IME 2019

QUESTÕES OBJETIVAS

COMISSÃO DE EXAME INTELECTUAL

INSTRUÇÕES PARA A REALIZAÇÃO DA PROVA

- 1. Você recebeu este CADERNO DE QUESTÕES e um CARTÃO DE RESPOSTAS.
- 2. Este caderno de questões possui, além das capas externas, 24 (vinte e quatro) páginas, das quais 20 (vinte) contêm 40 (quarenta) questões objetivas, cada uma com valor igual a 0,25 (zero vírgula vinte e cinco), e 03 (três) páginas destinadas ao rascunho. Observe que as respostas deverão ser lançadas no cartão de respostas. Respostas lançadas no caderno de questões não serão consideradas para efeito de correção.
- 3. Para realizar esta prova, você poderá usar lápis (ou lapiseira), caneta azul ou preta, borracha, apontador, par de esquadros, compasso, régua milimetrada e transferidor.
- 4. A interpretação das questões faz parte da prova, portanto são vedadas perguntas à Comissão de Aplicação e Fiscalização (CAF).
- 5. Cada questão objetiva admite uma **única** resposta, que deve ser assinalada no cartão de respostas a **caneta**, no **local correspondente ao número da questão**. O assinalamento de duas respostas para a mesma questão implicará na anulação da questão.
- 6. Siga atentamente as instruções do cartão de respostas para o preenchimento do mesmo. Cuidado para não errar ao preencher o cartão.
- 7. O tempo total para a execução da prova é limitado a 4 (quatro) horas.
- 8. Não haverá tempo suplementar para o preenchimento do cartão de respostas.
- 9. Não é permitido deixar o local de exame antes de transcorrido o prazo de **1 (uma) hora** de execução de prova.
- 10. Os 03 (três) últimos candidatos a terminar a prova deverão permanecer em sala para acompanhar a conclusão dos trabalhos da CAF.
- 11. Leia os enunciados com atenção. Resolva as questões na ordem que mais lhe convier.
- 12. Não é permitido destacar quaisquer das folhas que compõem este caderno.
- 13. Aguarde o aviso para iniciar a prova. Ao terminá-la, avise o fiscal e aguarde-o no seu lugar.

31ª Questão - Valor: 0,25

Admita que uma solução aquosa 0,0400 molar de ácido tricloroacético congele a -0,1395 °C. Considere, ainda, que a constante de abaixamento do ponto de congelamento (K_c) da água seja 1,860 °C.kg.mol⁻¹ e que 1,00 L de solução contenha 1,00 kg de solvente. O valor da constante de dissociação (K_a) do ácido tricloroacético será:

- (A) $4,90.10^{-7}$
- (B) 3,28.10⁻⁵
- (C) 7,66.10⁻³
- (D) 1,36.10⁻²
- (E) $2,45.10^{-1}$

Resolução: alternativa E

T₀: ponto de congelamento do solvente puro

T: ponto de congelamento da solução

$$\Delta T = T_0 - T = 0 \, ^{o}C - \left(-0.1395 \, ^{o}C\right) = 0.1395 \, ^{o}C \, \, \, \left(abaixamento \, \, do \, \, ponto \, \, de \, \, congelamento\right)$$

 $K_c = 1,860$ °C.kg.mol⁻¹ (constante de abaixamento do ponto de congelamento)

$$V = 1,00 L$$

$$m_{\text{solvente}} = 1,00 \text{ kg}$$

 $\mathfrak{M} = 0,0400 \text{ mol.L}^{-1}$ (concentração molar de ácido tricloroacético)

$$W = \frac{n_{soluto}}{m_{solvente}(kg)} \quad (molalidade)$$

 $i = 1 + \alpha(q-1)$ (fator de van't Hoff)

$$\mathfrak{M} = \frac{n_{soluto}}{V} \Longrightarrow n_{soluto} = \mathfrak{M} \times V$$

$$W = \frac{\mathfrak{M} \times V}{m_{solvente}(kg)} = \frac{0,0400 \text{ mol.L}^{-1} \times 1,00 \text{ L}}{1,00 \text{ kg}} = 0,0400 \text{ mol.kg}^{-1}$$

$$\Delta T = K_c \times W \times i$$

$$0,1395~^{o}C=1,860~^{o}C.kg.mol^{-1}\times0,0400~mol.kg^{-1}\times i$$

$$i = 1,875$$

$$1C\ell_3 - COOH \longrightarrow \underbrace{1H^+ + 1C\ell_3 - COO^-}_{q = 1 + 1 = 2}$$

$$i=1+\alpha \left(q-1\right)$$

$$1,875 = 1 + \alpha(2-1) \Rightarrow \alpha = 0,875$$

Para o ácido tricloroacético: $K_a = \frac{\alpha^2 \times \mathfrak{M}}{1-\alpha}$

$$K_a = \frac{\left(0,875\right)^2 \times 0,0400 \text{ mol.L}^{-1}}{1 - 0,875} = \frac{0,030625}{0,125}$$

$$K_a = 0.245$$

$$K_a = 2,45 \times 10^{-1}$$

32ª Questão - Valor: 0,25

As moléculas abaixo são utilizadas como agentes antioxidantes:

Tais agentes encontram utilização na **química medicinal** devido a sua habilidade em capturar radicais livres, espécies muito nocivas ao corpo, pois oxidam o DNA, causando inúmeras doenças.

A atividade antioxidante desses compostos está relacionada a sua capacidade de doar **elétrons** ou **radicais hidrogênio**. Baseado nesse conceito, é de se esperar que a ordem decrescente de atividade antioxidante das moléculas seja:

- (A) (I) > (II) > (III)
- (B) (I) > (III) > (II)
- (C) (II) > (I) > (III)
- (D) (II) > (III) > (I)
- (E) (III) > (I) > (II)

Resolução: alternativa E

Quanto maior o número de pares de elétrons não ligantes existentes na molécula e de radicais hidrogênio, maior a atividade antioxidante.

CH₂

Conclusão: (III) > (I) > (II).

33ª Questão - Valor: 0,25 Considere as reações abaixo:

$$H_2\big(g\big) \ + \ {}^{t\!\!/_{\!\!\!2}} O_2\big(g\big) \ \longrightarrow \ H_2O\big(\ell\big) \quad \ \big(I\big)$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$$
 (II)

Assinale a alternativa correta.

- (A) O decréscimo de entropia é menor na reação (I) do que na reação (II).
- (B) O acréscimo de entropia na reação (I) é maior do que na reação (II).
- (C) O decréscimo de entropia é menor na reação (II) do que na reação (I).
- (D) O acréscimo de entropia na reação (II) é maior do que na reação (I).
- (E) A variação de entropia é igual em ambas as reações.

Resolução: alternativa C

A entropia (S) mede a desordem do sistema.

(I): diminuição de entropia (1,5 mol de gases — 0 mol de gases).

Conclusão: o decréscimo de entropia é menor na reação (II) do que na reação (I).

34ª Questão - Valor: 0,25

É requerido que fazendas produtoras de leite bovino controlem a acidez do leite que está aguardando o processamento. Essa acidez é resultante da conversão da lactose em ácido lático (ácido 2-hidroxipropanoico) por ação de microrganismos:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 4C_3H_6O_3$$

Um fazendeiro decidiu fazer um experimento para determinar a taxa de geração de ácido lático no leite armazenado: retirou uma amostra de 50 cm3 de leite, cuja concentração de ácido lático é de 1,8 g/L, e, depois de três horas, utilizou 40 cm³ de uma solução 0,1 molar de NaOH para neutralizá-la.

