

QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

Questão 1 – O etilenoglicol (etano-1,2-diol) é uma substância muito solúvel em água, e muito utilizado como aditivo em radiadores de motores de automóveis. Porém, o seu armazenamento prolongado pode levar à formação de ácido oxálico (ácido etanodioico), acarretando a corrosão no sistema de arrefecimento do motor. A ação do etilenoglicol deve-se a efeitos coligativos com o solvente e sua estabilidade está relacionada com a reatividade de seus grupos funcionais. Considere que no frasco de determinada marca de aditivo para radiadores, o etilenoglicol encontra-se praticamente puro (despreze a contribuição dos aditivos e corantes) e o fabricante recomende que seja preparada uma solução aquosa a 50 % V/V para uso no carro.

Dado Termodinâmico	Etilenoglicol	Água
Constante crioscópica, $K_c/^\circ\text{C kg mol}^{-1}$	-	1,853
Constante ebulioscópica, $K_c/^\circ\text{C kg mol}^{-1}$	-	0,525
Densidade, $d/\text{g cm}^{-3}$	1,1132	1,0000
Massa molar, $M/\text{g mol}^{-1}$	62	18
Temperatura de ebulição, $T_e/^\circ\text{C}$	197,3	100,0
Temperatura de fusão, $T_f/^\circ\text{C}$	-12,9	0,0

- A partir da recomendação dada pelo fabricante para o preparo da mistura (50% V/V), calcule a porcentagem em massa do aditivo, a partir da porcentagem em volume para uma mistura, que deve ser colocada no radiador do veículo.
- Calcule a menor temperatura que pode ser atingida com essa mistura.
- Calcule a maior temperatura que pode ser atingida com essa mistura.
- Porque o etilenoglicol é ideal para uso em radiadores e não o sal de cozinha?
- Escreva de forma simplificada a reação de oxidação entre o etilenoglicol e oxigênio. Considere o oxigênio dissolvido em água levemente ácida.

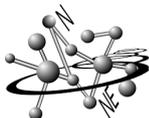
Questão 2 – Alguns estudantes avaliaram o comportamento ácido/básico de diversas substâncias. Os resultados obtidos com os experimentos estão sumarizados no quadro abaixo:

Experimento	Sistema/Solução	Observação
1	$\text{NaNO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	Formação de uma solução básica.
2	$\text{Li}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	Formação de uma solução básica e liberação de um gás.
3	$\text{HCOOH}(\text{aq})$	$\text{pH} = 2,40$
4	$\text{H}_3\text{CCOOH}(\text{aq})$	$\text{pH} = 4,50$

Em relação a esses experimentos, os estudantes registraram as afirmações a seguir. Com base em conhecimentos químicos, julgue as afirmações como verdadeiras ou falsas, justificando sua resposta e fornecendo os nomes das substâncias utilizadas e formadas:

- No experimento 1 utilizou-se uma substância que pode ser classificada como uma base de Brønsted-Lowry.
- A diferença de pH observada nos experimentos 3 e 4 pode ser justificada pela força do ácido utilizado.
- Uma solução aquosa de ácido clorídrico, na mesma concentração da solução usada no experimento 3, apresenta um valor de pH maior do que 2,40.
- O HCOOH pode ser classificado como um ácido de Arrhenius.
- O gás liberado no experimento 2 corresponde ao oxigênio molecular.

Questão 3 – Nos dias atuais é crescente o consumo de madeiras tratadas, a fim de torná-las mais resistentes à ação de agentes deteriorantes, principalmente se a madeira ficar em contato direto com a água ou com o solo. O tratamento comumente utilizado é o químico, no qual ocorre a fixação de um produto preservativo na madeira conhecido popularmente como CCA (Arseniato de Cobre Cromatado), que envolve a utilização de três óxidos estáveis.



