

QUESTÕES OBJETIVAS

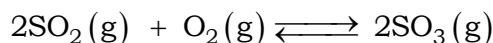
COMISSÃO DE EXAME INTELECTUAL

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 23 (vinte e três) contêm 40 (quarenta) questões objetivas, cada uma com valor igual a 0,25 (zero vírgula vinte e cinco), e 0 (zero) página destinada 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 azul ou preta**, 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.

Questão 31 – Valor: 0,25

Considere a seguinte reação em equilíbrio:



Dados:

- $R = 8,3 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$;
- $\ln 1,6 = 0,47$; e
- $\ln 10 = 2,3$.
- $R = 8,3 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$;
- $\ln 1,6 = 0,47$; e
- $\ln 10 = 2,3$.

Sabe-se que a constante de equilíbrio dessa reação é $4,0 \cdot 10^{24}$, a 27°C e $2,5 \cdot 10^{10}$, a 227°C . Qual a variação de entalpia padrão da reação, em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, considerando que ela seja constante nessa faixa de temperatura?

- (A) $-8,3$
- (B) $8,3$
- (C) $-74,1$
- (D) $-203,0$
- (E) 0

Resolução: alternativa D

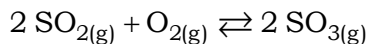
A partir da equação de Clausius-Clapeyron, vem:

$$\ln \frac{(K_p)_1}{(K_p)_2} = \frac{-\Delta H}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\ln \frac{(K_c)_1 (RT)^{\Delta n}}{(K_c)_2 (RT)^{\Delta n}} = \frac{-\Delta H}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \ln \frac{(K_c)_1}{(K_c)_2} = \frac{-\Delta H}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta H = - \frac{\left(\ln \frac{(K_c)_1}{(K_c)_2} \times R \right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$



$$(K_c)_1 = 4,0 \times 10^{24} \quad (27^\circ \text{C})$$

$$(K_c)_2 = 2,5 \times 10^{10} \quad (227^\circ \text{C})$$

$$T_1 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$T_2 = 227 + 273 = 500 \text{ K}$$

$$R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; \ell \ln 1,6 = 0,47; \ell \ln 10 = 2,3$$

$$\Delta H = - \frac{\left(\ln \frac{4,0 \times 10^{24}}{2,5 \times 10^{10}} \times 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \right)}{\left(\frac{1}{300 \text{ K}} - \frac{1}{500 \text{ K}} \right)}$$

$$\Delta H = - \frac{\ln(1,6 \times 10^{14}) \times 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{\left(\frac{500 - 300}{300 \times 500} \text{ K}^{-1} \right)} \Rightarrow \Delta H = - \frac{(\ell \ln 1,6 + 14 \ell \ln 10) \times 8,3}{\left(\frac{2}{1500} \right)} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = - \frac{(0,47 + 14 \times 2,3) \times 8,3}{\left(\frac{2}{1500} \right)} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -203370,75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -203,37075 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

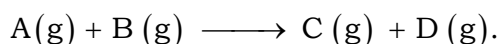
$$\Delta H \approx -203,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Questão 32 – Valor: 0,25

Uma reação entre dois líquidos A e B produz dois compostos gasosos C e D, de acordo com a estequiometria $A + B \longrightarrow C + D$. Se conduzida à pressão e temperatura constantes, pode-se afirmar que:

- (A) a reação será sempre espontânea, se for endotérmica.
- (B) a reação será sempre espontânea, se for exotérmica.
- (C) a reação será sempre espontânea, independentemente de ser exotérmica ou endotérmica.
- (D) a reação nunca será espontânea, independentemente de ser exotérmica ou endotérmica.
- (E) não há como prever a espontaneidade da reação, mesmo que informações adicionais sobre o calor de reação estejam disponíveis.

Resolução: alternativa B



(ℓ) \rightarrow (g): ocorre aumento de desordem, ou seja, aumento de entropia ($\Delta S > 0$).

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

A reação será espontânea se a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) for menor do que zero. A reação não será espontânea e se a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) for maior do que zero.

$\Delta H > 0$ (reação endotérmica) e $\Delta S > 0$:

$$\Delta G = \underbrace{\Delta H}_{>0} - T \times \underbrace{\Delta S}_{>0} \Rightarrow \Delta G \text{ depende de } T$$

$\Delta H < 0$ (reação exotérmica) e $\Delta S > 0$:

$$\Delta G = \underbrace{\Delta H}_{<0} - T \times \underbrace{\Delta S}_{>0} \Rightarrow \Delta G < 0 \text{ (reação espontânea)}$$

Conclusão: a reação será sempre espontânea, se for exotérmica.

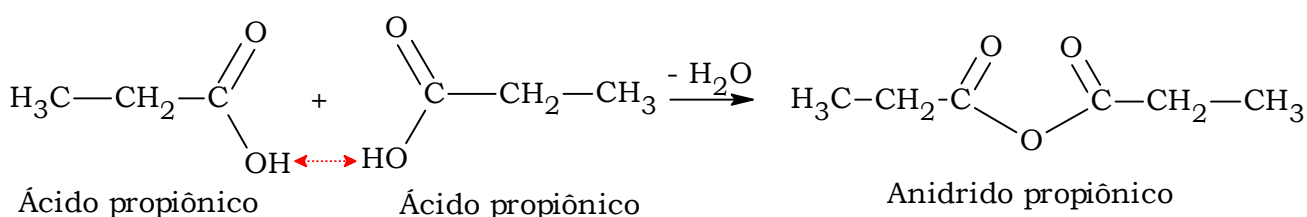
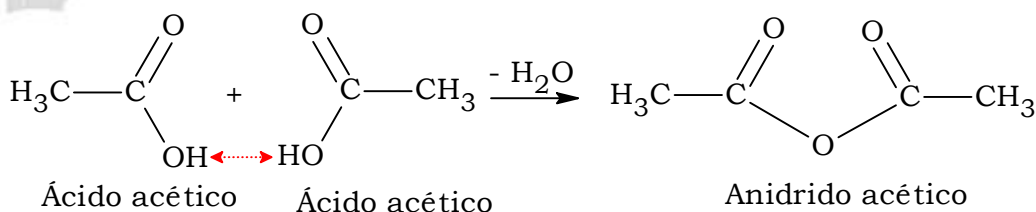
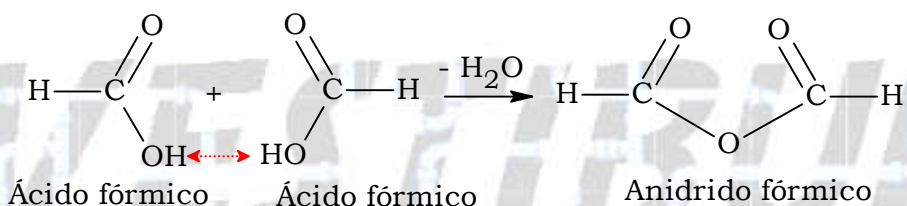
Questão 33 – Valor: 0,25

Na desidratação a alta temperatura de uma mistura reacional composta pelos ácidos fórmico, acético e propiônico, qual a quantidade máxima de diferentes anidridos que poderá ser obtidos?

- (A) 3
- (B) 6
- (C) 8
- (D) 9
- (E) 27

Resolução: alternativa B

Quantidade máxima de diferentes anidridos que poderá ser obtida: 6.



II. As retas 1, 2 e 3 representam a substância nos estados sólido, líquido e gasoso, respectivamente.

III. A temperatura T_a indica o ponto de fusão da substância nas condições em que o gráfico foi obtido.

IV. Em temperaturas mais altas do que T_b , a fase 1 da substância é a mais estável.

Assinale as alternativas que são verdadeiras.

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

Resolução: alternativa E

[I] Verdadeira. As três retas são decrescentes (apresentam inclinação negativa), pois a expressão $G_m = H_m - TS_m$ é representada por uma reta com inclinação definida pelo termo $(-S_m)$.

$$\frac{y}{G_m} = \frac{a}{-S_m} \frac{x}{T} + \frac{b}{H_m} \Rightarrow y = -ax + b \text{ (reta)}$$

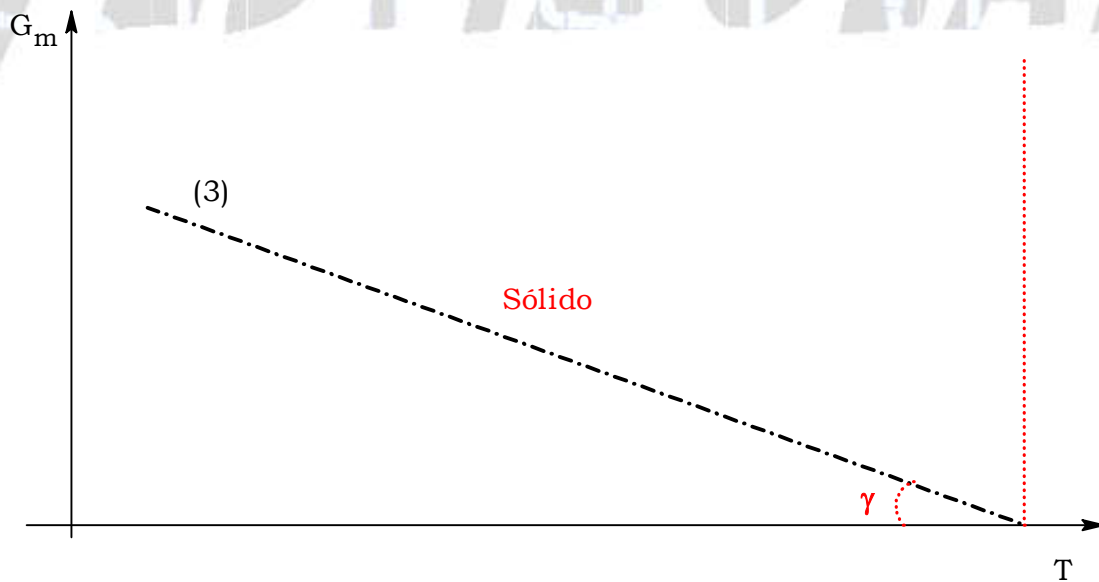
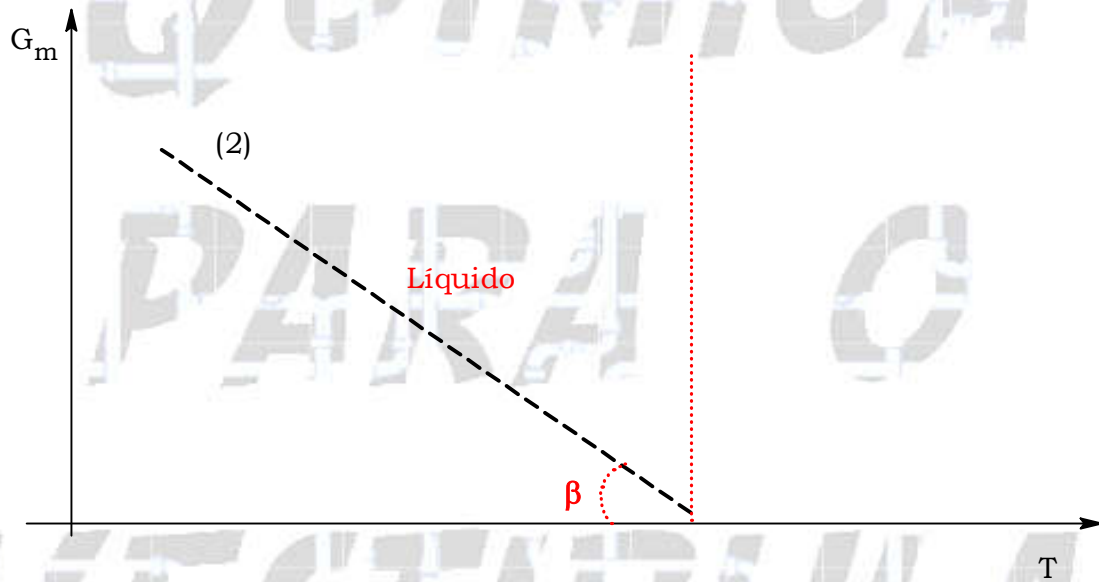
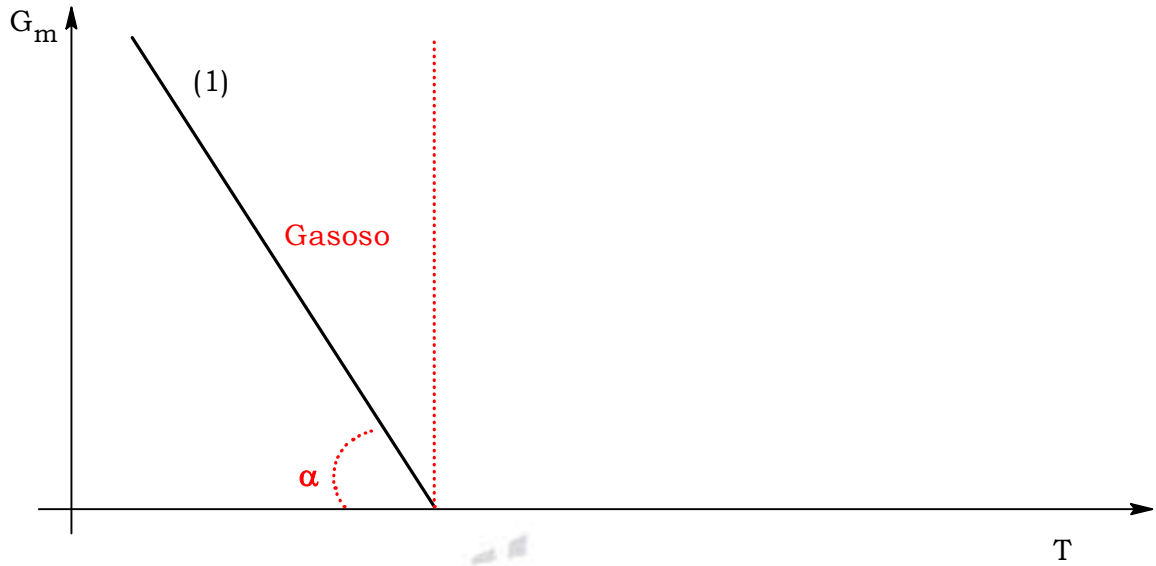
S_m : coeficiente angular.