Conclui-se que a taxa média de produção de ácido lático por litro de leite é:

Resolução: alternativa C

Concentração inicial de ácido lático = 1,8 g/L = 1.800 mg/L

V = 50 cm³ = 0,05 L (volume da solução de ácido lático)

$$\boxed{1} C_3 H_6 O_3 + \boxed{1} NaOH \longrightarrow H_2 O + C_3 H_5 O_3^- Na^+$$

Utilizou - se 40 cm³ (0,04 L) de uma solução 0,1 mol/L de NaOH para a neutralização.

$$n_{\text{NaOH}} = n_{C_3 H_6 O_3} = 0,004 \text{ mol}$$

$$C_3H_6O_3 = 3 \times 12 + 8 \times 1 + 3 \times 16 = 90$$

$$m_{C_3H_6O_3} = 0.004 \times 90 \text{ g} = 0.36 \text{ g} = 360 \text{ mg}$$

Concentração final do ácido lático =
$$\frac{m_{C_3H_6O_3}}{V} = \frac{360 \text{ mg}}{0.05 \text{ L}} = 7.200 \text{ mg/L}$$

Variação de concentração = 7.200 mg / L - 1.800 mg / L = 5.400 mg / L

Variação de tempo = $3 h = 3 \times 3.600 s = 10.800 s$

$$v = \frac{\Delta_{Concentração}}{\Delta t} = \frac{5.400 \text{ mg/L}}{10.800 \text{ s}} = 0,50 \text{ mg/L.s}$$

35ª Questão - Valor: 0,25

Escolha a alternativa que apresenta as substâncias relacionadas em ordem crescente de solubilidade em água, a 25 °C e 1 atm:

- (A) Bromo < dissulfeto de carbono < butanol < etanol < brometo de potássio.
- (B) Metano < neopentano < dietilcetona < *t*-butanol < *n*-butanol.
- (C) Hidróxido de alumínio < carbonato de cálcio < carbonato de magnésio < nitrato de prata < sulfato de bário.
- (D) Isobutano < **p**-diclorobenzeno < **o**-diclorobenzeno < **o**-nitrofenol < **p**-nitrofenol.
- (E) Cromato de chumbo (II) < Cromato de bário < carbonato de sódio < carbonato de magnésio < clorato de magnésio.

Resolução: alternativa D

- (A) Incorreta. Dissulfeto de carbono (CS_2) < Bromo (Br_2) < Butanol < Brometo de potássio (KBr) < Etanol.
- (B) Incorreta. Neopentano (maior cadeia carbônica do que o metano e apolar) < Metano (apolar) < dietilcetona (apresenta o grupo carbonila, logo é menos polar do que os alcoóis) < **n**-butanol (apresenta hidroxila) < **t**-butanol (apresenta hidroxila e é mais ramificado do que o **n**-butanol; possui menor cadeia principal).
- (C) Incorreta. Carbonato de magnésio $(MgCO_3)$ < Sulfato de bário $(BaSO_4)$ < Hidróxido de alumínio $(A\ell(OH)_3)$ < Carbonato de cálcio $(CaCO_3)$ < Nitrato de prata $(AgNO_3)$.
- (D) Correta. Isobutano (apolar) < **p**-diclorobenzeno (menos polar do que o isômero orto) < **o**-diclorobenzeno (mais polar do que o isômero para) < **o**-nitrofenol (menos polar do que o isômero para) < **p**-nitrofenol (mais polar do que o isômero orto).
- (E) Incorreta. Cromato de chumbo (II) $(PbCrO_4)$ < Carbonato de magnésio $(MgCO_3)$ < Cromato de bário $(BaCrO_4)$ < Clorato de magnésio $(Mg(C\ell O_3)_2)$ < Carbonato de sódio (Na_2CO_3) .

36ª Questão - Valor: 0,25

Assinale a alternativa correta:

- (A) A estrutura primária de uma proteína é definida pela ordem em que os aminoácidos adenina, timina, citosina e guanina se ligam entre si.
- (B) A estrutura secundária de uma proteína é definida por conformações locais de sua cadeia principal que assumem padrões específicos, tais como hélices α e folhas β.
- (C) A estrutura terciária de uma proteína é definida pelo modo conforme duas ou mais cadeias polipeptídicas se agregam entre si.
- (D) As enzimas são proteínas que atuam como catalisadores biológicos e que se caracterizam pela sua capacidade de reagir, simultaneamente, com milhares de substratos de grande diversidade estrutural.
- (E) A glicose, a ribose e a frutose são enzimas que devem ser obrigatoriamente ingeridas na dieta dos seres humanos, uma vez que nossos organismos não conseguem sintetizá-las.

Resolução: alternativa B

(A) Incorreta. Adenina, timina, citosina e guanina são bases nitrogenadas do DNA, ou seja, não são aminoácidos.

(B) Correta. A estrutura secundária de uma proteína é definida por conformações locais de sua cadeia principal que assumem padrões específicos, tais como hélices α e folhas β. Estas estruturas são resultantes das ligações de hidrogênio entre grupos -NH e C = O e lembram uma "mola".

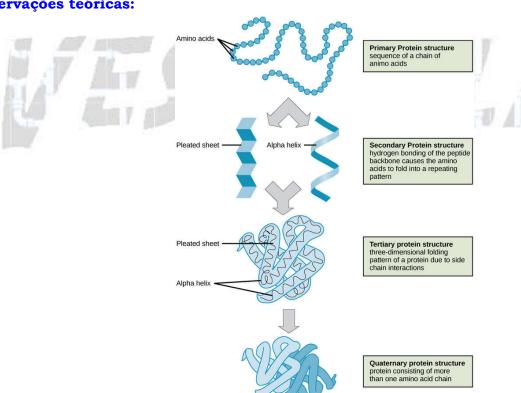


(C) Incorreta. A estrutura quaternária de uma proteína é definida pelo modo conforme duas ou mais cadeias polipeptídicas se agregam entre si.



- (D) Incorreta. As enzimas são catalisadores biológicos e não têm a capacidade de reagir, simultaneamente, com milhares de substratos, pois são específicas para "acelerar" determinadas vias metabólicas.
- (E) Incorreta. A glicose, ribose e frutose são monossacarídeos.

Observações teóricas:



37ª Questão - Valor: 0,25

Considere as representações, não identificadas, dos seguintes polímeros: polibutadieno, poliestireno, poli(cloreto de vinila), poli(metacrilato de metila) e poli(cloreto de vinilideno).

Com base nessas estruturas, avalie as sentenças a seguir:

- I O poli(cloreto de vinilideno) apresenta isomeria óptica enquanto o poli(cloreto de vinila) não apresenta isomeria óptica.
- II O polibutadieno pode apresentar estereoisômeros cis e trans.
- III A massa molar do mero do poliestireno é maior do que a do mero do polibutadieno.
- IV A transesterificação do poli(metacrilato de metila) com etanol produz acetato de metila mais o poli(álcool vinílico).

É correto apenas o que se afirma nas sentenças:

- (A) II e III.
- (B) I e II.
- (C) II e IV.
- (D) I, III e IV.
- (E) I, II e III.

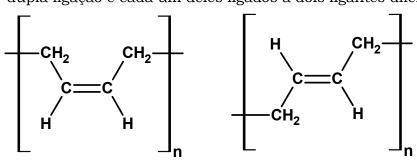
Resolução: alternativa A

I – Incorreta. O poli(cloreto de vinilideno) não apresenta isomeria óptica, pois não possui carbono quiral ou assimétrico, enquanto o poli(cloreto de vinila) apresenta isomeria óptica, pois possui carbono quiral ou assimétrico.



Poli(cloreto de vinilideno) Poli(cloreto de vinila)

II – Correta. O polibutadieno pode apresentar estereoisômeros cis e trans, pois apresenta dois carbonos ligados por dupla ligação e cada um deles ligados a dois ligantes diferentes entre si.

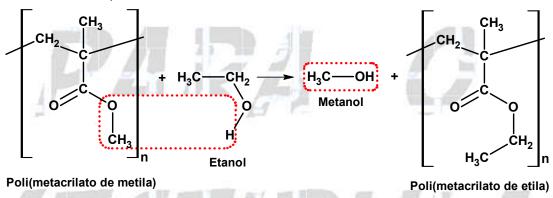


Cis-polibutadieno

Trans-polibutadieno

III – Correta. A massa molar do mero do poliestireno (104 g.mol^{-1}) é maior do que a do mero do polibutadieno (54 g.mol^{-1}) .

IV – Incorreta. A transesterificação do poli(metacrilato de metila) com etanol produz metanol mais o poli(metacrilato de etila).



38ª Questão - Valor: 0,25

Assinale a alternativa VERDADEIRA:

- (A) A energia de ligação na molécula de NO é maior que no ion NO+.
- (B) A energia de ligação na molécula de CO é maior que no íon CO+.
- (C) A molécula de O_2 tem maior energia de ligação que os ions O_2^+ e O_2^- .
- (D) A ligação dupla C = C tem o dobro da energia da ligação simples C C.
- (E) O íon NO- é mais estável que o íon NO+.

Resolução: alternativa B

Teoria envolvida: os diagramas de energia de orbitais moleculares são construídos a partir de resultados experimentais (via espectroscopia fotoelétrica no UV) ou a partir de cálculos teóricos.

