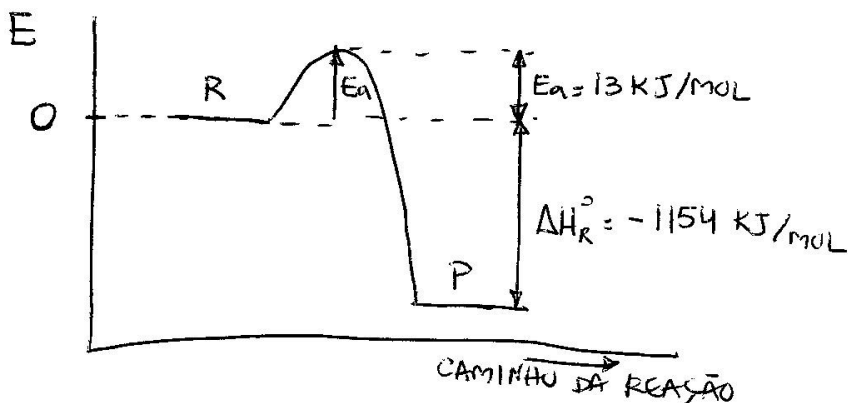
$$\Delta H^\circ \text{ de combustão do metano} = -394 + 2x(-283) - (-75 + 0) = -885 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ \text{ de combustão do fosfina} = -2940 + 6x(-283) - 4x(-5,5) = -4616 \text{ kJ/4 moles} = -1154 \text{ kJ/mol}$$



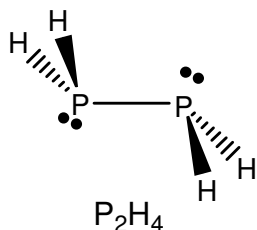
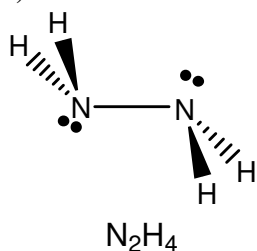
FOSFINA



b)

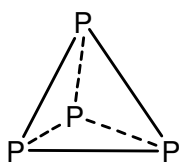
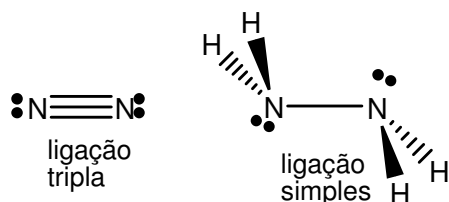
Lendas à parte, o que acontece na verdade é a combustão espontânea da fosfina (PH₃), gerada pela decomposição de substâncias orgânicas. Essa combustão possui uma energia de ativação muito baixa e, por este fato, ocorre espontaneamente, gerando calor suficiente para iniciar a queima do gás metano, que também se origina da decomposição de matéria orgânica. A combustão do gás metano possui uma energia de ativação razoavelmente alta e não ocorre espontaneamente, portanto uma mistura de metano e oxigênio não entra em combustão e pode-se mantê-la indefinidamente sem que haja qualquer modificação aparente.

c)



Nas duas estruturas os ângulos serão menores que $109,5^\circ$. Segundo o modelo RPECV, o par de elétrons não-ligante, causa uma maior repulsão que os pares de elétrons ligantes, forçando as ligações a se aproximarem, diminuindo o ângulo teórico do arranjo espacial tetraédrico esperado para nitrogênio e fósforo nessas moléculas.

d) Sabe-se que a substância simples do nitrogênio é o N_2 , cuja estrutura apresenta uma tripla ligação. Quanto maior é o número de ligações entre dois átomos, maior é o número de elétrons sendo atraído por ambos os núcleos, o que causa uma aproximação entre os dois átomos. Em outras palavras, a interação entre esses átomos torna-se mais forte e o aumento da força da ligação entre os dois átomos leva a uma diminuição no comprimento da mesma. Logo, o comprimento de ligação N–N da hidrazina (ligação simples) é maior que o do N_2 (ligação tripla).



(pares de elétrons não-ligantes foram omitidos)

Já no caso do fósforo, em sua substância simples (P_4) são vistas apenas ligações simples entre os átomos, como mostra sua estrutura. O comprimento da ligação P – P na difosfina é próximo ao da sua substância simples já que no P_4 também só existem ligações simples.

