

ELITE
PRÉ-VESTIBULAR
c a m p i n a s

Resolve

Resolve

Resolve

Aprova

Aprova



FUVEST 2006

SEGUNDA FASE

QUÍMICA

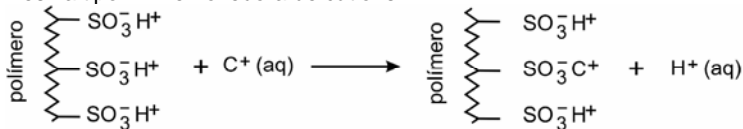
QUÍMICA

QUESTÃO 1

Íons indesejáveis podem ser removidos da água, tratando-a com resinas de troca iônica, que são constituídas por uma matriz polimérica, à qual estão ligados grupos que podem reter cátions ou ânions.

Assim, por exemplo, para o sal C^+A^- , dissolvido na água, a troca de cátions e ânions, com os íons da resina, pode ser representada por:

Resina tipo I – Removedora de cátions



Resina tipo II – Removedora de ânions



No tratamento da água com as resinas de troca iônica, a água atravessa colunas de vidro ou plástico, preenchidas com a resina sob a forma de pequenas esferas. O líquido que sai da coluna é chamado de eluído.

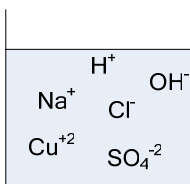
Considere a seguinte experiência, em que água, contendo cloreto de sódio e sulfato de cobre (II) dissolvidos, atravessa uma coluna com resina do tipo I. A seguir, o eluído, assim obtido, atravessa outra coluna, desta vez preenchida com resina do tipo II.

Supondo que ambas as resinas tenham sido totalmente eficientes, indique

- os íons presentes no eluído da coluna com resina do tipo I.
- qual deve ser o pH do eluído da coluna com resina do tipo I (maior, menor ou igual a 7). Justifique.
- quais íons foram retidos pela coluna com resina do tipo II.
- qual deve ser o pH do eluído da coluna com resina do tipo II (maior, menor ou igual a 7). Justifique.

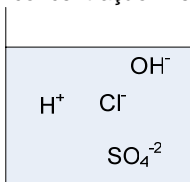
Resolução

Antes de passar por qualquer tratamento temos NaCl e CuSO_4 dissolvidos em água.



Observação: Para a resolução desta questão temos que supor a temperatura igual a 25°C , apesar de esta informação não constar no enunciado. Neste caso, como o meio é neutro, temos que as concentrações iniciais de H^+ e OH^- são iguais a aproximadamente 10^{-7} mol/L.

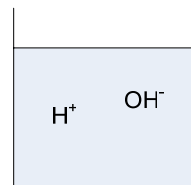
a) Ao passar pela coluna da resina do tipo I, os cátions Cu^{2+} são retidos, assim teremos o eluído com íons H^+ , Cl^- e SO_4^{-2} , além dos íons OH^- , que apresentam concentração inferior a 10^{-7} mol/L.



b) A concentração final de H^+ é maior que a concentração antes da passagem pela resina, pois a reação que ocorre na resina libera H^+ , portanto, o pH é menor que o pH inicial, ou seja, **o pH é menor do que 7 (meio ácido)**.

c) A coluna tipo II retém ânions. A mistura que passa pela coluna tipo II é o eluído I, que contém Cl^- e SO_4^{-2} (além de OH^-). Portanto, os ânions retidos são Cl^- e SO_4^{-2} .

d) Depois de passar pela coluna da resina do tipo II, temos o eluído com apenas íons H^+ e OH^- , que apresentam concentração de 10^{-7} mol/L.



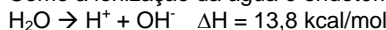
Como o número de cátions que foram substituídos é igual ao número de ânions substituídos, não importando a concentração inicial dos sais (1 Na^+ para cada 1 Cl^- e 1 Cu^{2+} para cada 1 SO_4^{2-}), temos que a concentração de H^+ é igual à concentração de OH^- . Considerando 25°C , temos que

$$K_w = 10^{-14} \Rightarrow [H^+].[OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [H^+]^2 = 10^{-14} \Rightarrow [H^+] = 10^{-7}$$

Ou seja, o pH do eluído após os dois tratamentos deve ser igual a **pH = 7**.

Nota: Apesar do exercício não indicar, foi considerada durante a resolução temperatura de 25°C . Caso contrário o item d poderia ser calculado em função da temperatura do experimento:

Como a ionização da água é endotérmica



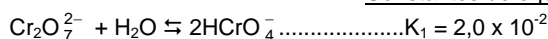
Temos que um aumento de temperatura (temperatura acima de 25°C), desloca o equilíbrio no sentido de produção de mais íons, aumentando o valor de K_w . Assim, $[H^+] = [OH^-] > 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} < 7$

No caso de uma temperatura abaixo de 25°C , o equilíbrio seria deslocado no sentido de menor produção de íons. Assim, $K_w < 10^{-14}$ e $[H^+] = [OH^-] < 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} > 7$