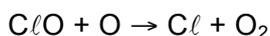
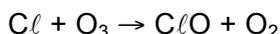
QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

- Indique a fórmula química e nomenclatura destes três óxidos estáveis presentes no CCA.
- Indique a função de cada um destes óxidos no processo de tratamento da madeira.
- Indique as principais reações químicas de fixação dos princípios ativos do CCA, a partir dos compostos hemicelulósicos (RCOOH) presentes na madeira.
- Indique o procedimento recomendado para destinação final dos resíduos do processo de tratamento da madeira.
- Os resíduos de madeira tratada com CCA podem ser reutilizados na fabricação de carvão ou briquetes. Com base nos conhecimentos químicos, julgue a afirmação como VERDADEIRA ou FALSA e justifique sua resposta.

Questão 4 – Nos últimos anos, tem sido observado uma diminuição significativa do ozônio na estratosfera causada pelos clorofluorcarbonos (CFC). Uma molécula de um CFC, por exemplo, o CFCl_3 , é decomposta pela radiação UV de acordo com a seguinte reação:



Os átomos de cloro reativos formados reagem com ozônio como a seguir:

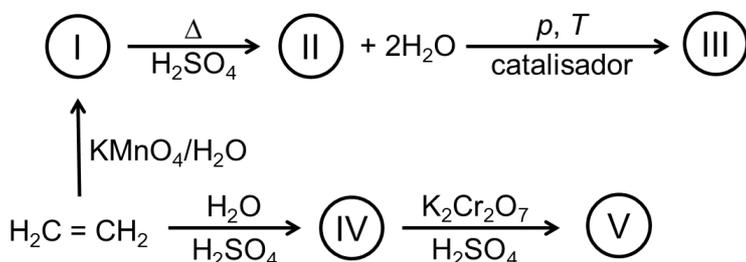


O átomo de oxigênio provém da decomposição fotoquímica de moléculas de O_2 .

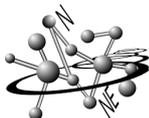
- Indique a reação global para as duas últimas etapas.
- Qual é a função do Cl e do ClO na reação?
- A espécie F no CFC não tem importância neste mecanismo. Por quê?
- Uma sugestão para reduzir a concentração de átomos de cloro é introduzir na estratosfera hidrocarbonetos como (C_2H_6). Como funcionaria esta alternativa?
- Esboce os diagramas de energia potencial em função do progresso da reação para as reações não-catalisada e catalisada (pelo Cl) de destruição de ozônio: $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2$. Use os dados termodinâmicos abaixo para determinar se a reação é exotérmica ou endotérmica.

Substância	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{O}(\text{g})$	249,4
$\text{O}_2(\text{g})$	0
$\text{O}_3(\text{g})$	142,2

Questão 5 – Na indústria petroquímica, além de se obter as diversas frações e respectivos combustíveis derivados do petróleo, são sintetizados vários subprodutos que são utilizados na produção de outras substâncias químicas, como o eteno na fabricação de termoplásticos. O esquema a seguir indica algumas reações do eteno:



- Escreva a fórmula estrutural e nome sistemático dos produtos de I a V;
- Na oxidação enérgica entre os produtos IV e V, equacione a reação de obtenção do [O];
- Faça a distribuição nos subníveis de energia do cromo metálico ($Z = 24$) e justifique sua estabilidade;
- A reação entre os produtos IV e V é a mesma que ocorre no etilômetro (bafômetro). Considere o etilômetro e descreva quimicamente a mudança de coloração que ocorre.
- No eteno, indique a hibridação e a geometria de cada átomo de carbono.



RESPOSTAS

Questão 1

RESPOSTA:

A mistura que deve ser colocada no radiador do veículo tem concentração de 50 %V/V, ou seja: 100 mL de solução ----- 50 mL de etilenoglicol ----- 50 mL de água destilada

Com as respectivas densidades, calcula-se a massa de cada componente:

$$\text{Etilenoglicol: } m_1 = 50 \text{ mL} \times 1,1132 \text{ g mL}^{-1} = 55,66 \text{ g}$$

$$\text{Água: } m_2 = 50 \text{ mL} \times 1,0000 \text{ g mL}^{-1} = 50 \text{ g}$$

$$\text{Massa da solução: } m = m_1 + m_2 = 55,66 \text{ g} + 50 \text{ g} = 105,66 \text{ g}$$

Logo, a porcentagem em massa do etilenoglicol é

$$m\% = \frac{55,66 \text{ g}}{105,66 \text{ g}} \times 100 \% = 47,32 \%$$

a) Calcule a menor temperatura que pode ser atingida com essa mistura.