$-S_m$: coeficiente angular negativo.

[II] Falsa. Quanto mais negativo for o valor de $-S_m$ (reta decrescente) mais próximo de 90° estará o ângulo de inclinação da reta em relação ao eixo x e maior será a “desordem”.

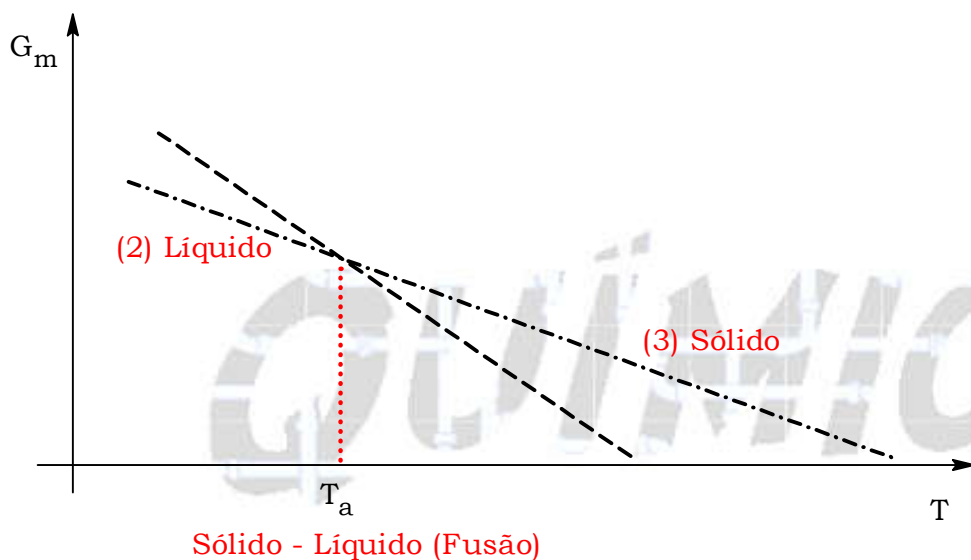
“Desordem” (1) > “Desordem” (2) > “Desordem” (3)

“Desordem – Gasoso” (1) > “Desordem – Líquido” (2) > “Desordem – Sólido” (3)

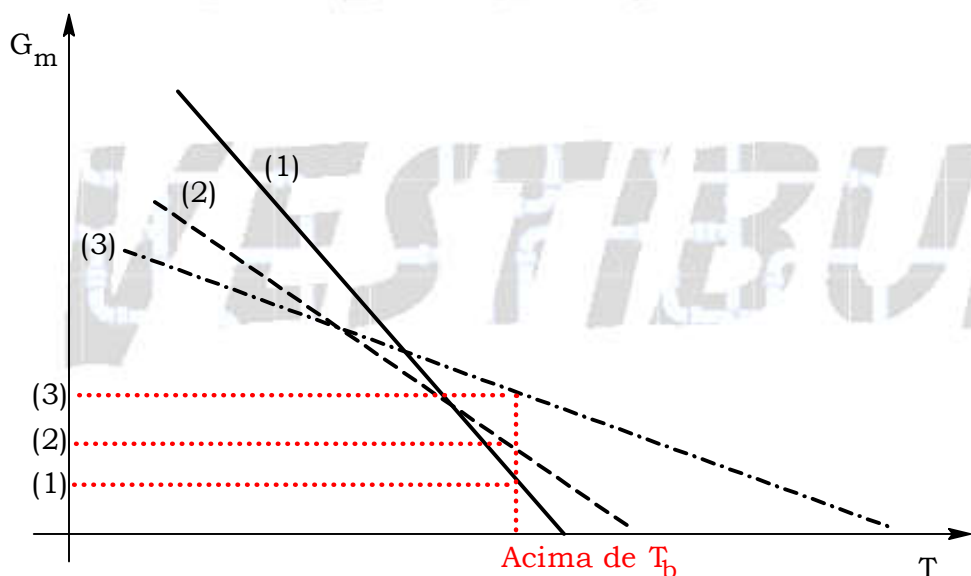


Ou seja, as retas 1, 2 e 3 representam a substância nos estados gasoso, líquido e sólido respectivamente.

[III] Verdadeira. Na intersecção entre as retas (2) e (3) há equilíbrio entre as fases líquida e sólida, ou seja, T_a indica o ponto de fusão da substância pura nas condições em que o gráfico foi obtido.



[IV] Verdadeira. Quanto menor o valor de G_m mais estável será a substância pura. Em temperaturas mais altas do que T_b : $G_m(1) < G_m(2) < G_m(3)$.



Conclusão: a fase 1 é a mais estável acima de T_b .

Questão 35 – Valor: 0,25

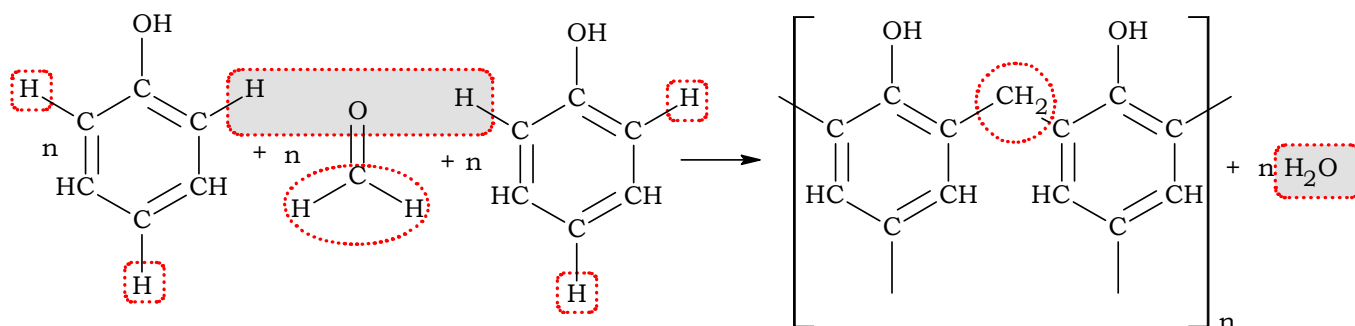
Assinale a afirmativa correta sobre as propriedades e características dos polímeros.

- (A) A dureza é uma propriedade física relacionada com a resistência à penetração ou ao risco e a cristalinidade com a ordem estrutural. Então, pode-se afirmar que polímeros semicristalinos possuem menor dureza que os amorfos.
- (B) A baquelite (polifenol) é formada pela reação de adição dos monômeros, fenol e formaldeído, com a eliminação de água, sendo classificada como um polímero termofixo quanto à fusibilidade.
- (C) Os policarbonatos são usados em peças para atribuir transparência e resistência mecânica, devido a sua alta cristalinidade. Esses polímeros, que são semelhantes aos vidros, são classificados como termoplásticos quanto ao seu comportamento mecânico e podem ser moldados.
- (D) Os agentes plastificantes atuam entre as cadeias poliméricas, afastando-as umas das outras, o que reduz as forças de atração intermoleculares e, conseqüentemente, diminui a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero.
- (E) O Kevlar é uma fibra sintética polimérica presente em coletes balísticos, pois é muito resistente ao impacto mecânico. Sua alta resistência mecânica decorre das reticulações com ligações hidrogênio presentes na sua cadeia polimérica, fornecendo uma baixa resistência à tração.