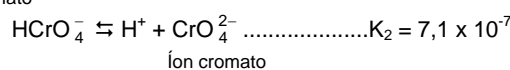
QUESTÃO 2

Considere uma solução aquosa diluída de dicromato de potássio, a 25°C . Dentre os equilíbrios que estão presentes nessa solução, destacam-se:

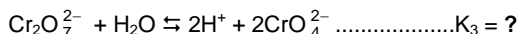
Constantes de equilíbrio (25°C)



Íon dicromato



Íon cromato



- Calcule o valor da constante de equilíbrio K_3 .
- Essa solução de dicromato foi neutralizada. Para a solução neutra, qual é o valor numérico da relação $[\text{CrO}_4^{2-}]^2/[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$? Mostre como obteve esse valor.
- A transformação de íons dicromato em íons cromato, em meio aquoso, é uma reação de oxirredução? Justifique.

Resolução

a) O equilíbrio indicado na terceira reação pode ser representado pela adição de íons dicromato em água. A presença de íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ implica na presença de íons HCrO_4^- (de acordo com o primeiro equilíbrio). Por sua vez, a presença de íons HCrO_4^- implica na presença de H^+ e CrO_4^{2-} . Portanto, os três íons se encontram em equilíbrio, com concentrações regidas pelas constantes K_1 , K_2 . Portanto, pode-se calcular K_3 , de acordo com as concentrações em obtidas através de K_1 e K_2 :

$$K_3 = \frac{[H^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = \frac{[H^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{HCrO}_4^-]^2} = \frac{K_2^2}{1/K_1} = (7,1 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$$

$$K_3 = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

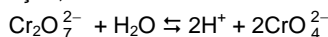
b) Como a solução de dicromato foi neutralizada, temos que a $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ (a 25°C , de acordo com o quarto equilíbrio representado). Assim, temos:

$$K_3 = \frac{[H^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]}$$

$$10^{-14} = \frac{(10^{-7})^2 \cdot [CrO_4^{2-}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]}$$

$$\frac{[CrO_4^{2-}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} = 1$$

c) Não é uma reação de oxidação-redução, pois não existe transferência de elétrons entre os elementos. Isso pode ser observado pelo número de oxidação dos elementos, que permanecem constantes na transformação, em todas as substâncias químicas:



No $Cr_2O_7^{2-}$:

$$2.No_{Cr} + 7.No_O = -2 \Rightarrow 2.No_{Cr} + 7.(-2) = -2 \Rightarrow$$

$$No_{Cr} = +6$$

No H_2O , temos que o No_x do H é +1 e do O é -2. No H^+ , naturalmente, o No_x é +1.

No CrO_4^{2-} :

$$No_{Cr} + 4.No_O = -2 \Rightarrow No_{Cr} + 4.(-2) = -2 \Rightarrow$$

$$No_{Cr} = +6$$

Portanto, para os reagentes e para os produtos, temos:

Elemento	Nox
Cr	+6
O	-2
H	+1

QUESTÃO 3

Uma balança de dois pratos, tendo em cada prato um frasco aberto ao ar, foi equilibrada nas condições-ambiente de pressão e temperatura. Em seguida, o ar atmosférico de um dos frascos foi substituído, totalmente, por outro gás. Com isso, a balança se desequilibrou, pendendo para o lado em que foi feita a substituição.

- a) Dê a equação da densidade de um gás (ou mistura gasosa), em função de sua massa molar (ou massa molar média).
- b) Dentre os gases da tabela, quais os que, não sendo tóxicos nem irritantes, podem substituir o ar atmosférico para que ocorra o que foi descrito? Justifique.

Gás	H ₂	He	NH ₃	CO	ar	O ₂	CO ₂	NO ₂	SO ₂
M/g.mol ⁻¹	2	4	17	28	29	32	44	46	64

Equação dos gases ideais: $pV = nRT$

p = pressão

V = volume

n = quantidade de gás

R = constante dos gases

T = temperatura

M = massa molar (ou massa molar média)

Resolução

a) A partir da equação dos gases ideais, temos:

$$pV = nRT \Rightarrow pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \Rightarrow d = \frac{pM}{RT}$$

b) A partir da equação acima, temos que quanto maior a massa molar (ou massa molar média) do gás, maior a densidade. Como a balança se desequilibrou para o lado em que foi feita a substituição, a massa molar média do gás substituinte deve ser maior que a do ar atmosférico.

Assim, observando a tabela, pode-se notar que os gases com M maior que o ar e que não são tóxicos ou irritantes são: O₂, CO₂.

Obs.: O dióxido de nitrogênio (NO₂) é um gás de cor castanho-avermelhada, de cheiro forte e irritante, muito tóxico e o dióxido de enxofre (SO₂) é um gás incolor, tóxico, também de cheiro forte e irritante.

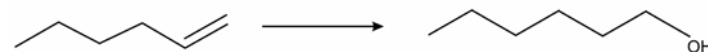
QUESTÃO 4

Uma mesma olefina pode ser transformada em álcoois isoméricos por dois métodos alternativos:

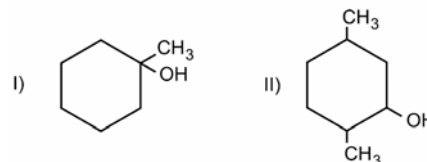
Método A : Hidratação catalisada por ácido:



Método B : Hidroboração:



No caso da preparação dos álcoois



e com base nas informações fornecidas (método A e método B), dê a fórmula estrutural da olefina a ser utilizada e o método que permite preparar

a) o álcool I.

b) o álcool II.