Considerando:

- \diamond orbital ligante σ ;
- orbital antiligante σ^* ;
- \diamond orbital ligante π ;
- orbital antiligante π^{*};

• Ordem de ligação = $\frac{\text{número de elétrons ligantes} - \text{número de elétrons antiligantes}}{2}$.

Diagrama de nível de energia de orbital molecular de molécula diatômica **homonuclear** (a direita do grupo 2 da tabela periódica) e orbital atômico dos átomos constituintes para o O_2 (a ordem de x, y e z pode variar), não está em escala:

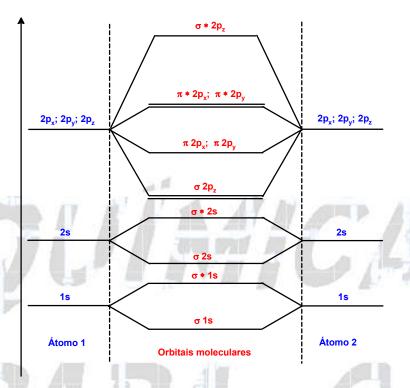


Diagrama de nível de energia de orbital molecular de molécula diatômica **heteronuclear** (a direita do grupo 2 da tabela periódica) e orbital atômico dos átomos constituintes para o NO⁺ e NO⁻ (a ordem de x, y e z pode variar), não está em escala:

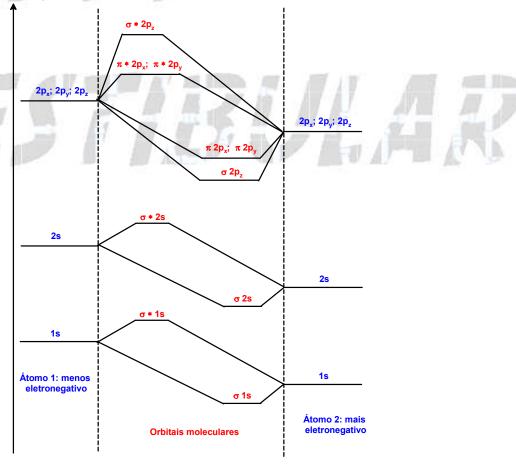
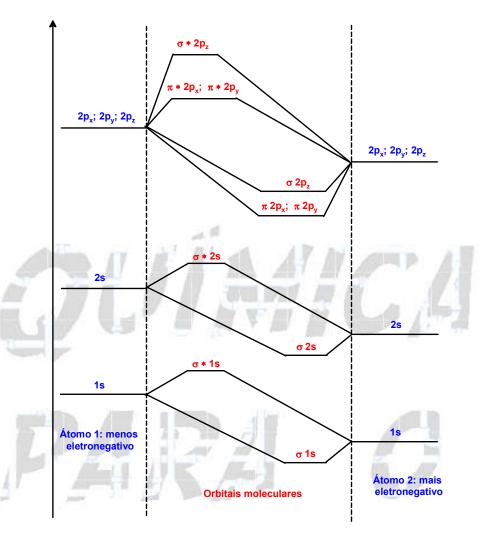


Diagrama de nível de energia de orbital molecular de molécula diatômica **heteronuclear** (a direita do grupo 2 da tabela periódica) e orbital atômico dos átomos constituintes para o CO e CO⁺ (a ordem de x, y e z pode variar), não está em escala:



(A) Falsa. A energia de ligação na molécula de NO é menor que no íon NO^+ , pois a ordem de ligação na molécula de NO (2,5) é menor do que a ordem de ligação no íon NO^+ (3).

N:
$$1s^2$$
 $2s^2$ $2p^3$
Camada de valência

O: $1s^2$ $2s^2$ $2p^4$
Camada de

$$\begin{split} \text{NO: } \left(\sigma ls\right)^{2} < \left(\sigma^{*} ls\right)^{2} < \left(\sigma 2s\right)^{2} < \left(\sigma^{*} 2s\right)^{2} < \left(\sigma 2p_{z}\right)^{2} < \left[\left(\pi 2p_{x}\right)^{2} = \left(\pi 2p_{y}\right)^{2}\right] < \left(\pi^{*} 2p_{x}\right)^{1} \end{split}$$
 Ordem de ligação =
$$\frac{\left(2 + 2 + 2 + 2 + 2\right) - \left(2 + 2 + 1\right)^{*}}{2} = \frac{10 - 5}{2} = 2,5$$

$$\begin{split} &\text{NO}^{+}: \left(\sigma ls\right)^{2} < \left(\sigma^{*} ls\right)^{2} < \left(\sigma 2s\right)^{2} < \left(\sigma^{*} 2s\right)^{2} < \left(\sigma 2p_{z}\right)^{2} < \left[\left(\pi 2p_{x}\right)^{2} = \left(\pi 2p_{y}\right)^{2}\right] \end{split}$$
 Ordem de ligação =
$$\frac{\left(2 + 2 + 2 + 2 + 2\right) - \left(2 + 2\right)^{*}}{2} = \frac{10 - 4}{2} = 3$$

- (B) Verdadeira. A energia de ligação na molécula de CO é maior que no íon CO⁺, pois a ordem de ligação na molécula de CO (3) é maior do que a ordem de ligação no íon CO⁺ (2,5).
- $C: \ 1s^2 \ \underbrace{2s^2 \ 2p^2}_{Camada \ de}$

O: $1s^2 2s^2 2p^4$

$$C\,O:\, \left(\sigma 1s\right)^{2}\, < \left(\sigma^{*}1s\right)^{2}\, < \left(\sigma 2s\right)^{2}\, < \left(\sigma^{*}2s\right)^{2}\, < \left[\left(\pi 2p_{x}\right)^{2}\, = \left(\pi 2p_{y}\right)^{2}\, \right] < \left(\sigma 2p_{z}\right)^{2}$$

Ordem de ligação =
$$\frac{(2+2+2+2+2)-(2+2+2)^*}{2} = \frac{10-4}{2} = 3$$

 $C: 1s^2 2s^2 2p^2$

 $O^+: 1s^2 \underbrace{2s^2 \ 2p^3}_{Camada\ de}$

$$C\,O^{+}:\,\left(\sigma 1s\right)^{2}<\left(\sigma^{*}1s\right)^{2}<\left(\sigma 2s\right)^{2}<\left(\sigma^{*}2s\right)^{2}<\left[\left(\pi 2p_{x}\right)^{2}=\left(\pi 2p_{y}\right)^{2}\right]<\left(\sigma 2p_{z}\right)^{1}$$

Ordem de ligação =
$$\frac{(2+2+2+2+1)-(2+2)^*}{2} = \frac{9-4}{2} = 2,5$$

- (C) Falsa. A ordem de ligação do íon O_2^+ (2,5) é maior do que a ordem de ligação da molécula O_2 (2) que é maior do que a ordem de ligação do íon O_2^- (1,5), ou seja, a molécula de O_2 tem maior energia de ligação do que o íon O_2^- .
- $O: 1s^2 \underbrace{2s^2 2p^4}_{Camada\ de}$

O: $1s^2 2s^2 2p^4$

$$O_2: \left(\sigma 1s\right)^2 < \left(\sigma^* 1s\right)^2 < \left(\sigma 2s\right)^2 < \left(\sigma^* 2s\right)^2 < \left(\sigma 2p_z\right)^2 < \left[\left(\pi 2p_x\right)^2 = \left(\pi 2p_y\right)^2\right] < \left[\left(\pi^* 2p_x\right)^1 = \left(\pi^* 2p_y\right)^1\right] < \left[\left(\pi^* 2p_x\right)^2 < \left(\sigma^* 2s\right)^2 < \left(\sigma^* 2s\right)^2\right] < \left[\left(\pi^* 2p_x\right)^2 < \left(\sigma^* 2s\right)^2\right] < \left[\left(\pi^* 2p_x\right)^2\right] < \left[\left(\pi^* 2p_x\right)^$$

Ordem de ligação =
$$\frac{(2+2+2+2+2)-(2+2+1+1)^*}{2} = \frac{10-6}{2} = 2$$

O:
$$1s^2 \underbrace{2s^2 2p^4}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}}$$
O⁺: $1s^2 \underbrace{2s^2 2p^3}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}}$

$$\begin{aligned} &O_2^{\ +}: \ \left(\sigma 1s\right)^2 < \left(\sigma^* 1s\right)^2 < \left(\sigma 2s\right)^2 < \left(\sigma^* 2s\right)^2 < \left(\sigma 2p_z\right)^2 < \left[\left(\pi 2p_x\right)^2 = \left(\pi 2p_y\right)^2\right] < \left(\pi^* 2p_x\right)^1 \end{aligned}$$
 Ordem de ligação =
$$\frac{\left(2 + 2 + 2 + 2 + 2\right) - \left(2 + 2 + 1\right)^*}{2} = \frac{10 - 5}{2} = 2,5$$