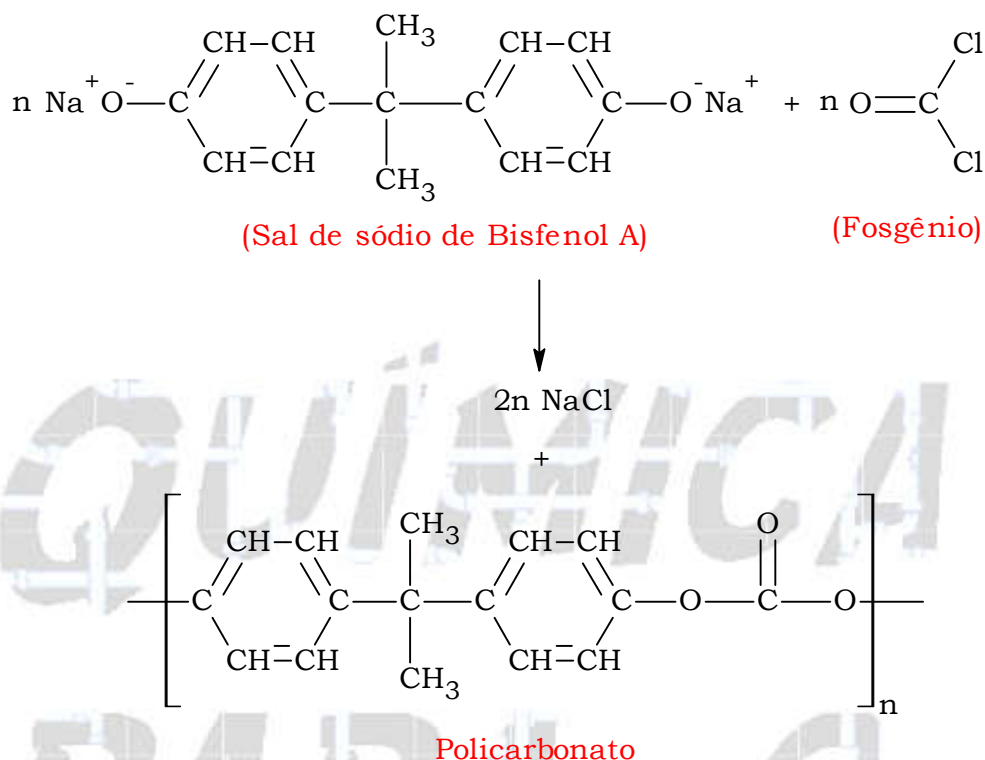
Resolução: alternativa D

[A] Incorreta. Com relação à estrutura macromolecular, os polímeros podem existir no estado amorfo, com um arranjo desordenado das macromoléculas, ou no estado cristalino, com um arranjo ordenado tridimensionalmente. Um arranjo semicristalino é intermediário aos anteriores. Quanto maior a ordem do arranjo, maior a dureza. Portanto, pode-se afirmar que polímeros semicristalinos (mais organizados) possuem maior dureza que os amorfos (menos organizados).

[B] Incorreta. A baquelite é formada pela reação de condensação dos monômeros, fenol e formaldeído, com a eliminação de água. Por aquecimento ou outra forma de tratamento, assume uma estrutura tridimensional reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúvel e infusível, ou seja, a baquelite é classificada como um polímero termorrígido (thermoset) ou termofixo.

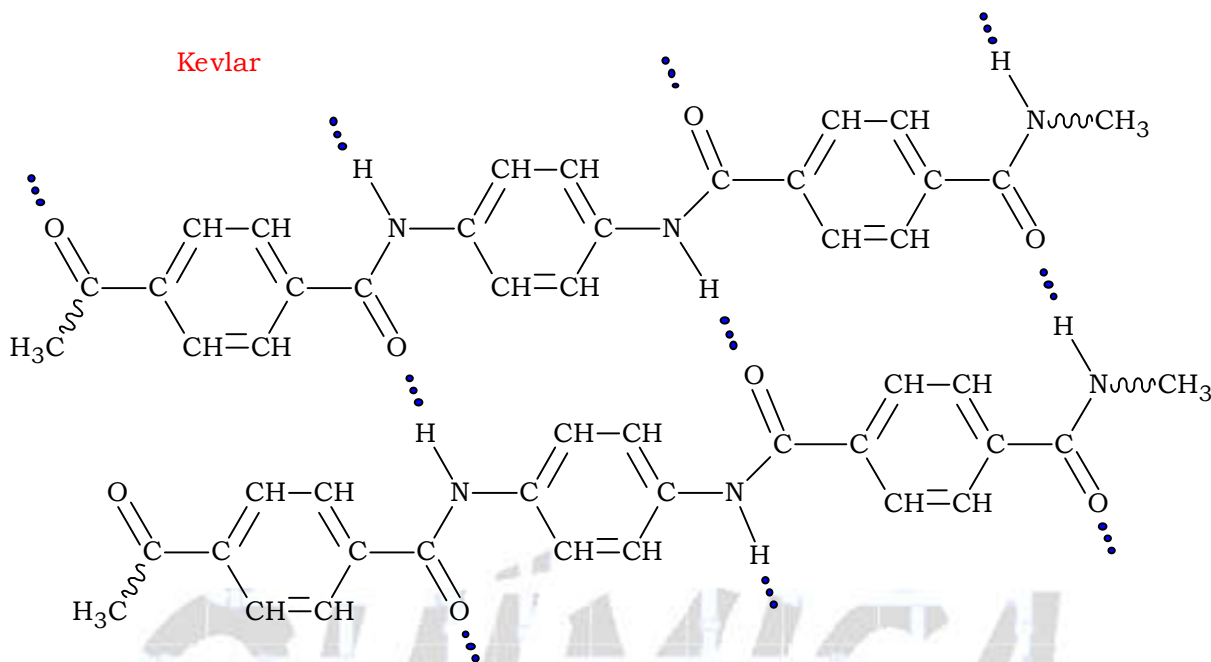


[C] Incorreta. O policarbonato é um polímero termoplástico (moldável) que apresenta baixa combustibilidade, amorfo, transparente, resistente e bom isolante elétrico. Além disso, apresenta boa dureza e resistência química.



[D] Correta. Agentes plastificantes primários são aqueles que contêm grupos polares que neutralizam campos de forças de grupos polares do polímero, reduzindo as forças de van der Waals entre as cadeias adjacentes. Já os plastificantes secundários são materiais inertes e compatíveis com os polímeros, que não possuem grupos polares. Esses plastificantes atuam como "espaçadores mecânicos", que separam as cadeias poliméricas, reduzindo as forças de van der Waals existentes. Conseqüentemente, a temperatura de transição vítrea (T_v ou T_g ; aquela na qual o material está solidificando) diminui. Em temperaturas mais baixas que T_g , o material será "frágil como vidro" e em temperaturas mais altas ele tenderá a fluir como um líquido muito viscoso.

[E] Incorreta. O Kevlar é uma fibra sintética polimérica presente em coletes balísticos, pois é muito resistente ao impacto mecânico. Sua alta resistência mecânica decorre das reticulações com ligações hidrogênio presentes na sua cadeia polimérica (ligações entre as cadeias), fornecendo uma elevada resistência à tração.



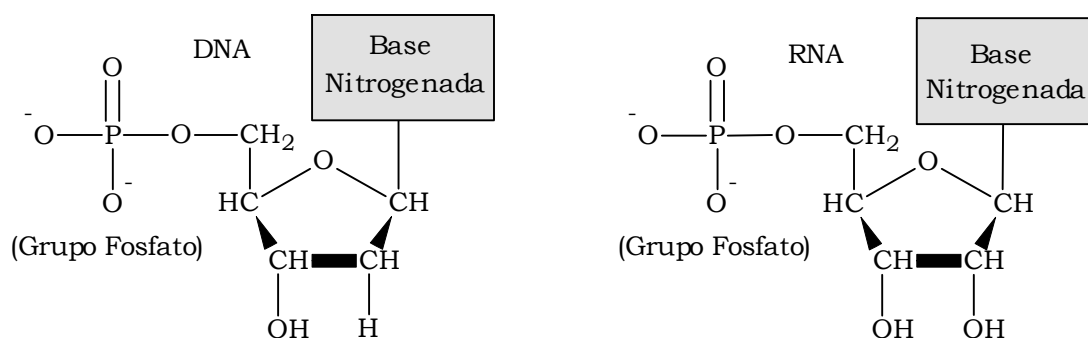
Questão 36 – Valor: 0,25

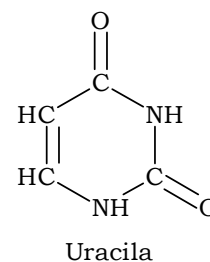
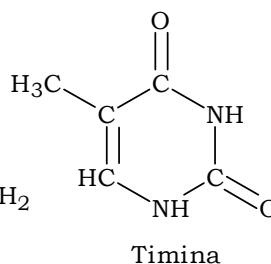
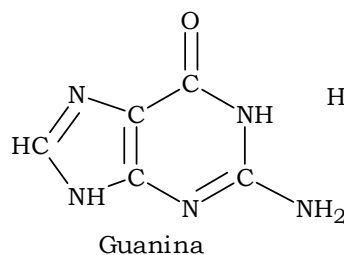
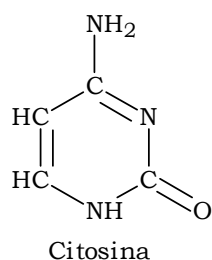
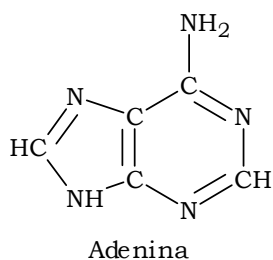
É correto afirmar que:

- (A) o DNA é constituído por diferentes combinações dos aminoácidos citosina, guanina, adenina e timina, enquanto o RNA é constituído pelos aminoácidos citosina, guanina, adenina e uracila.
- (B) as proteínas são componentes importantes na dieta de praticamente todos os animais, uma vez que constituem a principal reserva de energia para os organismos.
- (C) a glicose e a frutose são exemplos de monossacarídeos, enquanto o amido e a celulose são exemplos de polissacarídeos.
- (D) as vitaminas são proteínas essenciais ao correto funcionamento do organismo dos seres humanos, geralmente atuando como coenzimas em reações bioquímicas.
- (E) os lipídios são compostos de origem biológica que se dissolvem em solventes polares.

Resolução: alternativa C

[A] Incorreto. O DNA tem em sua estrutura diferentes combinações dos nucleotídeos formados pelas bases nitrogenadas citosina, guanina, adenina e timina, enquanto o RNA é constituído pelas bases nitrogenadas citosina, guanina, adenina e uracila.





[B] Incorreto. Os lipídios são componentes importantes na dieta de praticamente todos os animais, uma vez que contém triglicerídeos que são as principais biomoléculas de reserva de energia.

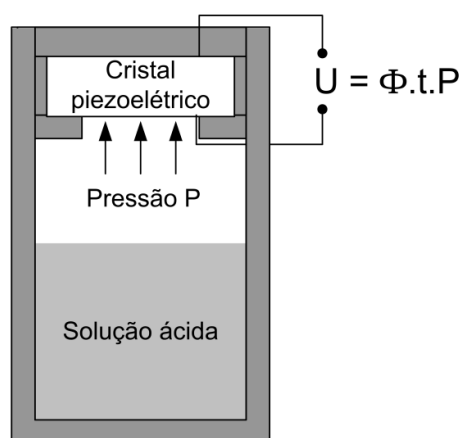
[C] Correto. A glicose e a frutose são exemplos de monossacarídeos, enquanto o amido e a celulose são exemplos de polissacarídeos (polímeros naturais).

[D] Incorreto. As vitaminas são compostos orgânicos e apresentam variados grupos funcionais e regulam importantes funções fisiológicas do organismo.

[E] Incorreto. Os lipídios são compostos de origem biológica (predominantemente apolares) que se dissolvem em solventes predominantemente apolares.