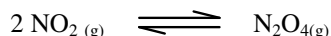


Desafio em Química 2012
ABQ RJ – Colégio Pedro II – IFRJ – PUC-Rio

NOME: _____

QUESTÃO 03

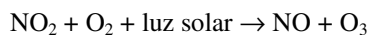
A dimerização do dióxido de nitrogênio (NO_2) na troposfera forma a tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4) segundo o equilíbrio abaixo:



Este equilíbrio possui um papel importante na formação do poluente ozônio (O_3). A constante de equilíbrio (K_c) da reação acima varia com a temperatura como é mostrado na tabela.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	0	10	20	30	40
K_c	1843	747	322	147	70

- a) Essa reação de dimerização é endotérmica ou exotérmica? Justifique sua resposta (**2 pontos**)
- b) Considere que a concentração hipotética de NO_2 seja $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, no equilíbrio, a 0°C . Com o aumento da temperatura para 40°C , um novo equilíbrio é estabelecido. Calcule as concentrações de NO_2 e N_2O_4 nesse novo equilíbrio. (**8 pontos**)
- c) Esboce um gráfico para cada componente que mostra a variação da concentração de cada componente no equilíbrio em função da temperatura, no intervalo de 0 a 40°C . (**4 pontos**)
- d) Sabendo que NO_2 é fotolisado na troposfera para formar O_3 através da reação fotoquímica



Comente o efeito da temperatura e da pressão de um gás inerte N_2 na concentração de O_3 . (**2 pontos**)



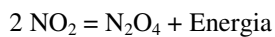
Desafio em Química 2012

ABQ RJ – Colégio Pedro II – IFRJ – PUC-Rio

Resolução

a)

A constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, então a formação do produto diminui com o aumento da temperatura. Logo, a reação é do tipo exotérmica



segundo o princípio de Le Chatelier.

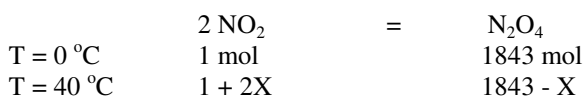
b)

Em $T = 0^\circ\text{C}$, tem-se que:

$$K = [\text{N}_2\text{O}_4]/[\text{NO}_2]^2 = [\text{N}_2\text{O}_4]/1^2 = 1843$$

Então: $[\text{N}_2\text{O}_4] = 1843 \text{ mol/L}$

Em $T = 40^\circ\text{C}$, o equilíbrio se desloca para a formação de reagente, então:



$$K = [1843 - X]/[1 + 2X]^2 = 70$$

$$70[1 + 4X + 4X^2] = 1843 - X$$

$$X^2 + X - 6,3 = 0$$

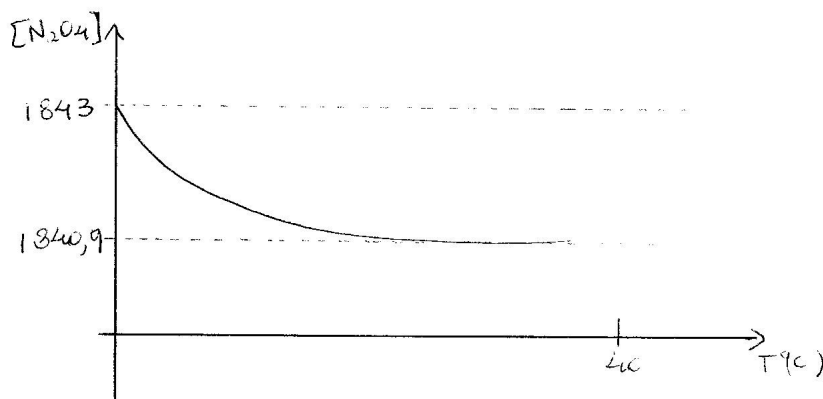
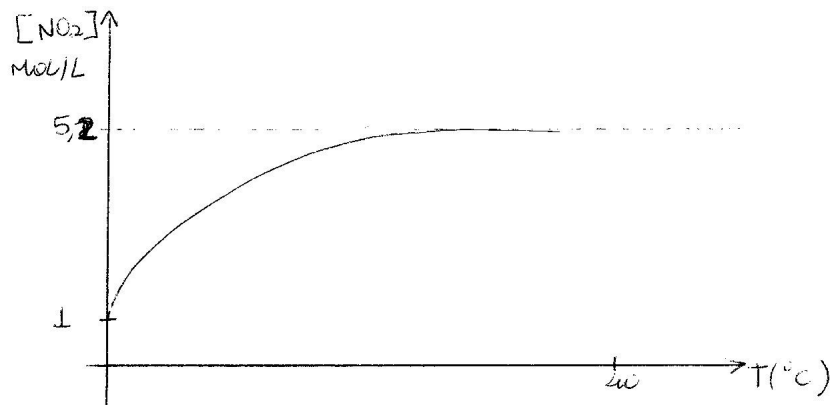
$$X = -1 + (1 - 4 \times 1 \times (-6,3))^{1/2} / 2 = 2,06$$