O:
$$1s^2$$
 $2s^2$ $2p^4$
Camada de valência

O': $1s^2$ $2s^2$ $2p^5$
Camada de valência

$$\begin{split} &O_{2}^{-}: \left(\sigma ls\right)^{2} < \left(\sigma^{*}ls\right)^{2} < \left(\sigma 2s\right)^{2} < \left(\sigma^{*}2s\right)^{2} < \left(\sigma 2p_{z}\right)^{2} < \left[\left(\pi 2p_{x}\right)^{2} = \left(\pi 2p_{y}\right)^{2}\right] < \left[\left(\pi^{*}2p_{x}\right)^{2} = \left(\pi^{*}2p_{y}\right)^{1}\right] \\ &\text{Ordem de ligação} = \frac{\left(2 + 2 + 2 + 2 + 2\right) - \left(2 + 2 + 2 + 1\right)^{*}}{2} = \frac{10 - 7}{2} = 1,5 \end{split}$$

- (D) Falsa. A ligação dupla C = C é menor do que a ligação simples C C, ou seja, a ligação dupla C = C (614,2 kJ/mol) tem mais energia do que a ligação simples C C (346,8 kJ/mol), porém, a razão entre estes valores não é 2.
- (E) Falsa. O íon NO⁻ (ordem de ligação: 2) é menos estável que o íon NO⁺ (ordem de ligação: 3), pois a ordem de ligação do íon NO⁻ é menor do que a ordem de ligação do íon NO⁺.

N:
$$1s^2$$
 $2s^2$ $2p^3$
Camada de valência

O-: $1s^2$ $2s^2$ $2p^5$
Camada de valência

$$\begin{aligned} &\text{NO}^{-}: \left(\sigma 1s\right)^{2} < \left(\sigma^{*} 1s\right)^{2} < \left(\sigma 2s\right)^{2} < \left(\sigma^{*} 2s\right)^{2} < \left(\sigma 2p_{z}\right)^{2} < \left[\left(\pi 2p_{x}\right)^{2} = \left(\pi 2p_{y}\right)^{2}\right] < \left[\left(\pi^{*} 2p_{x}\right)^{1} = \left(\pi^{*} 2p_{y}\right)^{1}\right] \end{aligned}$$
 Ordem de ligação =
$$\frac{\left(2 + 2 + 2 + 2 + 2 + 2\right) - \left(2 + 2 + 1 + 1\right)^{*}}{2} = \frac{10 - 6}{2} = 2$$

$$N^{+}: 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{2}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} \text{ ou } N: 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{valência}}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{Camada de } \\ \text{valência}}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{Camada de } \\ \text{valência}}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{Camada de } \\ \text{valência}}}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{Camada de } \\ \text{Camada de } \\ \text{Camada de } }}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{Camada de } \\ \text{Camada de } }}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{Camada de } \\ \text{Camada de } }}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{Camada de } \\ \text{Camada de } }}} * N \text{: } 1s^{2} \underbrace{2s^{2} 2p^{3}}_{\substack{\text{Camada de } \\ \text{Camada de } }}} * N \text{: } 1s^{2$$

$$\begin{split} &\text{NO}^{+}: \left(\sigma 1 s\right)^{2} < \left(\sigma^{*} 1 s\right)^{2} < \left(\sigma 2 s\right)^{2} < \left(\sigma^{*} 2 s\right)^{2} < \left(\sigma 2 p_{z}\right)^{2} < \left[\left(\pi 2 p_{x}\right)^{2} = \left(\pi 2 p_{y}\right)^{2}\right] \\ &\text{Ordem de ligação} = \frac{\left(2 + 2 + 2 + 2 + 2\right) - \left(2 + 2\right)^{*}}{2} = \frac{10 - 4}{2} = 3 \end{split}$$

39ª Questão - Valor: 0,25

Quanto à precipitação do hidróxido férrico $\left(K_{PS}=1,0.10^{-36}\right)$ em uma solução 0,001 molar de Fe³+, é correto afirmar que

- (A) independe do pH.
- (B) ocorre somente na faixa de pH alcalino.
- (C) ocorre somente na faixa de pH ácido.
- (D) não ocorre para pH < 3.
- (E) ocorre somente para $pH \ge 12$.

Resolução: alternativa D

Tem-se o seguinte equilíbrio:

$$\begin{split} & \text{Fe(OH)}_{3(s)} & \longleftrightarrow 1\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3\text{OH}^-_{(aq)} \quad K_{PS} = 1,0 \times 10^{-36} \\ & K_{PS} = \left[\text{Fe}^{3+}\right]^1 \times \left[\text{OH}^-\right]^3 - \left(\text{OH}^-\right)^3 > K_{PS} \implies \text{Ocorrerá precipitação (deslocamento para a esquerda).} \\ & \left[\text{Fe}^{3+}\right] = 0,001 \text{ mol/L} = 10^{-3} \text{ mol/L} \\ & \left(10^{-3}\right)^1 \times \left[\text{OH}^-\right]^3 > 1,0 \times 10^{-36} \\ & \left[\text{OH}^-\right]^3 > \frac{10^{-36}}{10^{-3}} \\ & \left[\text{OH}^-\right]^3 > 10^{-33} \implies \sqrt[3]{\left[\text{OH}^-\right]^3} > \sqrt[3]{10^{-33}} \end{split}$$

$$\begin{bmatrix} OH^{-} \end{bmatrix} > 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\underbrace{\begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} OH^{-} \end{bmatrix}}_{10^{-14}} > 10^{-11} \times \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix}$$

$$10^{-11} \times \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix} < 10^{-14}$$

$$\begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix} < \frac{10^{-14}}{10^{-11}} \Rightarrow \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix} < 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$-\log \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix} > -\log (10^{-3}) \Rightarrow \text{pH} > 3$$

Conclusão: quanto à precipitação do hidróxido férrico é correto afirmar que ocorre em pH maior do que três, ou seja, não ocorre para pH menor do que três.

40ª Questão - Valor: 0,25

Assinale, dentre as alternativas, aquela que corresponde às funções orgânicas geradas após a hidrólise ácida total da molécula abaixo:

- (A) Ácido carboxílico, amina, álcool.
- (B) Amina, ácido carboxílico, álcool, aldeído.
- (C) Álcool, cetona, éster, éter.
- (D) Amida, aldeído, cetona.
- (E) Éter, amida, ácido carboxílico.

Resolução: alternativa A

Na hidrólise ácida total da molécula, o grupo nitrilo $(C \equiv N)$ é "transformado" em amida e depois em ácido carboxílico; o grupo éster é "transformado" em ácido carboxílico e álcool e o grupo amida é "transformado" em amina e ácido carboxílico:

As funções orgânicas geradas após a hidrólise ácida total da molécula são: ácido carboxílico, amina e álcool.

QUESTÕES DISSERTATIVAS

DADOS

Informações de Tabela Periódica

Elemento	H	С	N	0	F	Mg	A1	C1	K	Ca	Cu	Br
Massa atômica (u)	1,00	12,0	14,0	16,0	19,0	24,0	27,0	35,5	39,0	40,0	63,5	80,0
Número atômico	1	6	7	8	9	12	13	17	19	20	29	35

Constantes:

Constante de Faraday: $1 \text{ F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

 $Constante\ Universal\ dos\ Gases=0,082\ atm. L. K^{-1}. mol^{-1}=2,00\ cal. K^{-1}. mol^{-1}=8,314\ J. mol^{-1}. K^{-1}. mol^{-1}=10,00\ cal. K^{-1}. mol^{-1}=$

$$\log 2 = 0.3$$
 $10^{0.4} = 2.5$

Dados:

Potenciais-padrão de redução a 25 °C:

Equação de Nersnt:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q$$

Conversão: $T(K) = t(\circ C) + 273$

1ª Questão (valor 1,0) – Considere a equação de dissociação do composto A, que ocorre a uma determinada temperatura:

$$2A_{(g)} \iff 2B_{(g)} + C_{(g)}$$

Desenvolva a expressão para o cálculo da pressão total dos gases, que se comportam idealmente, em função do grau de dissociação (α) nas condições de equilíbrio.