Questão 37 – Valor: 0,25

Bicarbonato de sódio reage estequiometricamente, em processo isotérmico a 300 K, com 50 mL de uma solução aquosa de um ácido monoprótico forte, em um recipiente rígido e fechado que, quando vazio, apresenta um volume útil de 74,9 mL, conforme o esboço abaixo:

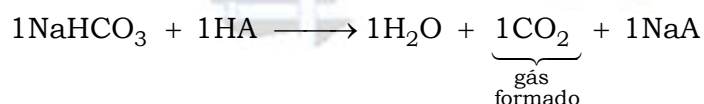


O cristal piezoelétrico tem espessura (t) de 2 mm e suscetibilidade voltaica (Φ) de $0,050 \text{ V} \cdot (\text{m} \cdot \text{Pa})^{-1}$ e, quando a reação atinge o equilíbrio, fornece um potencial elétrico (U) de 1,0 V. Considere a solubilidade molar de gases na água desprezível e a constante universal dos gases $R = 8,3 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

Se o volume reacional é constante e igual ao volume da solução ácida inicial, a concentração molar inicial da solução do ácido monoprótico, em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, é:

- (A) 6
- (B) 2
- (C) 0,6
- (D) 0,002
- (E) 0,006

Resolução: alternativa D



$$V_{\text{CO}_2} = V_{\text{útil}} - V_{\text{solução}}$$

$$V_{\text{CO}_2} = 74,9 \text{ mL} - 50,0 \text{ mL} = 24,9 \text{ mL}$$

$$1 \text{ mL} = 10^{-6} \text{ m}^3 \Rightarrow V_{\text{CO}_2} = 24,9 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

Cálculo da pressão (P_{CO_2}) utilizando a equação fornecida na figura do texto:

$$t = 2 \text{ mm} = 2 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$\phi = 0,050 \text{ V} \cdot (\text{m} \cdot \text{Pa})^{-1}$$

$$U = 1,0 \text{ V}$$

$$U = \phi \times t \times P_{\text{CO}_2}$$

$$1,0 \text{ V} = 0,050 \text{ V} \cdot (\text{m} \cdot \text{Pa})^{-1} \times 2 \times 10^{-3} \text{ m} \times P_{\text{CO}_2}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1,0 \text{ V}}{0,050 \text{ V} \cdot (\text{m} \cdot \text{Pa})^{-1} \times 2 \times 10^{-3} \text{ m}} = 10^4 \text{ Pa}$$

Utilizando a equação de Clapeyron, teremos:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \times \text{m}^{-2} \Rightarrow 1 \text{ N} = 1 \text{ Pa} \times \text{m}^2$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \times \text{m} = 1 \text{ Pa} \times \text{m}^3$$

$$R = 8,3 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \Rightarrow R = 8,3 \text{ Pa} \times \text{m}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

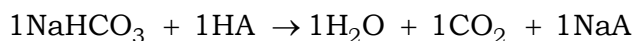
$$T = 300 \text{ K}$$

$$P_{\text{CO}_2} \times V_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} \times R \times T$$

$$10^4 \text{ Pa} \times 24,9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = n_{\text{CO}_2} \times 8,3 \text{ Pa} \times \text{m}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \times 300 \text{ K}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{10^4 \text{ Pa} \times 24,9 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{8,3 \text{ Pa} \times \text{m}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \times 300 \text{ K}} = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$V_{\text{HA (solução)}} = 50 \text{ mL} = 50 \times 10^{-3} \text{ L}$$



$$1 \text{ mol} \text{ ————— } 1 \text{ mol}$$

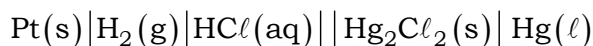
$$10^{-4} \text{ mol} \text{ ————— } 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[\text{HA}] = \frac{n_{\text{HA}}}{V_{\text{HA (solução)}}} = \frac{10^{-4} \text{ mol}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}}$$

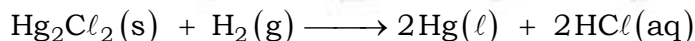
$$[\text{HA}] = 0,002 \text{ mol/L}$$

Questão 38 – Valor: 0,25

Considere a célula eletroquímica abaixo:



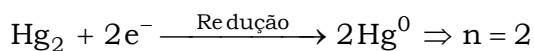
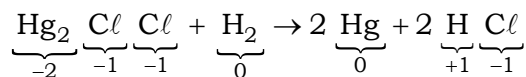
Admita, ainda, a reação a seguir:



O potencial-padrão da célula acima a 294,5 K é +0,2678 V e a 302,5 K é +0,2638 V. Considere que tanto a entalpia, quanto a entropia de reação mudam muito pouco para variações de temperatura não muito amplas. A constante de Faraday é 96500 C · mol⁻¹. A entropia-padrão da reação acima, a 298,15 K, em J · (K · mol)⁻¹, será aproximadamente:

- (A) – 2,60
- (B) – 48,20
- (C) – 12,90
- (D) – 96,50
- (E) – 87,90

Resolução: alternativa D



$$\Delta G = -n \times F \times \varepsilon$$

$$\Delta G_{302,5 \text{ K}} = -2 \times 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,2638 \text{ V}$$

$$\Delta G_{294,5 \text{ K}} = -2 \times 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,2678 \text{ V}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ C} \times 1 \text{ V}$$

$$\Delta G_{302,5 \text{ K}} - \Delta G_{294,5 \text{ K}} = -2 \times 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (0,2638 - 0,2678) \text{ V} = 772,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\Delta G_{302,5 \text{ K}} = \Delta H - 302,5 \text{ K} \times \Delta S$$

$$\Delta G_{294,5 \text{ K}} = \Delta H - 294,5 \text{ K} \times \Delta S$$

$$\Delta G_{302,5 \text{ K}} - \Delta G_{294,5 \text{ K}} = -8 \times \Delta S \text{ K}$$

$$\Delta G_{302,5 \text{ K}} - \Delta G_{294,5 \text{ K}} = \Delta G_{302,5 \text{ K}} - \Delta G_{294,5 \text{ K}}$$

$$772,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -8 \times \Delta S \text{ K}$$

$$\Delta S = \frac{772,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{-8 \text{ K}} = -96,50 \text{ J}(\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$$

Questão 39 – Valor: 0,25

Uma amostra de 390 g de sulfito de cálcio com 25 % de impurezas, em massa, é atacada por ácido clorídrico concentrado em um meio reacional a 2 atm e 300 K. Considere comportamento ideal de gases.

Dados:

- massa molar do enxofre = $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- massa molar do cálcio = $40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; e
- massa molar do oxigênio = $16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pode-se afirmar que o volume, em litros, de anidrido sulfuroso obtido pelo consumo completo do sulfito é:

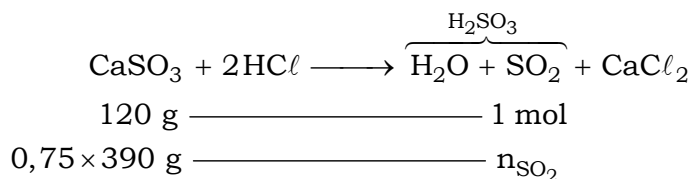
- (A) 22,4
- (B) 30,0
- (C) 40,0
- (D) 54,6
- (E) 72,8

Resolução: alternativa B

Sulfito de cálcio (CaSO_3) com 25 % de impurezas, em massa, é atacado por ácido clorídrico (HCl) concentrado, então:

$$25 \% = \frac{25}{100} = 0,25 \text{ (impureza)} \Rightarrow 75 \% = \frac{75}{100} = 0,75 \text{ (pureza)}$$

$$\text{CaSO}_3 = 1 \times 40 + 1 \times 32 + 3 \times 16 = 120; M_{\text{CaSO}_3} = 120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$n_{\text{SO}_2} = \frac{0,75 \times 390 \text{ g} \times 1 \text{ mol}}{120 \text{ g}} = 2,4375 \text{ mol}$$

$$P = 2 \text{ atm}$$

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

$$R = 8,2 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$P \times V_{\text{SO}_2} = n_{\text{SO}_2} \times R \times T$$

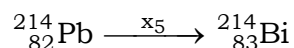
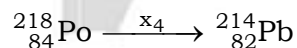
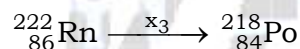
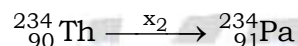
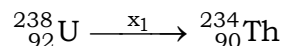
$$2 \text{ atm} \times V_{\text{SO}_2} = 2,4375 \text{ mol} \times 8,2 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}$$

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{2,4375 \text{ mol} \times 8,2 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{2 \text{ atm}} = 29,98125 \text{ L}$$

$$V_{\text{SO}_2} = 30,0 \text{ L}$$

Questão 40 – Valor: 0,25

Considere a representação simplificada dos seguintes decaimentos radioativos conhecidos:

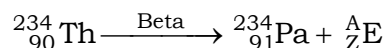


Com relação aos decaimentos acima, é possível afirmar que:

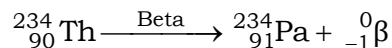
- (A) o tório emite radiação alfa.
- (B) o radônio emite radiação alfa.
- (C) o urânio emite somente radiação gama.
- (D) o chumbo emite somente radiação gama.
- (E) somente o polônio emite radiação beta.

Resolução: alternativa B

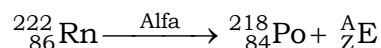
[A] Incorreta. O tório emite radiação beta (${}_{-1}^0\beta$).



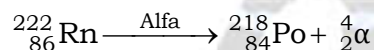
$$\left. \begin{aligned} 234 &= 234 + A \Rightarrow A = 234 - 234 = 0 \\ 90 &= 91 + Z \Rightarrow Z = 90 - 91 = -1 \end{aligned} \right\} {}_{Z}^A\text{E} = {}_{-1}^0\beta$$



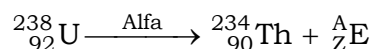
[B] Correta. O radônio emite radiação alfa (${}_{2}^4\alpha$).



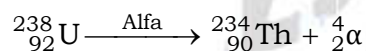
$$\left. \begin{aligned} 222 &= 218 + A \Rightarrow A = 222 - 218 = 4 \\ 86 &= 84 + Z \Rightarrow Z = 86 - 84 = 2 \end{aligned} \right\} {}_{Z}^A\text{E} = {}_{2}^4\alpha$$



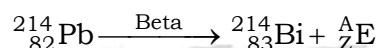
[C] Incorreta. O urânio emite radiação alfa (${}_{2}^4\alpha$).



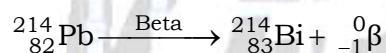
$$\left. \begin{aligned} 238 &= 234 + A \Rightarrow A = 238 - 234 = 4 \\ 92 &= 90 + Z \Rightarrow Z = 92 - 90 = 2 \end{aligned} \right\} {}_{Z}^A\text{E} = {}_{2}^4\alpha$$



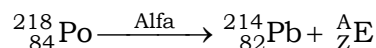
[D] Incorreta. O chumbo emite radiação beta (${}_{-1}^0\beta$).