RESPOSTA:

O etilenoglicol é um soluto não volátil e que não ioniza, assim:

$$\Delta T_c = K_c \times b$$

onde b é concentração molar, mol kg^{-1} :

$$b = \frac{n_1}{m_2} \quad \text{e} \quad n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

e fazendo a relação entre as duas equações e substituindo na equação crioscópica temos:

$$\Delta T_c = K_c \times \frac{m_1}{m_2} = \frac{K_c \times m_1}{M_1 \times m_2} = \frac{(1,853 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1}) \times (55,66 \text{ g})}{(62 \text{ g mol}^{-1}) \times (0,05 \text{ kg})}$$
$$\Delta T_c \approx 33,3 \text{ }^\circ\text{C}$$

Logo:

$$\Delta T_c = T_f - T_{f,sol}$$
$$T_{f,sol} = T_f - \Delta T_c = 0 - 33,3 \text{ }^\circ\text{C} = -33,3 \text{ }^\circ\text{C}$$

b) Calcule a maior temperatura que pode ser atingida com essa mistura.

RESPOSTA:

$$\Delta T_e = K_e \times b$$

Por analogia com o item b, temos que:

$$\Delta T_e = \frac{K_e \times m_1}{M_1 \times m_2} = \frac{(0,525 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1}) \times (55,66 \text{ g})}{(62 \text{ g mol}^{-1}) \times (0,05 \text{ kg})}$$
$$\Delta T_e \approx 9,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

Logo:

$$\Delta T_e = T_{e,sol} - T_e$$
$$T_{e,sol} = T_e + \Delta T_e = 100 \text{ }^\circ\text{C} + 9,4 \text{ }^\circ\text{C} = 109,4 \text{ }^\circ\text{C}$$



c) Porque o etilenoglicol é ideal para uso em radiadores e não o sal de cozinha?

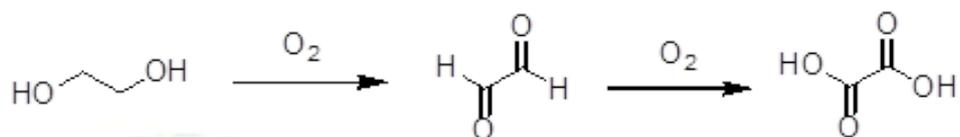
RESPOSTA:

O elevado ponto de ebulição do etilenoglicol, devido às ligações de hidrogênio, o habilita para ser o soluto não volátil e assim provocar o efeito coligativo na água. Ainda, corrobora o fato de a sua solvatação também envolver a formação de ligações de hidrogênio e isso diminui a pressão de vapor da água e eleva seu ponto de ebulição. A vantagem em relação ao sal é que, apesar de o sal promover o mesmo efeito coligativo com a metade do número de mols, ele provoca a corrosão do sistema de arrefecimento.

d) Escreva de forma simplificada a reação de oxidação entre o etilenoglicol e oxigênio. Considere o oxigênio dissolvido em água levemente ácida.

RESPOSTA:

O tempo prolongado do etilenoglicol em contato com o oxigênio provoca a oxidação levando a formação de ácido carboxílico.



Questão 2

No experimento 1 utilizou-se uma substância que pode ser classificada como uma base de Brønsted-Lowry.

RESPOSTA:

FALSA - A reação de hidrólise balanceada é:



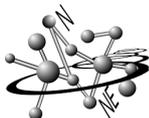
O nitrito de sódio sofre uma dissociação em meio aquoso e o íon NO_2^- combina-se com o hidrogênio da água, formando o HNO_2 . Assim, o nitrito age como uma base e a água como um ácido de Brønsted-Lowry. Assim, nenhuma substância é uma base de Brønsted-Lowry, mas o íon NO_2^- .

a) A diferença de pH observada nos experimentos 3 e 4 pode ser justificada pela força do ácido utilizado.