Resolução:

$$p_A = p$$
 (pressão inicial; gás A)
 $2 A_{(g)} \longleftrightarrow 2 B_{(g)} + 1 C_{(g)}$

$$2p(1-\alpha)$$
 + $2\alpha p$ + $1\alpha p$ (equilibrio; gases B e C em função de p)

 $P_{\text{total}} = 2p(1-\alpha) + 2\alpha p + 1\alpha p = 2p + 1\alpha p$

$$K_{P} = \frac{\left(p_{B}\right)^{2} \times \left(p_{C}\right)^{1}}{\left(p_{A}\right)^{2}} = \frac{\left(2\alpha p\right)^{2} \times \left(1\alpha p\right)^{1}}{\left(2p\left(1-\alpha\right)\right)^{2}} = \frac{\left(2\alpha p\right)^{2} \times \left(1\alpha p\right)^{1}}{4p^{2}\left(1-\alpha\right)^{2}}$$

$$K_{P} = \frac{\alpha^{3}}{(1-\alpha)^{2}} \times p \quad (1)$$

$$P_{total} = 2p + 1\alpha p$$

$$P_{\text{total}} = p(2+\alpha) \Rightarrow p = \frac{P_{\text{total}}}{(2+\alpha)}$$
 (2)

Substituindo (2) em (1), vem:

$$K_{P} = \frac{\alpha^{3}}{\left(1 - \alpha\right)^{2}} \times \underbrace{\frac{P_{total}}{P_{total}}}_{p}$$

$$P_{total} = K_P \times \frac{(2+\alpha) \times (1-\alpha)^2}{\alpha^3}$$

Outro modo de resolução:

$$p \times V = n \times R \times T$$

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{R \times T}$$

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{R \times T}$$

$$2 A_{(g)} \iff 2 B_{(g)} + 1 C_{(g)}$$

$$2\frac{n}{V}$$

(início; tem-se apenas o gás A)

Então,

$$2\frac{p}{pT}$$

$$-\alpha 2\frac{p}{p}$$

$$\alpha 2 \frac{p}{pT} + \alpha \frac{p}{pT}$$

$$2\frac{p}{pT}(1-\alpha)$$

$$2\frac{p}{RT}(1-\alpha) + \alpha 2\frac{p}{RT} + \alpha \frac{p}{RT}$$

(equilíbrio)

$$K_{P} = \frac{\left(p_{B}\right)^{2} \times \left(p_{C}\right)^{1}}{\left(p_{A}\right)^{2}} = \frac{\left(\alpha 2 \frac{p}{RT}\right)^{2} \times \left(\alpha \frac{p}{RT}\right)^{1}}{\left(2 \frac{p}{RT}(1-\alpha)\right)^{2}}$$

$$K_{P} = \frac{p}{RT} \times \frac{\alpha^{3}}{\left(1-\alpha\right)^{2}} \quad (1)$$

$$K_{P} = \frac{p}{RT} \times \frac{\alpha^{3}}{(1-\alpha)^{2}}$$
 (1)

No equilíbrio:

$$P_{total} = p_A + p_B + p_C$$

$$P_{total} = 2\frac{p}{RT}(1-\alpha) + \alpha 2\frac{p}{RT} + \alpha \frac{p}{RT}$$

$$P_{total} = \frac{p}{RT} (2 + \alpha)$$

$$\frac{p}{RT} = \frac{P_{\text{total}}}{(2+\alpha)} (2)$$

Substituindo (2) em (1), vem:

$$K_{P} = \frac{P_{total}}{\left(2 + \alpha\right)} \times \frac{\alpha^{3}}{\left(1 - \alpha\right)^{2}}$$

$$P_{total} = K_P \times \frac{(2+\alpha) \times (1-\alpha)^2}{\alpha^3}$$

2ª Questão (valor 1,0) – Uma pequena célula eletroquímica blindada, formada por eletrodos de alumínio e de níquel, deve operar a temperatura constante de 298 K. Para tanto, recebe uma camisa de refrigeração, isolada do meio externo, contendo 100 g de água.

Supondo que a célula transfere ao exterior, de maneira reversível, uma carga de 1 Faraday, calcule a elevação da temperatura que ocorrerá na água dentro da camisa de refrigeração. Ademais, sabe-se que essa célula apresenta uma variação de potencial na razão de 1.5×10^{-4} V/K. Considere que o calor específico da água de refrigeração é de 4.20 J/g.K.

Resolução:

3ª Questão (valor 1,0) - Mistura-se a água contida em dois recipientes, designados por \mathbf{A} e \mathbf{B} , de forma adiabática. Cada um contém a mesma massa \mathbf{m} de água no estado líquido. Inicialmente, as temperaturas são \mathbf{T} no recipiente \mathbf{A} e \mathbf{T} + $\Delta \mathbf{T}$ no recipiente \mathbf{B} . Após a mistura, a água atinge a temperatura final de equilíbrio térmico.

Mostre que a variação de entropia do processo de mistura é positiva.

Dado:

 $\Delta S = m c_p \, \ell n \frac{T_2}{T_1}$, onde T_2 e T_1 são duas temperaturas em dois estados diferentes do processo e c_p é o calor específico da água, considerado constante.

Resolução:

$$T_{inicial} = T$$

$$T_{\text{equilibrio}} = T_{\text{f}}$$

Calor específico da água = c_p

$$T_{inicial} = T + \Delta T$$

$$T_{\text{equilibrio}} = T_{\text{f}}$$

Calor específico da água = c_p

 $\Rightarrow Q_{\rm B} = m \times c_{\rm P} \times (T_{\rm f} - T - \Delta T)$

 $\Rightarrow Q_A = m \times c_P \times (T_f - T)$

No equilíbrio térmico: $Q_A + Q_B = 0$. Então,

$$m \times c_{_{\mathrm{P}}} \times \left(T_{_{\mathrm{f}}} - T\right) \ + \ m \times c_{_{\mathrm{P}}} \times \left(T_{_{\mathrm{f}}} - T - \Delta T\right) = 0$$

$$m \times c_{\mathrm{p}} \times \underbrace{\left(T_{\mathrm{f}} - T + T_{\mathrm{f}} - T - \Delta T\right)}_{2T_{\mathrm{f}} - 2T - \Delta T} = 0$$

$$2T_{\rm f} - 2T - \Delta T = 0$$

$$T_{\rm f} = \frac{2T + \Delta T}{2} \quad \text{(I)}$$

Substituindo T_f nas equações a seguir, vem:

$$\Delta S_{_{A}} = m \; c_{_{p}} \; \ell n \left(\frac{T_{_{f}}}{T} \right) \Rightarrow \Delta S_{_{A}} = m \; c_{_{p}} \; \ell n \left(\frac{2T + \Delta T}{2T} \right)$$

$$\Delta S_{_{B}} = m \ c_{_{p}} \ \ell n \left(\frac{T_{_{f}}}{T + \Delta T} \right) \Rightarrow \Delta S_{_{B}} = m \ c_{_{p}} \ \ell n \left(\frac{2T + \Delta T}{2T + 2\Delta T} \right)$$

$$\Delta S_{mistura} = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$\Delta S_{\rm mistura} = m \; c_{\rm p} \; \ell n \left(\frac{2T + \Delta T}{2T} \right) \; + \; m \; c_{\rm p} \; \ell n \left(\frac{2T + \Delta T}{2T + 2\Delta T} \right) \label{eq:deltaSmistura}$$

$$\Delta S_{\rm mistura} = m \ c_{\rm p} \ \ell n \Bigg[\Bigg(\frac{2T + \Delta T}{2T} \Bigg) \times \Bigg(\frac{2T + \Delta T}{2T + 2\Delta T} \Bigg) \Bigg]$$

$$\Delta S_{mistura} = m c_{p} \ell n \left(\frac{\left(2T + \Delta T\right)^{2}}{2T\left(2T + 2\Delta T\right)} \right)$$

$$\ell n \left(\frac{\left(2T + \Delta T\right)^2}{2T \left(2T + 2\Delta T\right)} \right) \, > \, 0 \, \Rightarrow \, \frac{\left(2T + \Delta T\right)^2}{2T \left(2T + 2\Delta T\right)} \, > \, 1$$

$$(2T + \Delta T)^2 > 2T(2T + 2\Delta T)$$

$$(2T + \Delta T)^2 - 2T(2T + 2\Delta T) > 0$$

$$4T^2 + 4T\Delta T + \Delta T^2 - 4T^2 - 4T\Delta T > 0$$

$$\Delta T^2 > 0$$

Para qualquer valor de ΔT , ΔT^2 será maior do que zero. Então,

$$\ell n \left(\frac{\left(2T + \Delta T\right)^2}{2T\left(2T + 2\Delta T\right)} \right) > 0$$

$$m c_p \ell n \left(\frac{\left(2T + \Delta T\right)^2}{2T(2T + 2\Delta T)} \right) > 0$$

$$\Delta S_{mistura} > 0$$

4ª Questão (valor 1,0) – Adiciona-se lentamente K_2CrO_4 a uma solução que contém $\left[Ag^+\right]=8\times10^{-4}$ molar e $\left[Pb^{2+}\right]=4,5\times10^{-3}$ molar. Desprezando-se a variação de volume, qual será a concentração do sal que começou a precipitar primeiro, no exato momento em que o segundo sal começar a precipitar?