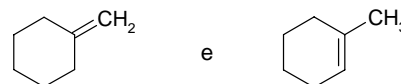
Para os itens a e b, caso haja mais de uma olefina ou mais de um método, cite-os todos.

c) Copie, na folha de respostas, as fórmulas estruturais dos álcoois I e II e, quando for o caso, assinale com asteriscos os carbonos assimétricos.

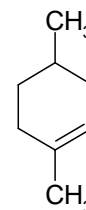
Resolução

Pode-se notar pelos exemplos que, no método A, a hidroxila é adicionada ao carbono com dupla ligação menos hidrogenado (hidratação), enquanto no método B, a adição da hidroxila ocorre no carbono mais hidrogenado de dupla ligação (hidroboração). Assim:

a) O álcool I pode ser obtido pelo método A, a partir dos compostos abaixo:



b) O álcool II pode ser obtido pelo método B, a partir do composto:



c) Carbonos assimétricos são aqueles que possuem 4 ligantes diferentes, portanto:

Álcool I	Álcool II
Nenhum carbono assimétrico	Três carbonos assimétricos

QUESTÃO 5

Em solução aquosa, iodeto de potássio reage com persulfato de potássio (K₂S₂O₈). Há formação de iodo e de sulfato de potássio.

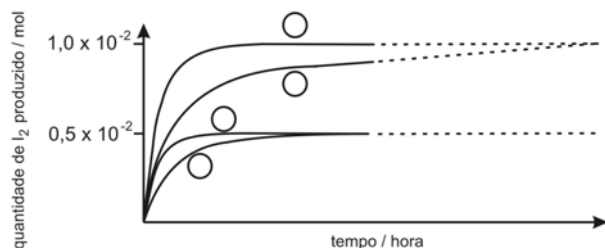
No estudo cinético desta reação, foram realizadas quatro experiências. Em cada uma delas, foram misturados volumes adequados de soluções-estoque dos dois reagentes, ambas de concentração 4,0 x 10⁻¹ mol/L e, a seguir, foi adicionada água, até que o volume final da solução fosse igual a 1,00 L.

Na tabela, estão indicadas as concentrações iniciais dos reagentes, logo após a mistura e adição de água (tempo igual a zero).

Experiência	Concentrações iniciais em mol/L		Temperatura (°C)
	I ⁻	S ₂ O ₈ ²⁻	
1	1,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	25
2	2,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	25

3	$2,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	25
4	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	35

A seguir, está o gráfico correspondente ao estudo cinético citado e, também, uma tabela a ser preenchida com os volumes das soluções-estoque e os de água, necessários para preparar as soluções das experiências de 1 a 4.



a) Escreva a equação química balanceada que representa a reação de oxirredução citada.

b) Preencha a tabela:

Experiência	Volume (mL) de solução-estoque de iodeto de potássio	Volume (mL) de solução-estoque de persulfato de potássio	Volume (mL) de água
1			
2			
3			
4			

c) No gráfico, preencha cada um dos círculos com o número correspondente à experiência realizada.

Justifique sua escolha com base em argumentos cinéticos e na quantidade de iodo formado em cada experiência.

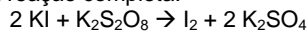
$$\text{Velocidade da reação} = \frac{\text{mols de } I_2 \text{ produzido}}{\text{tempo}} = k \times C_{I^-} \times C_{S_2O_8^{2-}}$$

C_{I^-} e $C_{S_2O_8^{2-}}$ = concentrações das respectivas espécies químicas em mol/L

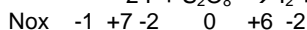
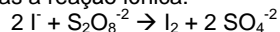
k = constante que depende da temperatura

Resolução

a) Representando a reação completa:



Representando apenas a reação iônica:



Portanto, os íons I^- se reduzem e o enxofre se oxida.

b) A concentração inicial de cada reagente é de 0,4 mol/L.

Como a concentração inicial de cada um dos ânions é dada na tabela acima, para a solução de 1 L, temos que o número de mols de I^- é dado por, a partir da diluição:

$$n_{I^- \text{ antes}} = n_{I^- \text{ depois}}$$

$$C_{I^- \text{ antes}} V_{\text{inicial}} = C_{I^- \text{ depois}} V_{\text{final}}$$

$$0,4 \cdot V_{\text{inicial}} = C_{I^- \text{ depois}} \cdot 1$$

$$V_{\text{inicial}} = 2,5 \cdot C_{I^- \text{ depois}}$$

Analogamente, temos o volume: $V_{\text{inicial}} = 2,5 \cdot C_{S_2O_8^{2-} \text{ depois}}$

Ambos os volumes em litros.