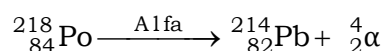
$$\left. \begin{aligned} 214 &= 214 + A \Rightarrow A = 214 - 214 = 0 \\ 82 &= 83 + Z \Rightarrow Z = 82 - 83 = -1 \end{aligned} \right\} {}_{Z}^A\text{E} = {}_{-1}^0\beta$$



[E] Incorreta. O polônio emite radiação alfa (${}_{2}^4\alpha$).



$$\left. \begin{aligned} 218 &= 214 + A \Rightarrow A = 218 - 214 = 4 \\ 84 &= 82 + Z \Rightarrow Z = 84 - 82 = 2 \end{aligned} \right\} {}_{Z}^A\text{E} = {}_{2}^4\alpha$$



QUESTÕES DISSERTATIVAS

Considere:

- $1 \text{ A (siemens)} = 1 \text{ ohm}^{-1}$;
- Constante de Faraday = $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Número de Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$;
- Constante universal dos gases ideais:

$$R = 2,00 \text{ cal} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} = 8,3 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1};$$

- $2^{1/2} = 1,4$;

- $2^{\frac{65}{30,1}} = 2^{2,159} = 4,466$;

- Capacidade calorífica molar média à pressão constante (\bar{C}_P), no intervalo de 0 a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\text{H}_2\text{O}(\ell): \bar{C}_P = 76,0 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1};$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{s}): \bar{C}_P = 38,0 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1};$$

- Entalpia molar de fusão da água, a 1,0 atm:

$$H_{m, \text{ fusão}} = 6,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

- Composição percentual do ar atmosférico = 79,0% de $\text{N}_2(\text{g})$ e 21,0 % de $\text{O}_2(\text{g})$

Entalpias-padrão de formação a $25 \text{ }^\circ\text{C}$:

Substância Química	$\text{C}_8\text{H}_8(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 208,45	- 241,82	- 285,83	- 393,51	- 110,53

Capacidade calorífica molar:

Substância Química	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$
$\bar{C}_P (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	29,13	29,36	33,58	37,11	29,14

Tabela de logaritmos:

x	1,038	2	3	4	5	6	7	10	13	14	15
$\log(x)$	0,02	0,30	0,48	0,60	0,70	0,79	0,85	1	1,11	1,15	1,18
$\ln(x)$	0,04	0,70	1,10	1,39	1,60	1,79	1,95	2,30	2,57	2,64	2,71

Potencial padrão :

Oxidante	F ₂	Ce ⁴⁺	Au ³⁺	Cl ₂	Fe ³⁺	H ₃ O ⁺	Ni ²⁺	Na ⁺	Li ⁺
E° (V)	+ 2,87	+ 2,61	+ 1,50	+ 1,36	+ 0,77	0,00	- 0,25	- 0,25	- 3,05
Redutor	F ⁻	Ce ³⁺	Au	Cl ⁻	Fe ²⁺	H ₂ (g)	Ni	Ni ²⁺	Li

Tabela Periódica dos Elementos Químicos :

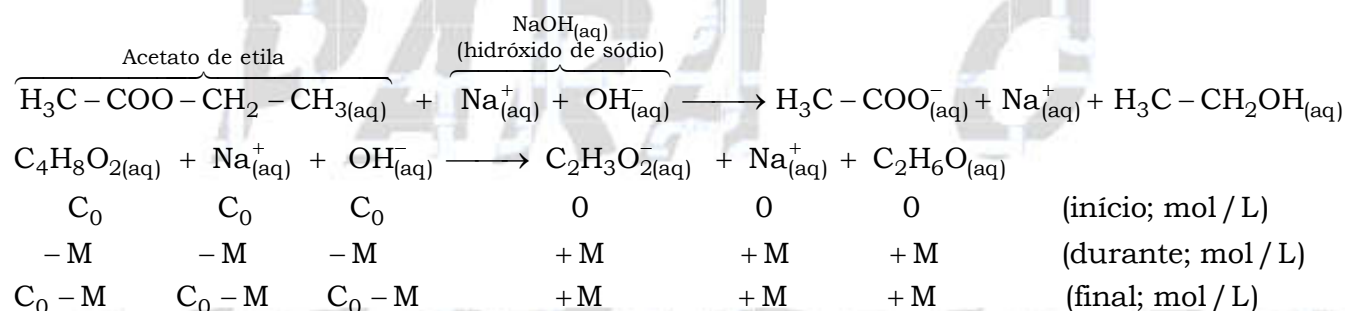
1 IA																										18 VIIIA
1	H													2	He											
2 IIA																13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	Hélio					
2	Li	Be															B	C	N	O	F	Ne				
3		Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar			
4		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
5		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
6		Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
7		Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo							
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71										
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu										
		Lantânio	Cério	Praseodímio	Neodímio	Promécio	Samário	Európio	Gadolínio	Térbio	Disprósio	Hólmio	Érbio	Túlio	Ítérbio	Lutécio										
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103										
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr										
		Actínio	Tório	Protactínio	Urânio	Netúnio	Plutônio	Americio	Cúrio	Berquélio	Califórnia	Einstênio	Férmio	Mendelévio	Nobelíu	Lawrêncio										

Fonte: adaptada do site <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/40332>

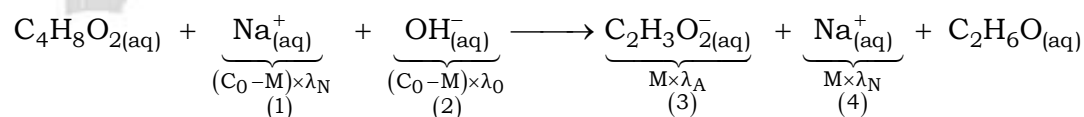
1ª Questão (valor 1,0) – Considere a reação entre acetato de etila e hidróxido de sódio em meio aquoso como sendo irreversível. Uma forma simples de estudar a cinética dessa reação é acompanhar, com o uso de um condutivímetro, a condutividade do meio reacional, dada pelo inverso da resistividade e geralmente denotada por Ψ , em $S \cdot cm^{-1}$. Tal condutividade é relacionada, quantitativamente, à concentração das espécies iônicas, Na^+ , OH^- e acetato, em solução, cujas condutividades molares, em $S \cdot L \cdot (cm \cdot mol)^{-1}$, serão denotadas aqui, respectivamente, por λ_N , λ_0 e λ_A . A condutividade de um meio é dada, portanto, pela soma dos produtos entre a concentração de cada espécie iônica e sua correspondente condutividade. Foi preparada uma mistura contendo, inicialmente, $C_0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de hidróxido de sódio e acetato de etila em ligeiro excesso. Determine uma expressão para a concentração do íon acetato em função de Ψ ; λ_N ; λ_0 , λ_A e C_0 .

Resolução:

De acordo com o texto, a condutividade está relacionada, quantitativamente, à concentração das espécies Na^+ , OH^- e acetato, cujas condutividades molares, em $S \cdot L \cdot (cm \cdot mol)^{-1}$, serão denotadas, respectivamente, por λ_N , λ_0 e λ_A .



A condutividade de um meio (Ψ) é dada pela soma dos produtos entre a concentração de cada espécie iônica e sua correspondente condutividade (λ). Então:



Somando (1), (2), (3) e (4), teremos:

$$\begin{aligned} \psi &= (C_0 - M) \times \lambda_N + (C_0 - M) \times \lambda_0 + M \times \lambda_A + M \times \lambda_N \\ \psi &= C_0 \times \lambda_N + \cancel{(-M) \times \lambda_N} + C_0 \times \lambda_0 + \cancel{(-M) \times \lambda_0} + M \times \lambda_A + \cancel{M \times \lambda_N} \\ \psi &= C_0 \times \lambda_N + C_0 \times \lambda_0 - M \times \lambda_0 + M \times \lambda_A \\ \psi &= C_0 (\lambda_N + \lambda_0) + M (\lambda_A - \lambda_0) \end{aligned}$$

$$M = [C_2H_3O_2^-(aq)]$$

$$\psi = C_0(\lambda_N + \lambda_0) + [C_2H_3O_2^-(aq)](\lambda_A - \lambda_0)$$

$$[C_2H_3O_2^-(aq)](\lambda_A - \lambda_0) = \psi - C_0(\lambda_N + \lambda_0)$$

$$[C_2H_3O_2^-(aq)] = \frac{\psi - C_0(\lambda_N + \lambda_0)}{(\lambda_A - \lambda_0)}$$

Desenvolvendo, também podemos obter:

$$[C_2H_3O_2^-(aq)] = \frac{\psi - C_0\lambda_N - C_0\lambda_0}{\lambda_A - \lambda_0}$$

ou

$$[C_2H_3O_2^-(aq)] = \frac{-\psi + C_0\lambda_N + C_0\lambda_0}{\lambda_0 - \lambda_A}$$

2ª Questão (valor 1,0) – Uma célula eletrolítica dotada de eletrodos de platina e preenchida com 1 L de uma solução 4 M de NaCl puro em água bidestilada. Em seguida, faz-se percorrer pela mesma, por 5 horas, 21 minutos e 40 segundos, uma corrente de 5 A, ocorrendo despreendimento de cloro e hidrogênio. Decorrido o tempo mencionado, a corrente é desligada e a solução remanescente é evaporada, obtendo-se um resíduo sólido. Calcule a massa do resíduo obtido.

Resolução:

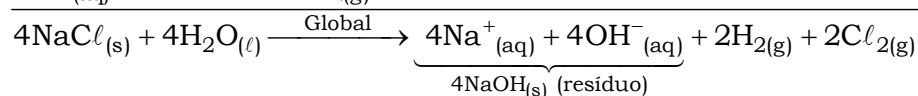
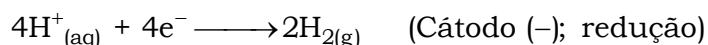
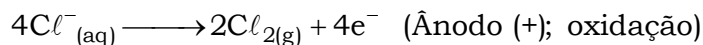
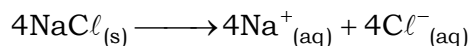
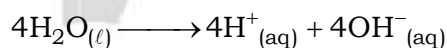
Faz-se percorrer pela célula eletrolítica uma corrente de 5 A por 5 horas, 21 minutos e 40 segundos. Então:

$$t = 5 \times 60 \times 60 \text{ s} + 21 \times 60 \text{ s} + 40 \text{ s} = 19.300 \text{ s}$$

$$Q = i \times t \Rightarrow Q = 5 \text{ A} \times 19.300 \text{ s}$$

$$Q = 5 \times 19.300 \text{ C} = 96.500 \text{ C}$$

Reações durante o processo (4 mol/L de NaCl):

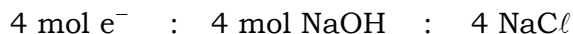


Dados : Na = 22,990; O = 15,999; H = 1,0079; Cl = 35,453

"Arredondando" : Na = 23; O = 16; H = 1; Cl = 35,5

NaOH = 23 + 16 + 1 = 40

NaCl = 23 + 35,5 = 58,5



$$m_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g}$$

$$m_{\text{NaCl (eletrólise)}} = 58,5 \text{ g}$$

$$[\text{NaCl}] = 4 \text{ mol/L} \Rightarrow 4 \text{ mol de NaCl em 1 L}$$

$$n_{\text{NaCl (início)}} = 4 \text{ mol}$$

$$m_{\text{NaCl (início)}} = 4 \times 58,5 \text{ g} = 234 \text{ g}$$

$$m_{\text{NaCl (res tante)}} = m_{\text{NaCl (início)}} - m_{\text{NaCl (eletrólise)}}$$

$$m_{\text{NaCl (res tante)}} = 234 \text{ g} - 58,5 \text{ g}$$

$$m_{\text{NaCl (res tante)}} = 175,5 \text{ g}$$

Cálculo da massa do resíduo obtido:

$$m_{\text{(resíduo)}} = m_{\text{NaOH}} + m_{\text{NaCl (res tante)}}$$

$$m_{\text{(resíduo)}} = 40 \text{ g} + 175,5 \text{ g}$$

$$m_{\text{(resíduo)}} = 215,5 \text{ g}$$

3ª Questão (valor 1,0) – Sob determinadas condições, a água pode ser super-resfriada, ou seja, permanecer no estado líquido em temperaturas inferiores ao seu ponto de congelamento, em uma situação termodinamicamente instável. Considere um processo em que 5,0 mol de água super-resfriada a -10°C e 1,0 atm sejam convertidos em gelo à mesma temperatura.