Em $T = 40^\circ\text{C}$, tem-se:

$$[\text{NO}_2] = 1 + 2X = 1 + 2 \times 2,06 = 5,2 \text{ mol/L}$$

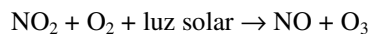
$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 1843 - 2,06 = 1840,9 \text{ mol/L}$$

c)



d)

Como NO_2 é fotolisado na troposfera para formar O_3 através da reação fotoquímica



O efeito da temperatura ocorre através do aumento da concentração de NO_2 , e conseqüentemente, da concentração de O_3 . Pelo princípio de Le Chatelier, não existe efeito da pressão de um gás inerte N_2 na concentração de O_3 .

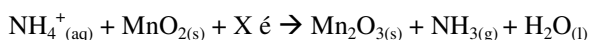
NOME: _____

QUESTÃO 04

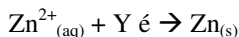
As pilhas comuns são conhecidas como pilhas secas de Leclanché e são utilizadas em brinquedos, lanternas e outros utensílios. Sua configuração pode ser representada pela Figura ao lado.

Estas são constituídas por uma barra de grafite central que constitui o polo positivo. Essa barra está envolta numa pasta formada por grafite, dióxido de manganês, água, cloreto de amônio e amido. Há uma segunda camada de pasta que envolve a anterior, composta basicamente por cloreto de amônio, água, amido e cloreto de zinco. Esta segunda camada está contida num envoltório de zinco metálico, constituindo o polo negativo da pilha. Uma camada de papelão e outra de aço completam a estrutura.

Dadas as equações não balanceadas:



$$E^\circ = +0,74 \text{ V}$$



$$E^\circ = -0,76 \text{ V}$$

onde X e Y são os números de elétrons.

- Escreva a equação global da pilha, considerando os balanços de carga e massa. (4 pontos)
- Um rádio de pilha ficou ligado durante uma programação. Nesse período o envoltório de zinco sofreu um desgaste de 0,3275 g tendo originado uma corrente de 0,322 A. Calcule o tempo de duração da programação, em minutos; (6 pontos)
- Calcule o volume de amônia produzido durante a programação, considere a temperatura em torno de 37,0 °C e pressão de 1,00 atm. (6 pontos)

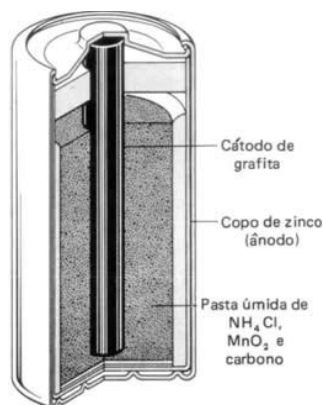


Figura 1. Pilha de Leclanché, corte transversal.

(MUNDO EDUCAÇÃO.

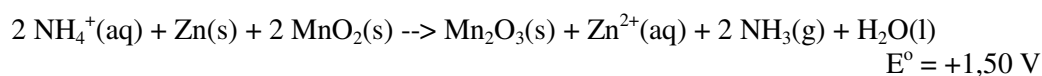
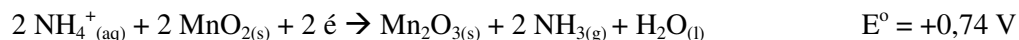
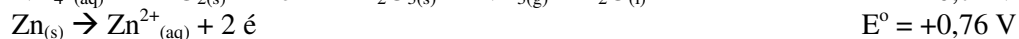
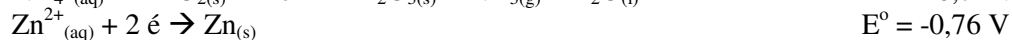
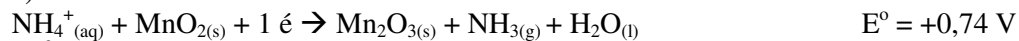
<http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/pilha-seca-leclanche.htm>, acessado em 15 de outubro de 2012 às 9h15)



Desafio em Química 2012
ABQ RJ – Colégio Pedro II – IFRJ – PUC-Rio

Resolução

a)

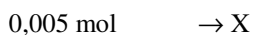


b)