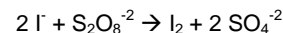
Notando que $C_{S_2O_8^{2-}} = C_{K_2S_2O_8}$ e que $C_{I^-} = C_{KI}$, ao considerarmos que

1L = 10^3 mL, podemos completar a tabela, obtendo:

Experiência	Volume (mL) de solução-estoque de iodeto de potássio	Volume (mL) de solução-estoque de persulfato de potássio	Volume (mL) de água
1	25	25	950
2	50	25	925
3	50	50	900
4	25	25	950

c) Observando a proporção inicial da quantidade de I^- e de $S_2O_8^{2-}$, e comparando com a equação obtida no item a, pode-se notar que o I^- é reagente limitante nos experimentos 1, 3 e 4, havendo a formação de I_2 igual à metade do número de mols de I^- . No experimento 2, a

proporção é estequiométrica, assim o número de mols de I_2 também é a metade do número de mols de I^- . Assim, de acordo com a reação abaixo, temos:



Experiência	Número de mols inicial		Número de mols de I_2 final
	I^-	$S_2O_8^{2-}$	
1	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$0,5 \times 10^{-2}$ mol
2	$2,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$ mol
3	$2,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$ mol
4	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$0,5 \times 10^{-2}$ mol

*Representando o reagente limitante em negrito

Assim, os experimentos 1 e 4 representam as curvas cujo patamar está em $0,5 \cdot 10^{-2}$ mol enquanto os experimentos 2 e 3 representam as curvas cujo patamar está em $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.

De acordo com o enunciado, a equação de velocidade da reação pode ser calculada a partir de

$$v = k \cdot C_{I^-} \cdot C_{S_2O_8^{2-}}$$

Onde C_{I^-} e $C_{S_2O_8^{2-}}$ representam as concentrações das respectivas espécies químicas em mol/L e k é a constante de velocidade, que depende da temperatura.

Assim, quanto maior a concentração dos reagentes, mais rápida a reação (mais rápido é atingido o patamar) e quanto maior a temperatura mais rápida a reação.

Análise das experiências 2 e 3 (produzem $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de I_2):

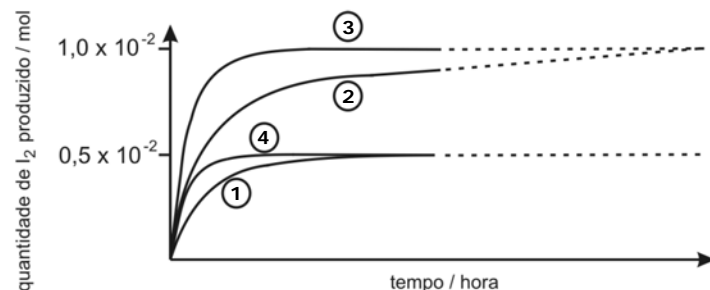
A curva mais acima representa a reação mais rápida. Trata-se do experimento 3 (maior concentração inicial de reagentes)

A segunda curva de cima para baixo representa a reação mais lenta. Trata-se do experimento 2 (menor concentração inicial de reagentes)

Análise das experiências 1 e 4 (produzem $0,5 \cdot 10^{-2}$ mol de I_2):

A terceira curva de cima para baixo representa a reação mais rápida. Trata-se do experimento 4 (maior temperatura)

A curva mais abaixo representa a reação mais lenta. Trata-se do experimento 1 (menor temperatura)



QUESTÃO 6

Industrialmente, HCl gasoso é produzido em um maçarico, no qual entram, nas condições-ambiente, hidrogênio e cloro gasosos, observando-se uma chama de vários metros de altura, proveniente da reação entre esses gases.

a) Escreva a equação química que representa essa transformação, utilizando estruturas de Lewis tanto para os reagentes quanto para o produto.

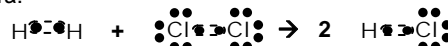
b) Como se obtém ácido clorídrico a partir do produto da reação de hidrogênio com cloro? Escreva a equação química dessa transformação.

c) Hidrogênio e cloro podem ser produzidos pela eletrólise de uma solução concentrada de cloreto de sódio (salmoura). Dê as equações que representam a formação de cada um desses gases.

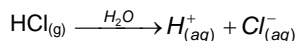
d) Que outra substância é produzida, simultaneamente ao cloro e ao hidrogênio, no processo citado no item anterior?

Resolução

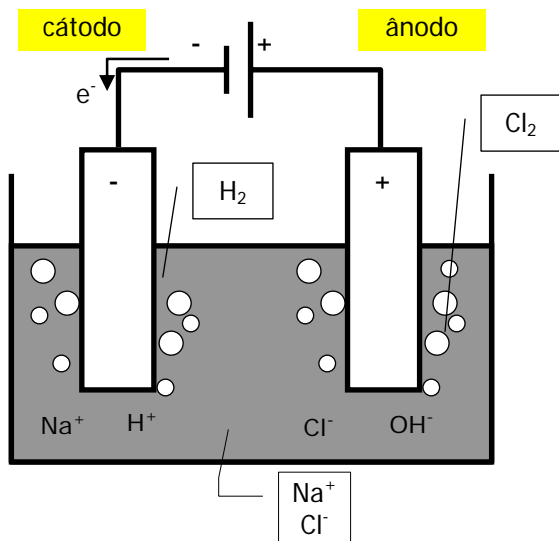
a) As estruturas de Lewis são as fórmulas eletrônicas, portanto, a equação será:



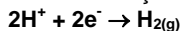
b) O produto da reação de hidrogênio com cloro é o cloreto de hidrogênio – $HCl(g)$. Para produzir ácido clorídrico a partir de $HCl(g)$, basta diluir o reagente em água:



c) A montagem do experimento de eletrólise é a seguinte:

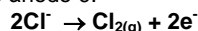


Neste experimento, temos o cátodo atraindo os cátions, que são reduzidos e o ânodo atraindo os ânions, que são oxidados. Portanto, a reação que ocorre no cátodo com formação de gás é:



O reagente no cátodo é o H^+ porque este tem maior tendência a se reduzir do que o Na^+ .

E a reação que ocorre no ânodo é:



O reagente no ânodo é o Cl^- porque este tem maior tendência a se oxidar do que o OH^- .

d) Como podemos notar através da observação da cuba eletrolítica do item anterior, enquanto o H^+ e o Cl^- reagem, formando gases, ficam em solução os reagentes Na^+ e OH^- , portanto, o outro produto é o $\text{NaOH}_{(aq)}$, que fica dissociado por se tratar de base forte.

QUESTÃO 7

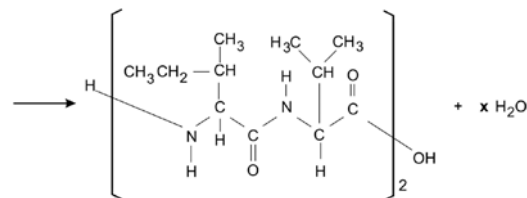
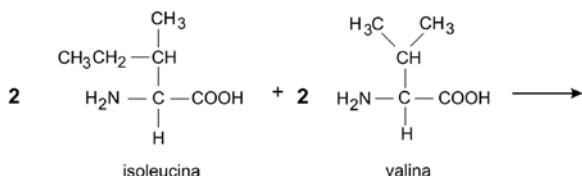
O valor biológico protéico dos alimentos é avaliado comparando-se a porcentagem dos aminoácidos, ditos "essenciais", presentes nas proteínas desses alimentos, com a porcentagem dos mesmos aminoácidos presentes na proteína do ovo, que é tomada como referência. Quando, em um determinado alimento, um desses aminoácidos estiver presente em teor inferior ao do ovo, limitará a quantidade de proteína humana que poderá ser sintetizada. Um outro alimento poderá compensar tal deficiência no referido aminoácido. Esses dois alimentos conterão "proteínas complementares" e, juntos, terão um valor nutritivo superior a cada um em separado.

Na tabela que se segue, estão as porcentagens de alguns aminoácidos "essenciais" em dois alimentos em relação às do ovo (100%).

Alguns aminoácidos essenciais	Arroz	Feijão
Lisina	63	102
Fenilalanina	110	107
Metionina	82	37
Leucina	115	101

a) Explique por que a combinação "arroz com feijão" é adequada em termos de "proteínas complementares".

A equação que representa a formação de um peptídeo, a partir dos aminoácidos isoleucina e valina, é dada a seguir:



b) Mostre, com um círculo, na fórmula estrutural do peptídeo, a parte que representa a ligação peptídica.

c) Determine o valor de x na equação química dada.

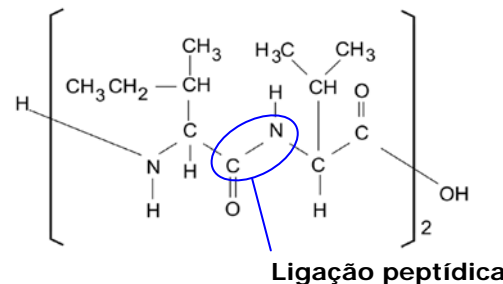
d) 100 g de proteína de ovo contém 0,655g de isoleucina e 0,810 g de valina. Dispondo-se dessas massas de aminoácidos, qual a massa aproximada do peptídeo, representado nesta questão, que pode ser obtida, supondo reação total? Mostre os cálculos.

Massa molar (g/mol):	valina.....117
	isoleucina.....131
	água.....18

Resolução

a) De acordo com o enunciado, pode-se notar que o feijão é relativamente pobre em metionina, sendo complementado pelo arroz. Pode-se dizer também que a porcentagem de lisina no arroz é baixa em relação ao ovo, enquanto o feijão é rico neste aminoácido, complementando-o. Assim, de modo geral, pode-se dizer que temos proteínas complementares nos dois alimentos (alguns são ricos em certos aminoácidos enquanto o outro o complementa).