Dados: $K_{PS}(Ag_2CrO_4) = 1,6 \times 10^{-12} \text{ e } K_{PS}(PbCrO_4) = 1,8 \times 10^{-14}.$

Resolução:

$$[Ag^+] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}; K_2 \text{CrO}_4 \text{ \'e adicionado.}$$

$$1Ag_{2}CrO_{4} \iff 2Ag^{+} + 1CrO_{4}^{2-} \qquad K_{PS} = 1,6 \times 10^{-12}$$

$$K_{PS} < \lceil Ag^+ \rceil^2 \times \lceil CrO_4^{2-} \rceil^1$$
 (precipitação)

$$1,6 \times 10^{-12} < (8 \times 10^{-4})^2 \times \lceil CrO_4^{2-} \rceil$$

$$\left[\text{CrO}_{4}^{2-}\right] > \frac{1,6 \times 10^{-12}}{64 \times 10^{-8}}$$

$$\lceil \text{CrO}_4^{2-} \rceil > 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[Pb^{2+}] = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}; K_2CrO_4 \text{ \'e adicionado.}$$

$$1PbCrO_4 \iff 1Pb^{2+} + 1CrO_4^{2-} \qquad K_{PS} = 1,8 \times 10^{-14}$$

$$K_{PS} < \lceil Pb^{2+} \rceil^1 \times \lceil CrO_4^{2-} \rceil^1$$
 (precipitação)

$$1,8\!\times\!10^{^{-14}}<4,5\!\times\!10^{^{-3}}\!\times\!\left[CrO_{_{4}}^{^{2-}}\right]$$

$$\left[CrO_{4}^{2-}\right] > \frac{1.8 \times 10^{-14}}{4.5 \times 10^{-3}}$$

$$\lceil CrO_4^{2-} \rceil > 4,0 \times 10^{-12} \mod / L$$

Como $4.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L} < 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, conclui – se que PbCrO₄ precipita primeiro.

O segundo sal $\left(Ag_2CrO_4\right)$ começará a precipitar quando $\left[CrO_4^{2^-}\right]$ = 2,5×10⁻⁶ mol/L.

Então, ana logamente para o PbCrO₄, vem:

$$1 \text{PbCrO}_4 \iff 1 \text{Pb}^{2+} + 1 \text{CrO}_4^{2-} \qquad K_{PS} = 1,8 \times 10^{-14}$$

$$K_{PS} = \left\lceil Pb^{2+} \right\rceil^{1} \times \left\lceil CrO_{4}^{2-} \right\rceil^{1}$$
 (precipitação)

$$1,8 \times 10^{-14} = \lceil Pb^{2+} \rceil \times 2,5 \times 10^{-6}$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{1.8 \times 10^{-14}}{2.5 \times 10^{-6}}$$

 $\lceil Pb^{2+} \rceil = 7,2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ (no exato momento em que o segundo sal começa a precipitar).

5ª Questão (valor 1,0) – Coloque os seguintes ácidos em ordem decrescente de acidez: ácido fluoroacético, ácido metanossulfônico, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético e ácido trifluorometanossulfônico.

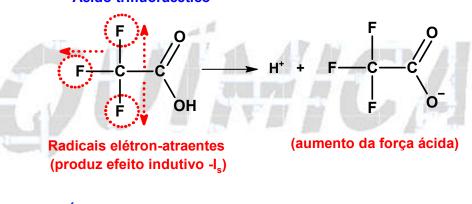
Resolução:

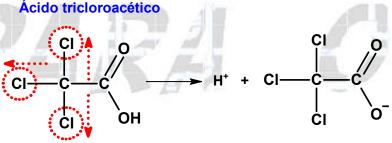
Quanto maior for o efeito indutivo negativo (–I_s), mais positivado ficará o átomo de oxigênio localizado no grupo OH da carboxila ou do grupo sulfônico e, consequentemente, o átomo de hidrogênio "será liberado" com mais facilidade em solução aquosa.

O ácido carboxílico trifluoracético é mais forte do que o ácido carboxílico tricloracético, pois o flúor á mais eletronegativo do que o cloro gerando um efeito indutivo negativo ($-I_s$) maior. Já o ácido carboxílico tricloroacético é mais forte do que o ácido carboxílico fluoracético, pois são

três átomos de cloro, gerando um efeito indutivo negativo (-I_S) maior, contra um átomo de flúor.

Ácido trifluoracético





Radicais elétron-atraentes (produz efeito indutivo -l_s)

(aumento da força ácida)

Ácido fluoroacético

Radical elétron-atraente (produz efeito indutivo -l_s)

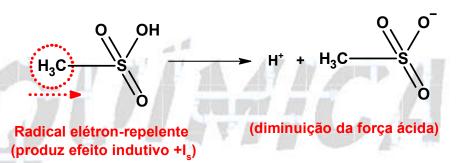
(aumento da força ácida)

O efeito ressonante gerado pelo grupo $-SO_3H$ (sulfônico) é maior, comparativamente, ao efeito ressonante gerado pelo grupo -COOH (carboxila), devido à maior quantidade de átomos de oxigênio ligados ao enxofre.

O ácido sulfônico trifluormetanossulfônico será mais forte do que o ácido sulfônico metanossulfônico, pois a presença dos três átomos de flúor produzirá um efeito indutivo negativo (–I_s) maior na estrutura.

Ácido trifluormetanossulfônico

Ácido metanossulfônico



A ordem decrescente de acidez é dada por : ácido trifluormetanossulfônico > ácido metanossulfônico > ácido trifluoracético > ácido tricloroacético > ácido fluoracético.

6ª Questão (valor 1,0) – Sabe-se que o íon cobre (II) tem tendência a reagir quase que totalmente com a amônia, em meio aquoso, formando o íon $\left[\text{Cu(NH}_3)_4\right]^{2+}$. A constante de equilíbrio dessa reação, denominada **constante de formação (K**_f), permite avaliar a estabilidade desse íon na solução.

Considere uma célula voltaica, a 25 °C, em que uma semicélula é constituída por uma haste de cobre mergulhada em 50,0 mL de solução aquosa 0,20 mol/L de CuSO₄ e a outra por uma haste de ferro mergulhada em 50,0 mL de solução aquosa 0,25 mol/L de FeSO₄. Adicionando-se 50,0 mL de solução aquosa 2,80 mol/L de NH₃ ao compartimento que contém CuSO₄, obtém-se uma *fem* de 0,387 V na célula. Determine a constante de formação do $\left[\text{Cu(NH}_3)_4\right]^{2+}$.

Resolução:

A semicélula é formada por hastes de cobre e ferro.

De acordo com os potenciais-padrão de redução fornecidos no cabeçalho da prova, vem:

A haste de cobre é mergulhada em 50,0 mL de solução aquosa $0,20\,\mathrm{mol/L}$ de $\mathrm{CuSO_4}$ e a haste de ferro é mergulhada em 50,0 mL de solução aquosa $0,25\,\mathrm{mol/L}$ de $\mathrm{FeSO_4}$. Adicionando-se

50,0 mL de solução aquosa 2,80 mol/L de NH₃ ao compartimento que contém CuSO₄, obtém-se uma fem de 0,387 V na célula.