A massa de 0,3275g corresponde, para a eletrólise do Zn, uma carga de 966,475 C, sabendo-se que $Q = i \times t$, com uma corrente de 0,322 A, são necessários aproximadamente 50 min

c)

número de moles de Zn = $0,3275 / 65,4 = 0,005 \text{ mol}$



$$X = 0,010 \text{ mol NH}_3$$

Considerando NH₃ como gás ideal, tem-se que:

$$pV = nRT$$

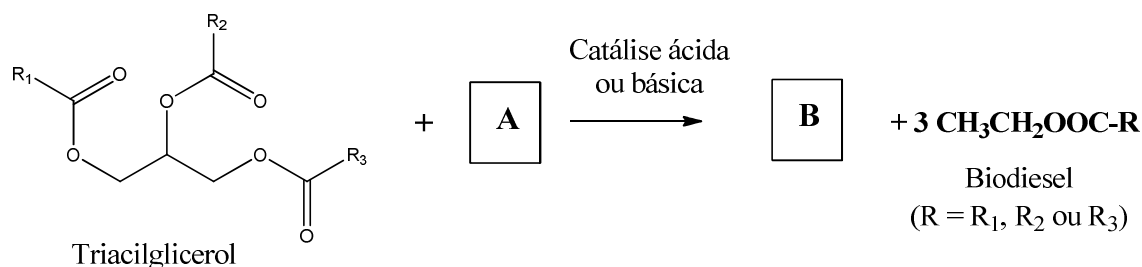
$$1 \times V = 0,010 \times 0,082 \times (273 + 37)$$

$$V = 0,25 \text{ L}$$

NOME: _____

QUESTÃO 05

O Biodiesel vem sendo utilizado cada vez mais em substituição ao petrodiesel. Ele é produzido a partir de óleos vegetais (triacilgliceróis) através de reações de transesterificação (esquemática abaixo).



- a) Forneça as estruturas das moléculas (A) e (B) e sua nomenclatura IUPAC. (4 pontos)
- b) Um dos principais problemas da utilização de óleo usado (obtido de frituras, por exemplo) está na quantidade de água que estes óleos trazem consigo. Como a água atrapalha a reação? (4 pontos)
- c) A composição média do óleo de soja está na tabela abaixo. Calcule a massa molar média do óleo de soja e calcule qual seria a massa formada do subproduto (B) a partir da reação com uma tonelada de óleo de soja. (4 pontos)

Ácidos Graxos	% no Óleo de Soja	Fórmula Molecular
Palmítico	10	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Estearico	4	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Oléico	26	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoléico	50	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	10	C ₁₈ H ₃₀ O ₂

- d) Na reação de saponificação utiliza-se H₂O e meio básico para reagir com o triacilglicerol. Mostre a estrutura da principal molécula responsável pela limpeza deste sabão. (4 pontos)

Resolução

a)

(A) = Etanol ou Álcool etílico. (2,0 pts) (B) = 1,2,3-Propanotriol ou Propan-1,2,3-triol (2,0 pts)

b)

A água concorre com o etanol na reação com as carboxilas do triacilglicerol, logo formando o ácido carboxílico ou o carboxilato, dependendo se o meio é ácido ou básico. De qualquer forma não produzirá o éster etílico desejado e útil como combustível (biodiesel). (4,0 pts)

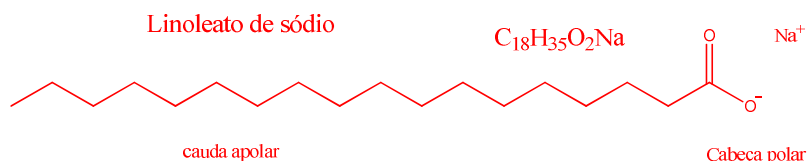
c)

i) MM óleo = 3xÁc. Graxo + glicerol = 3x278,1 + 41 (14+13+14) = 834,3 + 41 = **875g/mol de óleo de soja.** (2,0 pts)

ii) Óleo de Soja - Glicerol

$$\begin{array}{l} 875 \text{ g} \text{ --- } 92 \text{ g} \\ 10^6 \text{ g} \text{ --- } x \end{array} \rightarrow 875x = 9,2 \cdot 10^6 \quad \rightarrow \quad x = \mathbf{1,05 \cdot 10^5 \text{ g} = 105 \text{ kg}} \text{ (2,0 pts)}$$

d)



A resposta preferencialmente será em cima do sal de ácido graxo mais abundante (Linoléico – 50%), sendo aceito ainda respostas genéricas sobre “sais de ácidos graxos” podendo apresentar qualquer metal alcalino/alcalino terroso como contra íon.