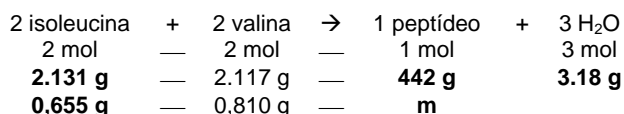
b) Ligação peptídica: ligação onde reagem o grupo carboxila e o grupo amina, com a eliminação de H_2O e formação de uma amida.



c) O dímero da reação é formado a partir de três ligações peptídicas, ou seja, da eliminação de 3 H_2O . Note que, embora na figura do item b pareça haver somente uma ligação peptídica, o índice 2 do colchete do peptídeo indica que, na verdade são 2 ligações, formando dois monômeros, além de 1 ligação ligando estes dois monômeros.

d) A massa molar do peptídeo é dada pela soma das massas molares de 2 mols de cada reagente menos a massa de 3 mols de água.

$$M_{\text{pep}} = 2.131 + 2.117 - 3.18 = 442 \text{ g/mol}$$



Para determinarmos o limitante da reação devemos encontrar o reagente com menor número de mols antes do início da reação:

$$n_{\text{isoleucina}} = \frac{0,655}{131} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

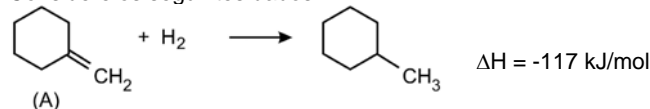
$$n_{\text{valina}} = \frac{0,810}{117} = 6,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

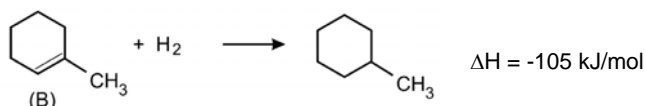
Portanto, a isoleucina é o limitante da reação (valina em excesso). Assim, temos que a massa m formada do peptídeo é:

$$m = \frac{0,655 \cdot 442}{2.131} = 1,105 \text{ g de peptídeo}$$

QUESTÃO 8

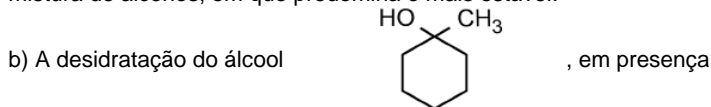
Considere os seguintes dados:





a) Qual dos alcenos (A ou B) é o mais estável? Justifique. Neste caso, considere válido raciocinar com entalpia.

A desidratação de álcoois, em presença de ácido, pode produzir uma mistura de alcenos, em que predomina o mais estável.



de ácido, produz cerca de 90% de um determinado alceno. Qual deve ser a fórmula estrutural desse alceno? Justifique.

Resolução

a) Têm-se que $\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$

Assim:

Para o alceno (A):

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_{\text{tolueno}} - (H_{\text{hidrogênio}} + H_{\text{alceno A}}) \\ -117 &= H_{\text{tolueno}} - (H_{\text{hidrogênio}} + H_{\text{alceno A}}) \end{aligned} \quad (I)$$

Para o alceno (B):

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_{\text{tolueno}} - (H_{\text{hidrogênio}} + H_{\text{alceno B}}) \\ -105 &= H_{\text{tolueno}} - (H_{\text{hidrogênio}} + H_{\text{alceno B}}) \end{aligned} \quad (II)$$

Subtraindo (I) de (II) temos:

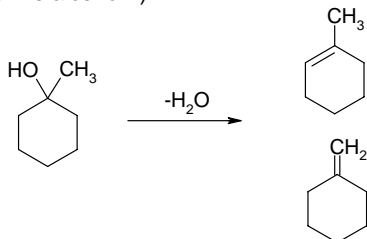
$$\begin{aligned} -105 - (-117) &= -H_{\text{alceno B}} - (-H_{\text{alceno A}}) \\ H_{\text{alceno A}} - H_{\text{alceno B}} &= 12 \end{aligned}$$

Ou seja, $H_{\text{alceno A}} > H_{\text{alceno B}}$

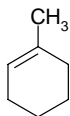
Considerando válido o raciocínio com entalpia, pode-se dizer que quanto menor a entalpia de formação, mais estável o composto.

Assim, o alceno B seria o mais estável.

b) A desidratação do álcool gera uma mistura dos dois alcenos do exercício (alceno A e alceno B)



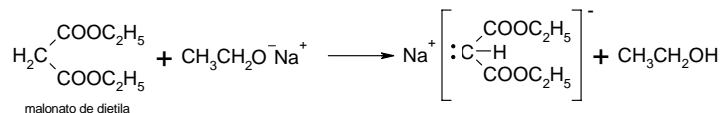
Da conclusão do item a, pode-se afirmar que o mais abundante é o mais estável, ou seja, o alceno B (1-metil-1-ciclohexeno):



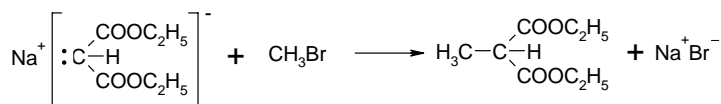
QUESTÃO 9

O malonato de dietila e o acetoacetato de etila podem ser empregados para preparar, respectivamente, ácidos carboxílicos e cetonas. A preparação de um ácido, a partir do malonato de dietila, é feita na seqüência:

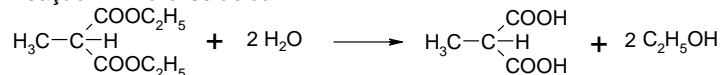
Reação I. Formação de um sal de sódio



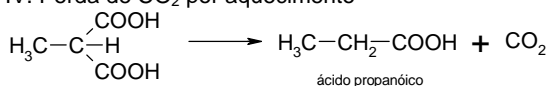
Reação II. Introdução de grupo alquila



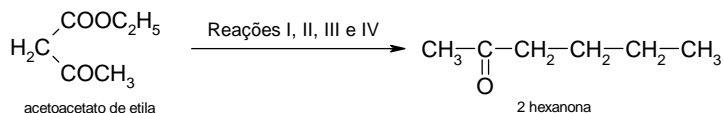
Reação III. Hidrólise ácida



Reação IV. Perda de CO₂ por aquecimento



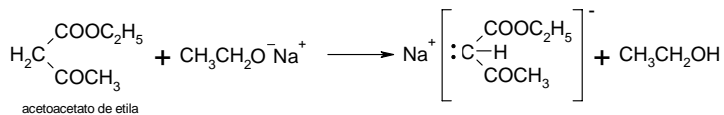
Analogamente, pode-se obter a 2-hexanona partindo-se do acetoacetato de etila:



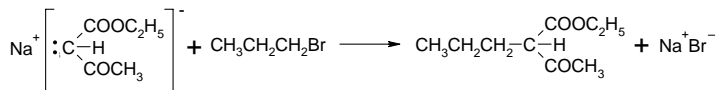
Dê as quatro equações químicas que representam as reações I, II, III e IV para essa transformação.

Resolução

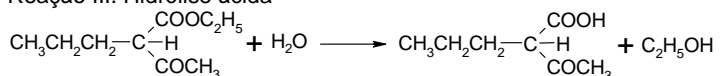
Reação I. Formação de um sal de sódio:



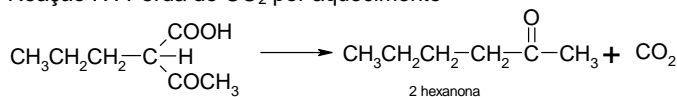
Reação II. Introdução de grupo alquila (introduzido o grupo propila, com intenção de formar a hexanona)



Reação III. Hidrólise ácida



Reação IV. Perda de CO₂ por aquecimento



QUESTÃO 10

Constrói-se uma pilha formada por:

- um eletrodo, constituído de uma placa de prata metálica, mergulhada em uma solução aquosa de nitrato de prata de concentração 0,1 mol / L.
- outro eletrodo, constituído de uma placa de prata metálica, recoberta de cloreto de prata sólido, imersa em uma solução aquosa de cloreto de sódio de concentração 0,1 mol / L.
- uma ponte salina de nitrato de potássio aquoso, conectando esses dois eletrodos.

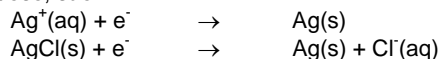
Constrói-se outra pilha, semelhante à primeira, apenas substituindo-se AgCl (s) por AgBr (s) e NaCl (aq, 0,1 mol/L) por NaBr (aq, 0,1 mol / L). Em ambas as pilhas, quando o circuito elétrico é fechado, ocorre produção de energia.

a) Dê a equação global da reação da primeira pilha. Justifique o sentido em que a transformação se dá.

b) Dê a equação da semi-reação que ocorre no pólo positivo da primeira pilha.

c) Qual das pilhas tem maior força eletromotriz? Justifique sua resposta com base nas concentrações iônicas iniciais presentes na montagem dessas pilhas e na tendência de a reação da pilha atingir o equilíbrio.

Para a primeira pilha, as equações das semi-reações de redução, em meio aquoso, são:

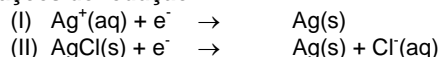


Produtos de solubilidade: $\text{AgCl} \dots 1,8 \times 10^{-10}$; $\text{AgBr} \dots 5,4 \times 10^{-13}$

Resolução

Do enunciado, temos:

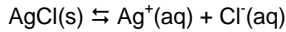
Semi-reações de redução:



Destas equações, observamos que a oxidação e a redução deverão ocorrer envolvendo o metal Ag e o cátion Ag⁺. Temos, portanto, uma **pilha de concentração**. Para encontrarmos a equação global, devemos identificar qual destas reações ocorre na ordem inversa (reação de oxidação, formando Ag⁺), que será o eletrodo que possuir menor concentração inicial de íons Ag⁺. Desta maneira, como em toda pilha de concentração, o sistema buscará igualar as concentrações dos mesmos íons (no caso Ag⁺).