Determine a variação de entropia:

a) do sistema;

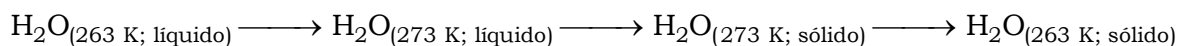
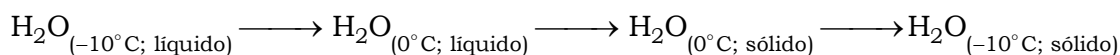
b) na vizinhança; e

c) do universo.

Resolução:

a) Determinação da variação de entropia do sistema:

$$T_K = T_{^\circ\text{C}} + 273 \Rightarrow T_K = -10 + 273 = 263 \text{ K} \text{ e } T_K = 0 + 273 = 273 \text{ K}$$



$$263 \text{ K} \longrightarrow 273 \text{ K} \Rightarrow \Delta S_{263 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}} = n \times \bar{C}_{P(\text{líquida})} \times \ln \frac{273}{263}$$

$$273 \text{ K} \longrightarrow 263 \text{ K} \Rightarrow \Delta S_{273 \text{ K} \rightarrow 263 \text{ K}} = n \times \bar{C}_{P(\text{sólida})} \times \ln \frac{263}{273} = -n \times \bar{C}_{P(\text{sólida})} \times \ln \frac{273}{263}$$

$$273 \text{ K} \longrightarrow 273 \text{ K (mudança de estado)} \Rightarrow \Delta S_{\text{fusão}} = -\frac{n \times H_{m, \text{ fusão}}}{T_{\text{fusão}}}$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S_{263 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}} + \Delta S_{273 \text{ K} \rightarrow 263 \text{ K}} + \Delta S_{\text{fusão}}$$

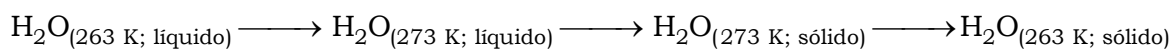
$$\Delta S_{\text{sistema}} = n \times \bar{C}_{P(\text{líquida})} \times \ln \left(\frac{273}{263} \right)^{1,038} - n \times \bar{C}_{P(\text{sólida})} \times \ln \left(\frac{273}{263} \right)^{1,038} + \left(-\frac{n \times H_{m, \text{ fusão}}}{T_{\text{fusão}}} \right)$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = 5 \times 76,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 0,04 - 5 \times 38,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 0,04 + \left(-\frac{5 \times 6000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{273} \right)$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = 7,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 109,89 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = -102,29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

b) Determinação da variação de entropia na vizinhança:



$$\Delta H = n \times \bar{C}_P \times \Delta T$$

$$\Delta H_{263 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}} = n \times \bar{C}_{P(\text{líquida})} \times \Delta T$$

$$\Delta H_{263 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}} = 5 \times 76,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 - 263) \text{ K}$$

$$\Delta H_{263 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}} = 3.800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{273 \text{ K} \rightarrow 263 \text{ K}} = n \times \bar{C}_{P(\text{sólida})} \times \Delta T$$

$$\Delta H_{263 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}} = 5 \times 38,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (263 - 273) \text{ K}$$

$$\Delta H_{263 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}} = -1.900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{273 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}} = -n \times H_{m, \text{ fusão}}$$

$$\Delta H_{273 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}} = -5 \times 6.000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -30.000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_{263 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}} + \Delta H_{263 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}} + \Delta H_{273 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}}$$

$$\Delta H_{\text{total}} = 3.800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 1.900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 30.000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{total}} = -28.100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{vizinhança}} = \frac{-\Delta H_{\text{total}}}{T_{\text{final}}}$$

$$\Delta S_{\text{vizinhança}} = \frac{-(-28.100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})}{263 \text{ K}}$$

$$\Delta S_{\text{vizinhança}} = 106,84 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

c) Determinação da variação de entropia do universo:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = -102,29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 106,84 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = +4,55 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

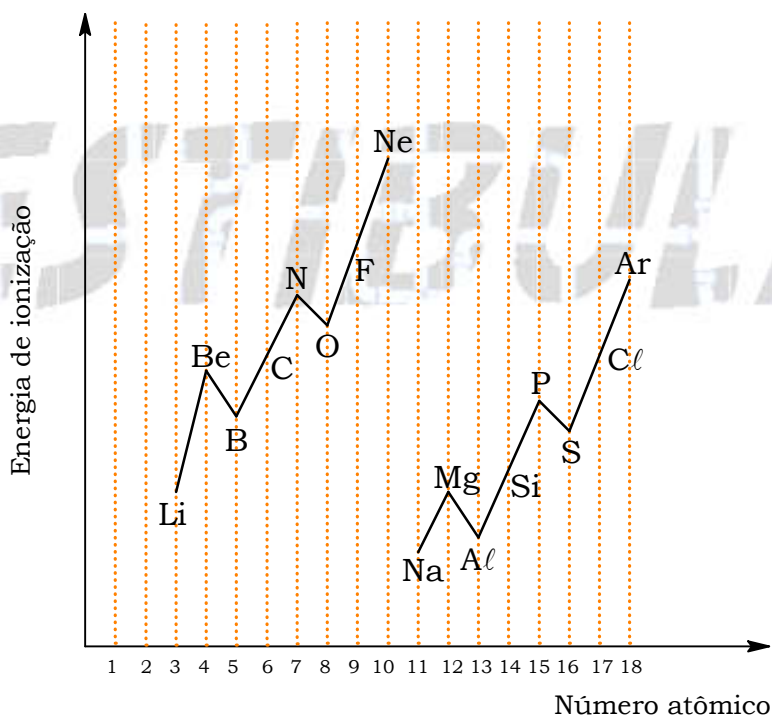
4ª Questão (valor 1,0) – Os elementos do 2º e 3º períodos da tabela periódica apresentam desvios da tendência em suas curvas da energia de ionização em função do número atômico. Com relação a esses elementos:

- a) esboce qualitativamente o gráfico da energia de ionização em função do número atômico; e
- b) explique esses desvios de forma sucinta, baseado na estrutura eletrônica e no preenchimento dos orbitais atômicos.

Resolução:

a) Genericamente, quanto menor for o grupo ou família num mesmo período, menor será a primeira energia de ionização (vice-versa) e quanto maior for o período no mesmo grupo ou família, menor será a primeira energia de ionização (vice-versa).

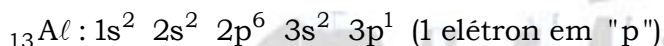
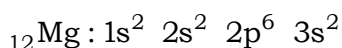
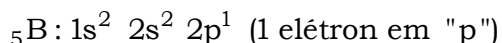
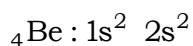
Gráfico da energia de ionização em função do número atômico:



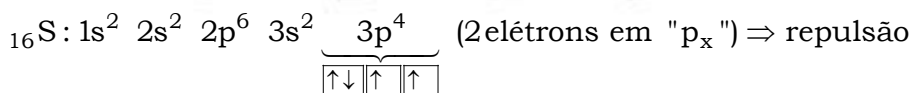
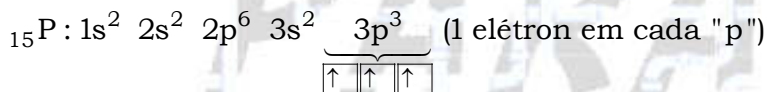
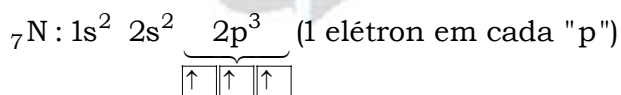
b) Um dos motivos para os desvios observados nos períodos é o fato dos elétrons removidos estarem no orbital “p” num átomo e no orbital “s” no átomo de número atômico consecutivo.

Um elétron “s” é mais fortemente atraído pelo núcleo do que um elétron “p” (isto vale para o mesmo nível de energia). Além disso, um elétron “s” pode blindar parcialmente o elétron “p” do núcleo. Isto significa que é mais fácil remover um elétron “p” do que um elétron “s” (isto vale para o mesmo nível de energia).

Exemplos:



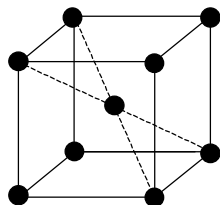
Irregularidades também acontecem quando mais de um elétron ocupa o orbital “p”, pois neste caso pode ocorrer repulsão entre eles e a retirada requer menor quantidade de energia.



5ª Questão (valor 1,0) – Suponha um sólido metálico formado por um único elemento que apresenta uma estrutura de empacotamento cúbica de corpo centrado à pressão atmosférica. Ao ser comprimido, esse sólido adota uma estrutura cúbica de face centrada. Considerando os átomos como esferas rígidas, calcule a razão entre as densidades do sólido antes e depois da compressão.

Resolução:

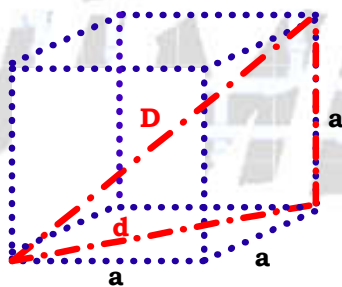
Para o elemento que apresenta uma estrutura de empacotamento cúbica de corpo centrado, existem oito átomos nos vértices com 1/8 da fração do volume de cada átomo dentro da célula unitária e um átomo inteiro no centro da mesma.



Cúbico de corpo centrado (CCC)

Total de átomos por célula unitária = $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$. Ou seja, existem duas esferas de raio “r” (raio do átomo).