A partir destas informações e utilizando a equação de Nernst, pode-se calcular a concentração dos íons Cu²⁺.

$$[FeSO_4] = 0.25 \text{ mol.} L^{-1} \Rightarrow [Fe^{2+}] = 0.25 \text{ mol.} L^{-1}$$

(compartimento sem adição de outra solução)

$$E = E^{o} - \frac{0.059}{n} \log Q$$
 (equação de Nernst)

n = 2 mols (número de mols de elétrons transferidos)

Q: relação entre as concentrações dos cátions

$$E^{o} = +0.80 \text{ V}$$

$$E = +0.387 \text{ V}$$

$$Cu^{2+}$$
 + Fe \xrightarrow{Global} Cu + Fe²⁺

$$0,387 \text{ V} = +0,80 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{0,25 \text{ mol.L}^{-1}}{\left[\text{Cu}^{2+} \right]} \right)$$
$$(-0,413 \text{ V}) \times \frac{2}{0,059} = -\log \left(\frac{0,25 \text{ mol.L}^{-1}}{\left[\text{Cu}^{2+} \right]} \right)$$

$$(-0.413 \text{ V}) \times \frac{2}{0.059} = -\log \left(\frac{0.25 \text{ mol.L}^{-1}}{\left[\text{Cu}^{2+} \right]} \right)$$

$$\log\left(\frac{0.25 \text{ mol.L}^{-1}}{\left\lceil \text{Cu}^{2+} \right\rceil}\right) = 14$$

$$\log \left(\frac{2.5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}{\left[\text{Cu}^{2+} \right]} \right) = 14 \implies 10^{14} = \frac{2.5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}{\left[\text{Cu}^{2+} \right]}$$

$$\left\lceil Cu^{2+} \right\rceil = 2,5 \times 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (equilibrio)}$$

$$[NH_3] = 2,80 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$V = 50 \text{ mL} = 0.05 \text{ L}$$

$$[NH_3] = \frac{n_{NH_3}}{V} \implies n_{NH_3} = [NH_3] \times V$$

$$n_{NH_3} = 2,80 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,05 \text{ L} = 0,14 \text{ mol}$$

$$V_{total} = 50 \text{ mL} + 50 \text{ mL} = 100 \text{ mL} = 0.1 \text{ L}$$

$$[NH_3]' = \frac{0.14 \text{ mol}}{0.1 \text{ L}} = 1.4 \text{ mol.L}^{-1}$$
 (inicial)

$$[CuSO_4] = [Cu^{2+}] = 0.20 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$V_{\text{(solução de CuSO_4)}} = 50 \text{ mL} = 0.05 \text{ L}$$

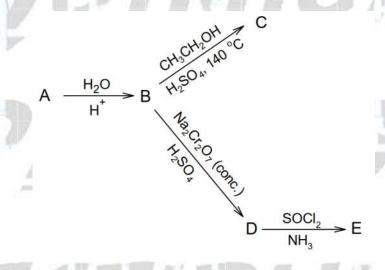
$$\boldsymbol{n}_{Cu^{2^+}} = \left[Cu^{2^+} \right] \times \boldsymbol{V}_{\text{(solução de CuSO_4)}}$$

$$n_{C_{0},2+} = 0,20 \text{ mol.} L^{-1} \times 0,05 L = 0,01 \text{ mol}$$

$$\left[Cu^{2^{+}}\right]' = \frac{n_{Cu^{2^{+}}}}{V_{total}} \implies \left[Cu^{2^{+}}\right]' = \frac{0.01 \ mol}{0.1} = 0.1 \ mol.L^{-1} \quad \text{(inicial)}$$

Deve-se, então, analisar o equilíbrio de formação.

7ª Questão (valor 1,0) - Sabendo que a molécula A é um hidrocarboneto com massa molar 28 g/mol, determine as estruturas dos compostos A a E no esquema de reações abaixo:



Resolução:

A molécula A é descrita no esquema reacional fornecido como um hidrocarboneto que sofre hidratação. Para que isto ocorra a molécula tem que apresentar insaturação, ou seja, existem duas possibilidades: C = C ou $C \equiv C$. Então para a massa molar de 28 g/mol, vem:

$$\begin{split} &C=12;\ H=1\\ &C_nH_{2n}=28\ \ (alceno)\\ &n\times 12+2n\times 1=28\\ &14n=28\\ &n=2\ \Rightarrow\ C_2H_4\ \ (eteno;\ H_2C=CH_2)\\ &C_nH_{(2n-2)}=28\ \ (alcino)\\ &n\times 12+(2n-2)\times 1=28\\ &14n-2=28\\ &14n=30\\ &n=\frac{26}{14}=2,143\ \ (n\~{a}o\ conv\'{e}m) \end{split}$$

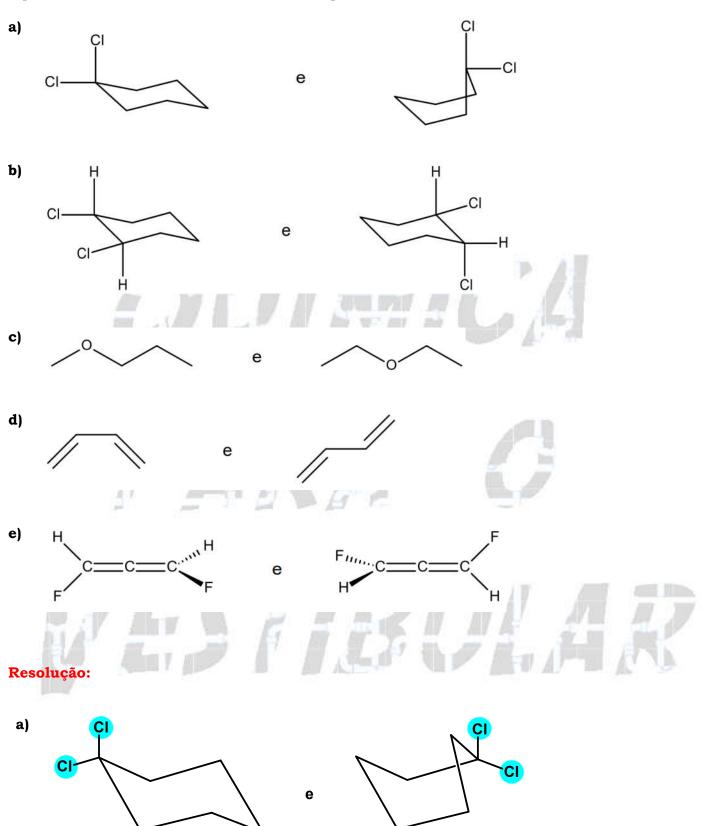
(Cloreto de etanoila)

Ou seja,

D (Ácido etanoico)

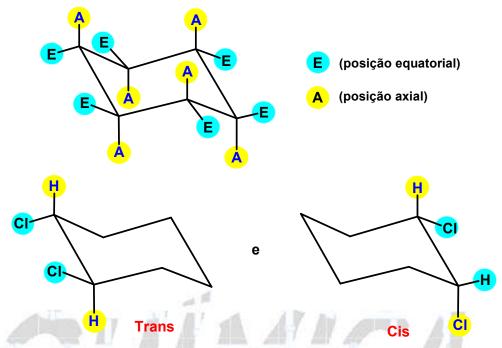
E (Etanamida)

8ª Questão (valor 1,0) – Estabeleça a relação entre as estruturas de cada par abaixo, identificando-as como enantiômeros, diastereoisômeros, isômeros constitucionais ou representações diferentes de um mesmo composto.



Trata-se da representação do mesmo composto (1,1-diclorocicloexano) na forma de cadeira e barco, ou seja, tem-se conformação.

b)



Trata-se da representação de isômeros trans e cis do 1,2-diclorocicloexano, ou seja, tem-se diasteroisômeros.

c)

Trata-se de metâmeros (isômeros constitucionais; metameria).

d)

Trata-se da representação do mesmo composto (but -1,3 – dieno) com rotação da ligação sigma (σ).

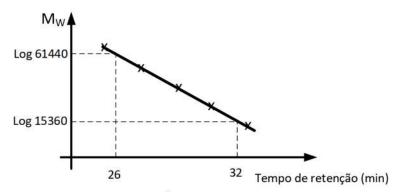
e)

$$\mathbf{R}_{1}$$
 $\mathbf{C} = \mathbf{C}$
 \mathbf{R}_{3}
 $\mathbf{R}_{1} \neq \mathbf{R}_{2}$
 $\mathbf{R}_{3} \neq \mathbf{R}_{4}$
Apresenta isomeria óptica

Trata-se de um caso especial de isomeria óptica (compostos alênicos) no qual a molécula não apresenta plano de simetria.