No **eletrodo primeiro eletrodo**, temos AgNO₃, um sal solúvel. Assim $[\text{Ag}^+]_{\text{primeiro}} = [\text{AgCl}] = 0,1 \text{ mol/L}$

No **segundo eletrodo**, temos o seguinte equilíbrio:

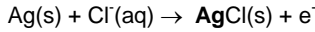


Como o produto de solubilidade do AgCl é $1,8 \times 10^{-10}$ e temos 0,1 mol/L de íons cloreto diluídos, pois NaCl é solúvel ($[\text{Cl}^-] = [\text{NaCl}] = 0,1$ mol/L), então a concentração de íons Ag^+ no eletrodo da direita é dada por:

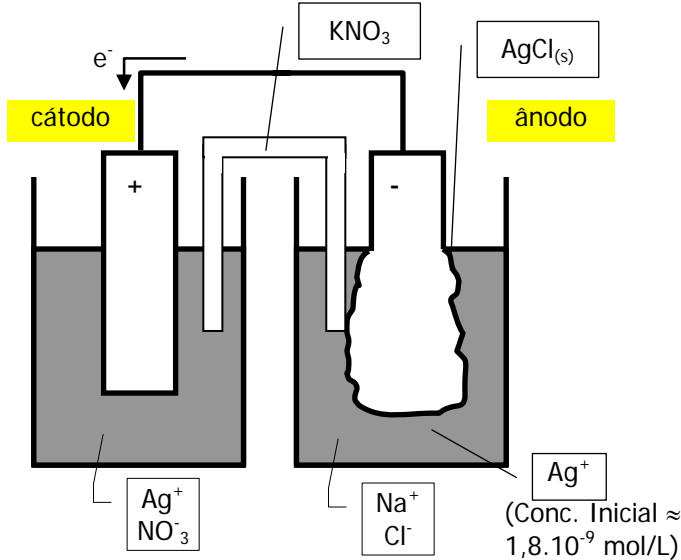
$$K_{\text{PS-AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] \cdot 0,1 \Rightarrow$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{segundo}} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \ll 0,1 \text{ mol/L} = [\text{Ag}^+]_{\text{primeiro}}$$

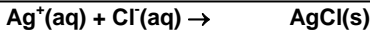
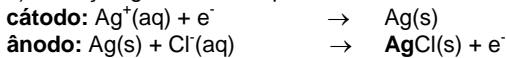
Portanto, como $[\text{Ag}^+]_{\text{segundo}} \ll [\text{Ag}^+]_{\text{primeiro}}$, teremos a formação de Ag^+ no segundo eletrodo e consumo de Ag^+ no primeiro. a reação que ocorre na ordem inversa é a (II):



Logo, temos a seguinte pilha:



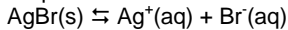
a) A reação global é dada por:



b) Na primeira pilha, temos a seguinte semi-reação no pólo positivo (da esquerda):



c) Numa pilha de concentração, quanto maior a diferença de concentração dos elementos envolvidos nas transformações entre os eletrodos, maior a força eletromotriz. A concentração de íons prata no eletrodo de AgBr é dada por:



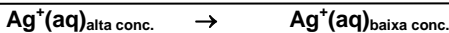
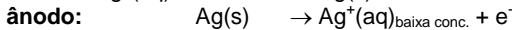
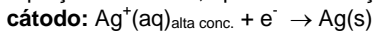
$$K_{\text{PS-AgBr}} = 5,4 \cdot 10^{-13} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] \cdot 0,1 \Rightarrow$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgBr}} = 5,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L} < 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} = [\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}}$$

$$\text{Assim, } [\text{Ag}^+]_{\text{AgBr}} < [\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} \ll 0,1 \text{ mol/L} = [\text{Ag}^+]_{\text{cátodo}}$$

Como a concentração de Ag^+ na solução onde se encontra AgBr é menor, a tendência de formação de cátions Ag^+ é maior neste eletrodo. Logo, **a f.e.m. da pilha com AgBr é maior**, pois a diferença de concentrações na pilha de AgBr é maior e maior será a tendência (potencial de oxidação) de se formar cátions Ag^+ no eletrodo de AgBr.

NOTA: A f.e.m. das duas pilhas poderiam ser calculadas, através da equação de Nernst, aplicada às reações:



Note que as reações são as mesmas do item a, onde o equilíbrio $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ está sendo levado em conta.

Segundo Nernst, pode-se calcular o potencial em condições não

$$\text{padrão, de acordo com a equação } E = E_0 - \frac{RT}{n.F} \cdot \ln \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{ânodo}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{cátodo}}}$$

Considerando a temperatura 25°C, que a diferença de potencial padrão é igual a 0 (pois, nas condições padrão, temos os mesmos eletrodos, com mesma concentração), e fazendo uma mudança de base do logaritmo, tem-se:

$$E = E_0 - \frac{0,059}{n.F} \cdot \log \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{ânodo}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{cátodo}}} = - \frac{0,059}{96500} \cdot \log \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{ânodo}}}{0,1}$$

Pilha de AgCl:

$$E_{\text{AgCl}} = - \frac{0,059}{96500} \cdot \log \frac{1,8 \cdot 10^{-9}}{0,1} \approx + \frac{0,059}{96500} \cdot 8 \Rightarrow E_{\text{AgCl}} \approx 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ V}$$

Pilha de AgBr:

$$E_{\text{AgCl}} = - \frac{0,059}{96500} \cdot \log \frac{5,4 \cdot 10^{-12}}{0,1} \approx \frac{0,059}{96500} \cdot 10 \Rightarrow E_{\text{AgBr}} \approx 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ V}$$