Sendo “m” a massa de um átomo, então “2m” é o valor da massa total contida na célula unitária.



$$m_{\text{célula}} = 2m$$

$$d^2 = a^2 + a^2$$

$$d = \sqrt{2a^2}$$

$$D^2 = a^2 + d^2$$

$$D^2 = a^2 + (\sqrt{2a^2})^2 = a^2 + 2a^2$$

$$D^2 = 3a^2 \Rightarrow D = \sqrt{3} a$$

$$D = 4 \times r$$

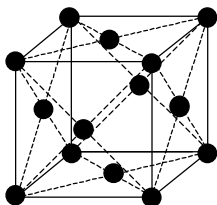
$$4 \times r = \sqrt{3} a \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times r$$

$$V = a^3$$

$$V = \left(\frac{4}{\sqrt{3}} \times r \right)^3 = \frac{64 \times r^3}{3\sqrt{3}}$$

$$d_{\text{CCC}} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{2m}{\left(\frac{64 \times r^3}{3\sqrt{3}} \right)} \Rightarrow d_{\text{CCC}} = \frac{2m \times 3\sqrt{3}}{64 \times r^3} = \frac{3\sqrt{3} \times m}{32 \times r^3}$$

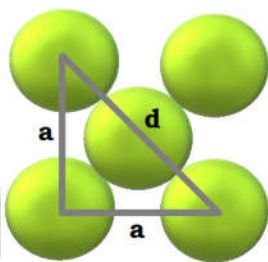
Para o elemento que apresenta uma estrutura de empacotamento cúbica de face centrada, existem oito átomos nos vértices com 1/8 da fração do volume de cada átomo dentro da célula unitária e seis metades de átomos nos centros das faces dentro da célula unitária.



Cúbico de face centrada (CFC)

Total de átomos por célula unitária = $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$. Ou seja, existem quatro esferas de raio “r” (raio do átomo).

Sendo “m” a massa de um átomo, então “4m” é o valor da massa total contida na célula unitária.



$$m_{\text{célula}} = 4m$$

$$d^2 = a^2 + a^2$$

$$d = \sqrt{2a^2} = \sqrt{2} a$$

$$d = 4r \Rightarrow 4r = \sqrt{2} a$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

$$V = a^3$$

$$V = \left(\frac{4r}{\sqrt{2}} \right)^3 = \frac{4^3 \times r^3}{2\sqrt{2}} = 4^2 \times r^3 \times \sqrt{2}$$

$$d_{\text{CFC}} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{4m}{4^2 \times r^3 \times \sqrt{2}} = \frac{m \times \sqrt{2}}{8 \times r^3}$$

$$\frac{d_{\text{CCC}}}{d_{\text{CFC}}} = \frac{\left(\frac{3\sqrt{3} \times m}{32 \times r^3} \right)}{\left(\frac{m \times \sqrt{2}}{8 \times r^3} \right)} = \frac{3\sqrt{3} \times m \times 8 \times r^3}{32 \times r^3 \times m \times \sqrt{2}}$$

$$2^{1/2} = 1,4 \Rightarrow \frac{d_{\text{CCC}}}{d_{\text{CFC}}} = \frac{3\sqrt{3} \times m \times 8 \times r^3}{32 \times r^3 \times m \times \underbrace{\sqrt{2}}_{2^{1/2}}} = \frac{3\sqrt{3} \times m \times 8 \times r^3}{32 \times r^3 \times m \times 1,4}$$

$$\frac{d_{\text{CCC}}}{d_{\text{CFC}}} = \frac{3\sqrt{3} \times \cancel{m} \times 8 \times \cancel{r^3}}{32 \times \cancel{r^3} \times \cancel{m} \times 1,4} = \frac{3\sqrt{3}}{4 \times 1,4}$$

$$\frac{d_{\text{CCC}}}{d_{\text{CFC}}} = \frac{3}{5,6} \sqrt{3}$$

$$\text{ou para } \sqrt{3} = 1,7 \Rightarrow \frac{d_{\text{CCC}}}{d_{\text{CFC}}} = 0,9107142 \Rightarrow \frac{d_{\text{CCC}}}{d_{\text{CFC}}} = 0,9$$

6ª Questão (valor 1,0) – A intensidade das emissões radioativas pode ser expressa em curie (Ci), unidade definida como $3,7 \times 10^{10}$ desintegrações nucleares por segundo. Considere um tanque que armazena 50.000 L de um rejeito radioativo aquoso desde 1945, o qual contém o isótopo ^{137}Cs , cuja cinética de desintegração radioativa é considerada como de primeira ordem. A meia vida do ^{137}Cs é de 30,1 anos e sua radioatividade específica é de 86,6 Ci/g. Se em 2010 a concentração de ^{137}Cs neste rejeito aquoso era de $1,155 \times 10^{-3}$ g/L, determine:

- a) a fração percentual em massa de ^{137}Cs que deverá ter decaído para que o nível de radioatividade a ele relacionada seja de $1,0 \times 10^{-3}$ Ci/L; e
- b) a concentração em g/L de ^{137}Cs no tanque quando o rejeito foi inicialmente estocado, considerando que o volume do rejeito tenha sido constante ao longo do tempo.

Resolução:

a) Cálculo da fração percentual:

$$1,155 \times 10^{-3} \text{ g} \text{ ——— } 1 \text{ L}$$
$$m_{^{137}\text{C} (2010)} \text{ ——— } 50.000 \text{ L}$$
$$m_{^{137}\text{C} (2010)} = \frac{1,155 \times 10^{-3} \text{ g} \times 50.000 \text{ L}}{1 \text{ L}} = 57,75 \text{ g}$$

$$\text{Tempo} = 2010 - 1945 = 65 \text{ anos}$$

$$t_{1/2} = 30,1 \text{ anos}$$

$$n = \frac{65 \text{ anos}}{30,1 \text{ anos}}$$

$$m_{^{137}\text{C} (2010)} = \frac{m_{^{137}\text{C} (1945)}}{2^n} \Rightarrow 57,75 \text{ g} = \frac{m_{^{137}\text{C} (1945)}}{2^{\frac{65}{30,1}}}$$

$$2^{\frac{65}{30,1}} = 4,466 \text{ (dado)}$$

$$57,75 \text{ g} = \frac{m_{^{137}\text{C} (1945)}}{4,466} \Rightarrow m_{^{137}\text{C} (1945)} = 57,75 \text{ g} \times 4,466 = 257,91 \text{ g}$$

$$m_{^{137}\text{C} (1945)} = 257,91 \text{ g}$$

Cálculo da fração de massa:

$$\text{Nível de radioatividade relacionada} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ Ci/L.}$$

$$\text{Radioatividade específica} = 86,6 \text{ Ci/g.}$$

Para 1 L :

$$86,6 \text{ Ci} \text{ ——— } 1 \text{ g}$$

$$1,0 \times 10^{-3} \text{ Ci} \text{ ——— } m_{137\text{Cs}}$$

$$m_{137\text{Cs}} = \frac{1,0 \times 10^{-3} \text{ Ci} \times 1 \text{ g}}{86,6 \text{ Ci}} = \frac{10^{-3}}{86,6} \text{ g}$$

Para 50.000 L :

$$m'_{137\text{Cs}} = 50.000 \times \frac{10^{-3}}{86,6} \text{ g} = 0,577 \text{ g}$$

Cálculo da massa de ^{137}Cs decaída e da fração percentual (p):

$$m_{\text{decaída}} = m_{137\text{C (1945)}} - m'_{137\text{Cs}}$$

$$m_{\text{decaída}} = 257,91 \text{ g} - 0,577 \text{ g} = 257,33 \text{ g}$$

$$257,91 \text{ g} \text{ ——— } 100 \%$$

$$257,33 \text{ g} \text{ ——— } p$$

$$p = \frac{257,33 \text{ g} \times 100 \%}{257,91 \text{ g}} = 99,77 \%$$

b) Cálculo da concentração no tanque quando o rejeito foi inicialmente estocado:

$$m_{137\text{C (1945)}} = 257,91 \text{ g}$$

$$V = 50.000 \text{ L}$$

$$C_{1945} = \frac{m_{137\text{C (1945)}}}{V} = \frac{257,91 \text{ g}}{50.000 \text{ L}}$$

$$C_{1945} = 0,0051582 \text{ g/L}$$

$$C_{1945} = 5,16 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

7ª Questão (valor 1,0) – Escreva a fórmula estrutural plana do produto majoritário da mononitração, via substituição eletrofílica aromática, para cada reagente indicado abaixo:

a) ácido p-toluico (ácido 4-metilbenzoico);

b) p-cresol (4-metilfenol);

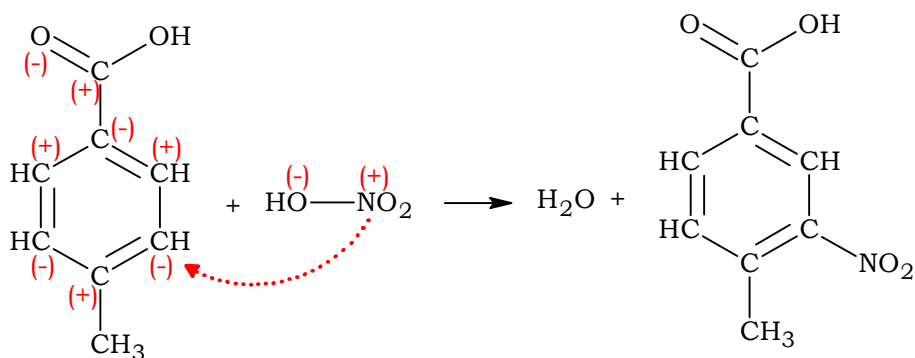
c) p-tolunitrila (4-metilbenzonitrila);

d) m-xileno (1,3-dimetilbenzeno); e

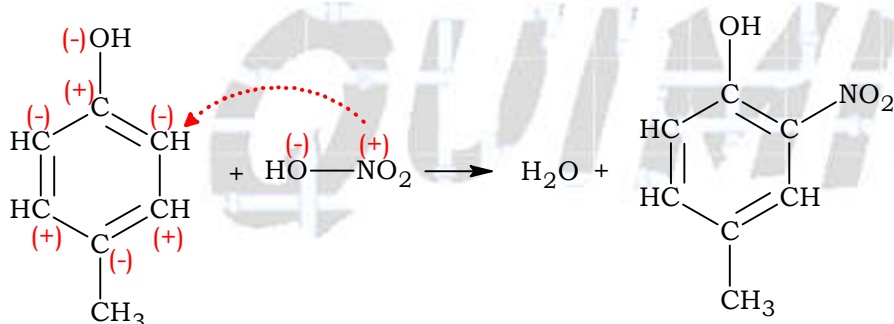
e) 2,6-difluoroacetanilida (N-(2,6-difluorofenil) etanamida).