RESPOSTA:

VERDADEIRA - Quanto mais facilmente uma ligação entre o hidrogênio e o oxigênio de uma molécula for quebrada, mais forte (e menor o pH) será o ácido. No ácido fórmico, a carboxila está diretamente ligada ao hidrogênio e esse não tem força suficiente para atrair os elétrons da ligação entre o hidrogênio e o oxigênio. Já no ácido acético, a metila (CH_3^-) ligada à carboxila é eletrodadora, ou seja, acaba por “empurrar” elétrons para o oxigênio.

O ácido fórmico ou metanoico e o ácido acético ou etanoico se diferem entre si pelo tamanho da cadeia. A cadeia menor do ácido fórmico faz com que o carbono da hidroxila não tenha força suficiente para “atrair” os elétrons da hidroxila deixando-os mais acessíveis para interagir com as moléculas da água e sofrerem a ionização, formando mais facilmente os íons H^+ , sendo mais ácido.



QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

- b) Uma solução aquosa de ácido clorídrico, na mesma concentração da solução usada no experimento 3, apresenta um valor de pH maior do que 2,40.

RESPOSTA:

FALSA - O ácido clorídrico é um ácido mais forte do que o ácido metanoico. Assim, para uma mesma concentração, o ácido clorídrico irá se ionizar mais do que o metanoico, fazendo que a concentração de H^+ seja maior, diminuindo, conseqüentemente, o pH.

- c) O HCOOH pode ser classificado como um ácido de Arrhenius.

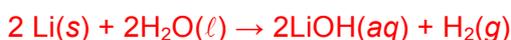
RESPOSTA

VERDADEIRA - O ácido fórmico, em água, libera o íon H^+ (ou H_3O^+), que é a principal característica de um ácido de Arrhenius.

- d) O gás liberado no experimento 2 corresponde ao oxigênio molecular.

RESPOSTA:

FALSA - A reação que ocorre é:



Assim, o lítio metálico reage com a água, formando hidróxido de lítio e gás hidrogênio ou hidrogênio molecular.

Questão 3

- a) Indique a fórmula química e nomenclatura destes três óxidos estáveis presentes no CCA.

RESPOSTA:

Óxido de Cromo VI (ou trióxido de cromo) - CrO_3

Óxido de Cobre II (ou Cúprico) - CuO

Óxido de Arsênio V (ou Pentaóxido Diarsênico) - As_2O_5

- b) Indique a função de cada um destes óxidos no processo de tratamento da madeira.

RESPOSTA:

Os elementos químicos distribuem-se nas paredes das células da madeira. O Cromo promove um processo de ancoragem do Cobre (fungicida) e do Arsênio (inseticida) com os elementos celulósicos da madeira. A partir deste processo, a madeira fica imunizada contra a ação de fungos (apodrecimento) e insetos (brocas e cupins).

Assim, têm-se as seguintes funções:

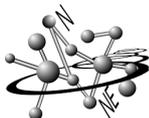
- Cromo ou Trióxido de Cromo: promover a fixação do Cobre e do Arsênio na madeira, agindo simultaneamente como conservante;
- Cobre ou Óxido Cúprico: promover a ação fungicida, para a eliminação de fungos da madeira;
- Arsênio ou Pentóxido de diarsênico: promover a ação inseticida, para a eliminação de insetos da madeira.

- c) Indique as principais reações químicas de fixação dos princípios ativos do CCA, a partir dos compostos hemicelulósicos (RCOOH) presentes na madeira.