9ª Questão (valor 1,0) - A massa molar de um polímero pode ser determinada por meio do tempo de retenção em coluna cromatográfica (cromatografia líquida), tendo por base uma curva de calibração, massa molar *versus* tempo de retenção, obtida por padrões de massa molar conhecida.

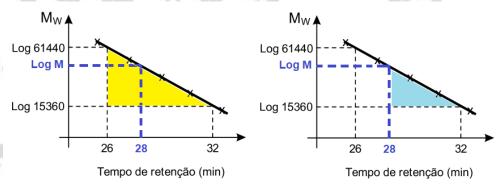
Considere a curva de calibração linear obtida com padrões de poli(metacrilato de metila) de massa molar (M_w) variável entre 15360 g/mol e 61440 g/mol, a seguir.



Considere agora um polímero obtido por meio da reação estequiométrica de esterificação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol. Se esse polímero apresenta um tempo de retenção de 28 minutos, determine a massa de água, em quilogramas, que deve ser retirada do meio reacional, de forma que o equilíbrio da reação de esterificação seja deslocado completamente para o lado dos produtos.

Resolução:

A partir da curva de calibração linear obtida com padrões de poli(metacrilato de metila) de massa molar (M_w) pode-se determinar a massa molar deste polímero analisando-se a semelhança entre os triângulos retângulos formados na figura.



 $61440 = 4 \times 15360$; Log 2 = 0.3 (dado)

Por semelhança, vem:

$$\frac{\text{Log}\,61440 - \text{Log}\,15360}{\text{Log}\,M - \text{Log}\,15360} = \frac{32 - 26}{32 - 28} = \frac{3}{2}$$

$$\frac{\text{Log}\left(\frac{61440}{15360}\right)}{\text{Log}\left(\frac{M}{15360}\right)} = \frac{3}{2} \implies \frac{2 \times \log 2 = 2 \times 0, 3 = 0, 6}{2 \times \log 4} = \frac{3}{2}$$

$$Log\left(\frac{M}{15360}\right) = \frac{2 \times 0.6}{3} = 0.4$$

$$\frac{M}{15360} = 10^{0.4}$$

$$10^{0,4} = 2,5$$
 (dado)

$$\frac{M}{15360}=2,5$$

 $M = (2,5 \times 15360) g / mol = 38400 g / mol$

De acordo com a curva de calibração, após 28 minutos tem-se 38400 g de poli(metacrilato de metila), supondo que a inclinação da curva deste polímero seja muito próxima à inclinação da curva obtida para o PET, a massa molar utilizada pode ser a mesma.

Reação estequiométrica de esterificação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol produzindo PET (deslocada completamente para a direita):

O CH-CH O

n C-C C-C + n H₂C-CH₂
$$\Longrightarrow$$
 2nH₂O + CH-CH O

CH-CH O CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

CH-CH O

PET

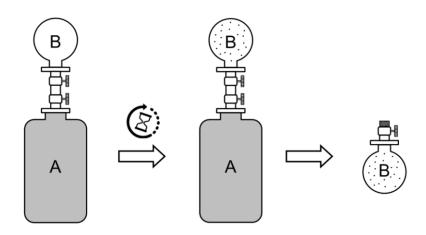
$$\begin{split} &\left(C_{10}H_8O_4\right)_n = \left(10\times12 + 8\times1 + 4\times16\right)\times n \\ &M_{PET} = 192\,n \\ &38400 \text{ g.mol}^{-1} = n\times192 \text{ g.mol}^{-1} \\ &n = \frac{38400 \text{ g.mol}^{-1}}{192 \text{ g.mol}^{-1}} = 200 \text{ mol} \\ &n_{\acute{a}gua} = 2n \text{ mol} = 2\times200 \text{ mol} = 400 \text{ mol} \\ &m_{\acute{a}gua} = 400\times18 \text{ g} = 7200 \text{ g} \\ &m_{\acute{a}gua} = 7,2 \text{ kg} \end{split}$$

10ª Questão (valor 1,0) – Um recipiente **A**, dotado de uma válvula na parte superior, está totalmente preenchido por uma solução de **n** mols de CO₂ em 1800 g de água. O recipiente **A** foi, então, conectado ao recipiente **B** previamente evacuado, fechado por válvula e com volume de 1,64 L. Em um dado momento, as válvulas foram abertas deixando o sistema nesta condição durante tempo suficiente para atingir o equilíbrio. Após o equilíbrio, as válvulas foram fechadas e os recipientes foram desconectados.

Sabendo-se que:

- todo o processo ocorreu à temperatura constante de 300 K;
- a constante de Henry para a solubilidade do CO_2 na água, K_H , expressa em fração molar vale $1/30 \text{ atm}^{-1}$;
- a variação de volume da fase líquida pode ser desprezada;
- o gás tem comportamento ideal.

Calcule o número de mols de CO_2 que migraram para o recipiente **B** em função de n.

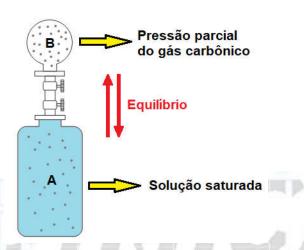


Resolução:

O gás carbônico (CO₂) se dissolve na água conforme o equilíbrio:

Soluto(g) + Solvente(
$$\ell$$
) \iff Solução(ℓ).

Um aumento de pressão favorece o deslocamento para a direita e consequente formação da solução.



A solubilidade do gás carbônico (CO₂) dissolvido em água é proporcional à pressão parcial do gás carbônico (B) acima da água, ou seja, a Lei de Henry é obedecida.

A lei de Henry á aplicada quando o gás não interage fortemente com o solvente e a pressão parcial e a concentração do soluto são baixas, ou seja, quando o gás e a solução são ideais.

Cálculo de n_{água}:

$$M_{\text{água }(H_2O)} = (2 \times 1 + 1 \times 16) \text{ g.mol}^{-1} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m_{\text{água}} = 1.800 \text{ g}$$

$$n_{\text{água}} = \frac{m_{\text{água}}}{M_{\text{água}}} = \frac{1.800 \text{ g}}{18 \text{ g.mol}^{-1}} = 100 \text{ mol} \Rightarrow n_{\text{água}} = 100 \text{ mol}$$

Cálculo da pressão parcial (p):

$$V_{\rm B} = 1,64 \, \rm L$$

$$R = 0.082 \text{ atm.L.mol.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

 n_B = número de mols de CO_2 que "migraram" para o recipiente B

$$p \times V_B = n_B \times R \times T \implies p = n_B \times \frac{R \times T}{V_B}$$

$$p = n_B \times \frac{0,082 \text{ atm.L.mol.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{1,64 \text{ L}}$$

$$p = 15 n_B$$
 atm

n : número de mols de ${\rm CO}_2$ dissolvido em água antes das válvulas serem abertas

n_{CO2}: número de mols dissolvido em água no equilíbrio

$$n_{CO_2} = n - n_B$$

$$n_{total} = n_{CO_2} + n_{H_2O}$$

Como n_{CO2} é um valor muito pequeno:

$$n_{total} = n_{eq} + n_{H_2O}$$

$$n_{total} \approx n_{H_2O}$$

$$X_{CO_2} = \frac{n - n_B}{n_{total}}$$

$$X_{\rm CO_2} = \frac{n - n_{\rm B}}{n_{\rm H_2O}}$$

Pela lei de Henry, vem:

$$X_{CO_2} = K_H \times p$$

$$\frac{n-n_B}{n_{H_2O}} = K_H \times p \ (I)$$

Substituindo os valores de n_{agua} (100 mol), K_H ($\frac{1}{30}$ atm $^{-1}$) e p (15 n_B atm) em (I), vem:

$$\frac{n - n_B}{n_{H_2O}} = K_H \times p$$

$$\frac{\left(n-n_{B}\right)\,mol}{100\,\,mol} = \frac{1}{30}\,\,atm^{-1} \times 15\,n_{B}\,\,atm$$

$$n - n_B = \frac{100 \times 15}{30} \times n_B$$

$$n - n_B = 50 n_B$$

$$51n_B = n$$

$$n_{\rm B} = \frac{\rm n}{51} \Rightarrow n_{\rm B} \approx 0.02 \, \rm n$$