RESPOSTA:

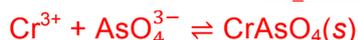
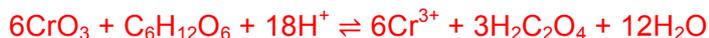
Por hidrólise ácida, a partir de compostos hemicelulósicos presentes na madeira, são produzidos grupos carboxílicos. Essas reações químicas ocorrem logo após o contato da solução preservativa (CCA) com a madeira. A partir da presença dos grupos acetílicos, o cobre fixa-se através da seguinte reação:





QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

Como o acetato de cobre é insolúvel em água, este fica permanentemente ligado à madeira. Na sequência, ocorrem também as reações de oxirredução entre os compostos de cromo, que são oxidantes, e os compostos orgânicos redutores existentes na madeira. Estas reações decompõem o ânion cromato, reduzindo o cromo da forma hexavalente para a forma trivalente (Cr^{3+}). Estes cátions reagem com o arsênio e com os cromatos, formando arseniats e cromatos insolúveis, conforme as reações abaixo:



Essas reações iniciam-se logo após o tratamento e demoram tempos variáveis para se completar.

- d) Indique o procedimento recomendado para destinação final dos resíduos do processo de tratamento da madeira.

RESPOSTA:

O procedimento ideal para a destinação final adequada dos resíduos do processo de tratamento da madeira e resíduos de madeira tratada com CCA é o encaminhamento para aterro industrial controlado, devidamente licenciado pelo órgão ambiental competente, de acordo com toda a legislação ambiental vigente.

- e) Os resíduos de madeira tratada com CCA podem ser reutilizados na fabricação de carvão ou briquetes. Com base nos conhecimentos químicos, julgue a afirmação como VERDADEIRA ou FALSA e justifique sua resposta.

RESPOSTA:

FALSA - Sobras e resíduos da madeira tratada com CCA não podem ser reutilizados na fabricação de produtos destinados à queima, como carvão ou briquetes. Também não podem ser utilizados como combustível em fogões, lareiras, churrasqueiras ou para qualquer tipo de queima a céu aberto, porque produzem gases tóxicos. Os resíduos de madeira tratada também não devem ser utilizados para produtos que tenham contato com alimentos, água ou animais.

Questão 4

Indique a reação global para as duas últimas etapas.

RESPOSTA:

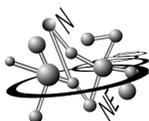


- a) Qual é a função do Cl e do ClO na reação?

RESPOSTA:

O Cl atômico (radical cloro, Cl) é livre e muito instável, ele colide com uma molécula de ozônio que se decompõe resultando no radical hipoclorito e gás oxigênio. Assim sendo, o Cl atômico atua como catalisador na reação.

Já, o radical hipoclorito (ClO) é um intermediário na reação que colide com um oxigênio atômico (radical) resultando na formação do gás oxigênio e o cloro atômico (radical cloro) livre.



QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

b) A espécie F no CFC não tem importância neste mecanismo. Por quê?

RESPOSTA:

Porque o flúor, por ser mais eletronegativo, está fortemente ligado ao carbono contribuindo assim para a estabilidade molecular e não fica livre no processo, assim não participa da reação de decomposição do ozônio.

c) Uma sugestão para reduzir a concentração de átomos de cloro é introduzir na estratosfera hidrocarbonetos como (C_2H_6). Como funcionaria esta solução?

RESPOSTA:

O átomo de cloro, sendo uma espécie reativa, reage muito rapidamente e preferencialmente com os hidrocarbonetos do que com o ozônio, como segue:



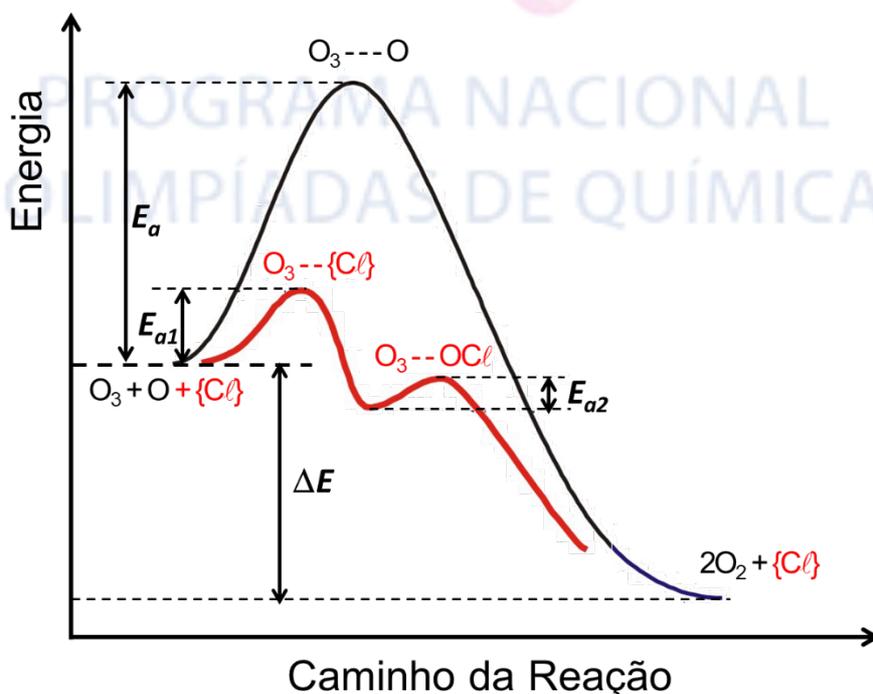
O produto dessa reação não afetaria a concentração de ozônio.

d) Esboce os diagramas de energia potencial em função do progresso da reação para as reações não-catalisada e catalisada (pelo Cl) de destruição de ozônio: $O_3 + O \rightarrow 2O_2$. Use os dados termodinâmicos abaixo para determinar se a reação é exotérmica ou endotérmica.

Substância	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$O(g)$	249,4
$O_2(g)$	0
$O_3(g)$	142,2

RESPOSTA:

Diagramas de energia potencial para as reações não catalisada (linha preta) e catalisada (linha vermelha).

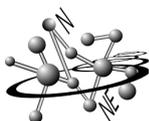


Cálculo da variação de entalpia da reação de decomposição do ozônio:

$$\Delta_r H = 2 \times \Delta_f H^\circ(O_2, g) - [\Delta_f H^\circ(O_3, g) + \Delta_f H^\circ(O, g)]$$

$$\Delta_r H = 2 \times 0 - [142,2 + 249,4] \text{ kJ mol}^{-1} = -391,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

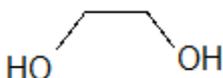
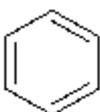
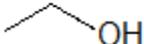
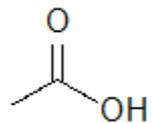
Como o valor é negativo, a reação é exotérmica.



Questão 5

a) Escreva a fórmula estrutural e nome sistemático dos produtos de I a V;

RESPOSTA:

I  etano-1,2-diol	II $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ etino	III  benzeno	IV  etanol	IV  ácido etanóico
--	---	---	--	---

b) Na oxidação enérgica entre os produtos IV e V, equacione a reação de obtenção do [O];

RESPOSTA:

A reação é



c) Faça a distribuição eletrônica do cromo metálico ($Z = 24$) e justifique sua estabilidade;

RESPOSTA:

Pelo diagrama de Pauling a distribuição eletrônica esperada para o elemento cromo é:



Mas, a distribuição correta se dar pelo semipreenchimento dos orbitais $4s$ e $3d$, ficando:

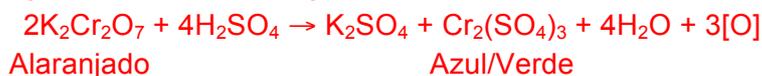


Esse comportamento é justificado dar seguinte forma, como os orbitais d são degenerados, o ideal é que todos tenham o mesmo preenchimento, seja parcialmente preenchido, seja totalmente preenchido, e para isso, existe a transferência interna de um elétron do orbital s para o orbital d , tornando assim esses orbitais simétricos em relação as suas energias.

d) A reação entre os produtos IV e V é a mesma que ocorre no etilômetro (bafômetro). Descreva quimicamente a mudança de coloração que ocorre no etilômetro.

RESPOSTA:

A mudança de coloração se deve à mudança do NO_x do cromo, conforme reação:



e) No eteno, indique a hibridação e a geometria de cada átomo de carbono.

RESPOSTA

Os dois carbonos têm a mesma hibridação sp^2 e a mesma geometria trigonal plana.