Resolução:

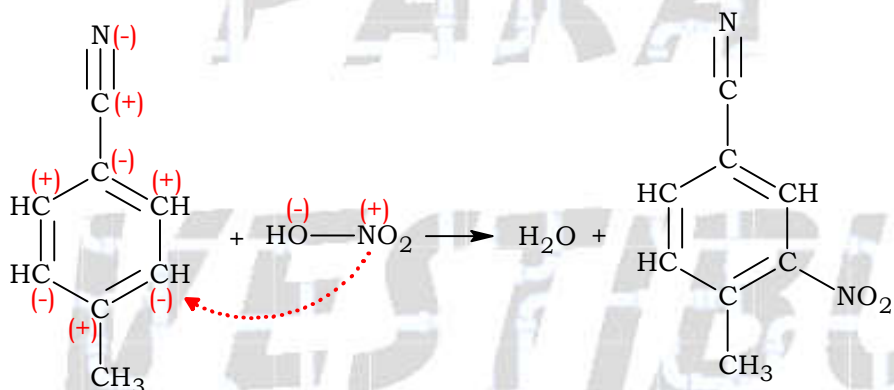
a) ácido p-toluico (ácido 4-metilbenzoico):



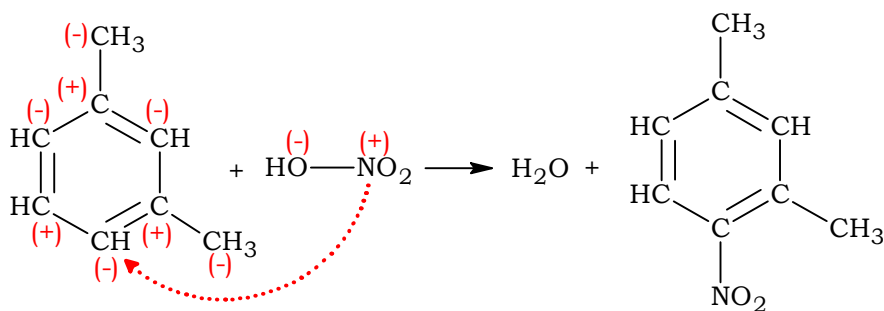
b) p-cresol (4-metilfenol):



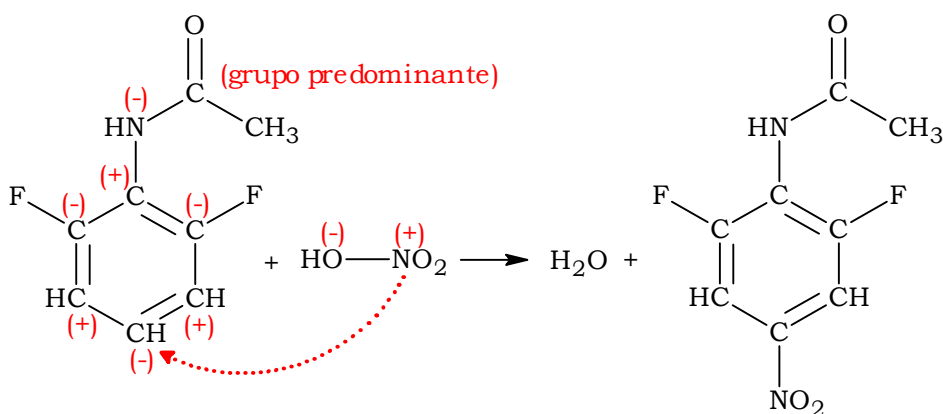
c) p-tolunitrila (4-metilbenzonitrila):



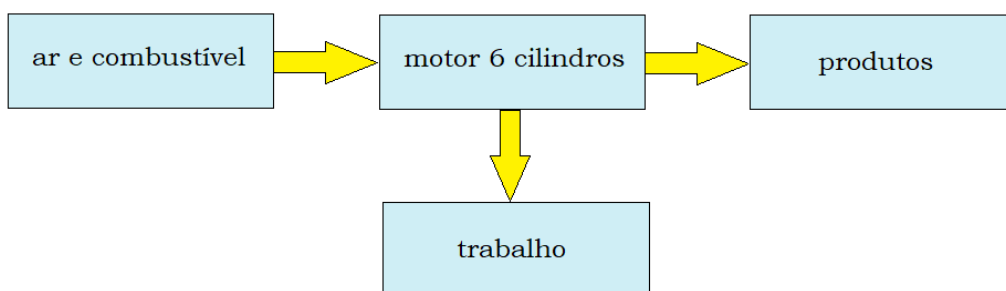
d) m-xileno (1,3-dimetilbenzeno):



e) 2,6-difluoroacetanilida (N-(2,6-difluorofenil) etanamida):



8ª Questão (valor 1,0) – Um motor de 6 cilindros e volume total de 5.700 cm³, utilizado em viaturas leves e blindadas, consome 0,5 g do combustível gasoso de composição média C₈H₁₈, em cada cilindro, por segundo de operação.



Considerações:

- o ciclo termodinâmico do motor compreende o funcionamento em 4 tempos: admissão, compressão, combustão e exaustão (escape);
- o motor executa 10 ciclos por segundo, ou seja, a mistura de ar e combustível enche os cilindros e depois é comprimida 10 vezes por segundo;
- a mistura ar e combustível é introduzida à temperatura de 100 °C, até que a pressão seja de 1 atm em cada cilindro;
- 20,0 % da quantidade de combustível sofre combustão incompleta, sendo convertida em CO(g);
- 80,0 % da quantidade de combustível sofre combustão completa, sendo convertida em CO₂(g);

- a mistura de ar e combustível comporta-se como gás ideal;
- as capacidades caloríficas molares são independentes da temperatura; e
- as entalpias de formação a 25 °C.

Determine:

- a) a vazão da entrada de ar no motor, em m³/s; e
- b) a composição percentual molar dos produtos e a temperatura de combustão, em K.

Resolução:

a) Para 10 ciclos por segundo:

$$C_8H_{18} = 8 \times 12 + 18 \times 1 = 114; M_{C_8H_{18}} = 114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{C_8H_{18}} = 0,5 \text{ g} \Rightarrow m_{C_8H_{18}} \text{ (6 cilindros/10 ciclos)} = 6 \times 0,5 \text{ g} = 3,00 \text{ g}$$

$$n_{C_8H_{18}} = \frac{m_{C_8H_{18}}}{M_{C_8H_{18}}} = \frac{3,00 \text{ g}}{114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \text{ (combustível)}$$

$$P = 1,00 \text{ atm}$$

$$T = 100 + 273 = 373 \text{ K}$$

$$R = 8,20 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{\text{Ciclos}}{10} \times \frac{V_{\text{motor}}}{5.700 \text{ cm}^3} = V_{\text{ar}} + V_{C_8H_{18}} \Rightarrow 57 \text{ L} = V_{\text{ar}} + V_{C_8H_{18}} \Rightarrow V_{C_8H_{18}} = 57 \text{ L} - V_{\text{ar}}$$

$$1,00 \text{ atm} \times V_{C_8H_{18}} = \left(\frac{3,00 \text{ g}}{114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \times 8,20 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}$$

$$1,00 \text{ atm} \times (57 \text{ L} - V_{\text{ar}}) = \left(\frac{3,00 \text{ g}}{114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \times 8,20 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}$$

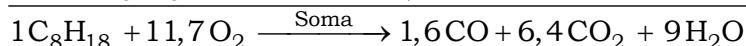
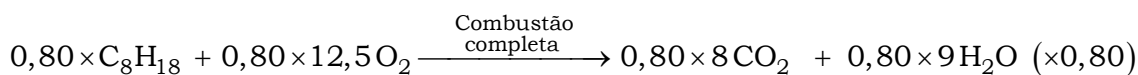
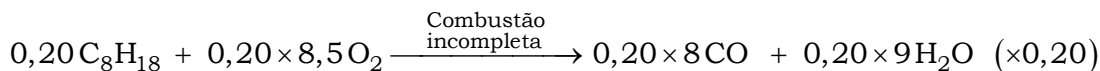
$$57 \text{ L} - V_{\text{ar}} = \frac{\left(\frac{3,00 \text{ g}}{114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \times 8,20 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}}{1,00 \text{ atm}}$$

$$V_{\text{ar}} = 57 \text{ L} - 0,8048918 \text{ L} = 56,2 \text{ L} \text{ (1 L} = 10^{-3} \text{ m}^3)$$

$$V_{\text{ar}} = 5,62 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$\text{Vazão} = 5,62 \times 10^{-2} \text{ m}^3 / \text{s}$$

b) Cálculo da composição percentual molar dos produtos:



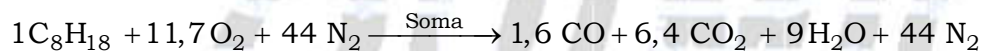
A partir da composição do ar, vem:

$$\left. \begin{array}{l} 0,21 \text{ mol O}_2 \text{ ————— } 0,79 \text{ mol N}_2 \\ 1 \text{ mol O}_2 \text{ ————— } x \end{array} \right\} x = \frac{1 \text{ mol O}_2 \times 0,79 \text{ mol N}_2}{0,21 \text{ mol O}_2} = 3,76 \text{ mol N}_2$$

$$1 \text{ mol O}_2 : 3,76 \text{ mol N}_2$$

$$11,7 \text{ mol O}_2 : 44,0 \text{ mol N}_2$$

Então:



$$n_{\text{produtos}} = (1,60 + 6,40 + 9,00 + 44,0) \text{ mol} = 61,0 \text{ mol}$$

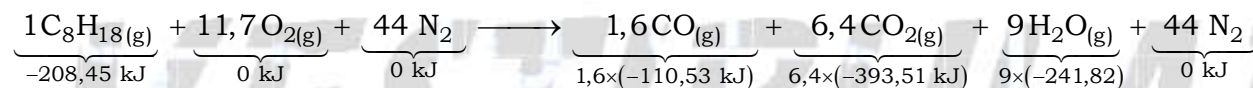
$$X_{\text{gás}} = \frac{n_{\text{gás}}}{n_{\text{produtos}}}$$

$$X_{\text{CO}} = \frac{1,60}{61,0} = 2,62 \% ; X_{\text{CO}_2} = \frac{6,40}{61,0} = 10,5 \%$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{9,00}{61,0} = 14,7 \% ; X_{\text{N}_2} = \frac{44,0}{61,0} = 72,1 \%$$

Cálculo da temperatura de combustão, em K:

Como a mistura de ar e combustível é introduzida à temperatura de 100 °C, considera-se a água formada no estado gasoso.



$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H = [1,6 \times (-110,53 \text{ kJ}) + 6,4 \times (-393,51 \text{ kJ}) + 9 \times (-241,82) + 0 \text{ kJ}] - [-208,45 \text{ kJ} + 0 \text{ kJ}]$$

$$\Delta H = -4.663,24 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H = -4,66 \times 10^3 \text{ kJ / mol} = -4,66 \times 10^6 \text{ J / mol}$$

Supondo que o valor de ΔH não sofra variação, vem:

$$|\Delta H| = \sum (n_{\text{produto}} \times \bar{C}_P) \times \Delta T \Rightarrow |\Delta H| = \sum (n_{\text{produto}} \times \bar{C}_P) \times (T - T_{\text{inicial}})$$

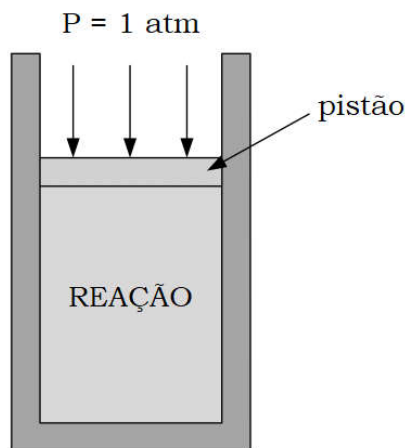
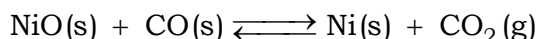
$$|\Delta H| = (1,6 \times 29,14 + 6,4 \times 37,11 + 9 \times 33,58 + 44 \times 29,13) \times (T - 373)$$

$$|-4,66 \times 10^6| = 1.868,068 \times (T - 373)$$

$$T - 373 = \frac{4,66 \times 10^6}{1.868,068} \Rightarrow T = \frac{4,66 \times 10^6}{1.868,068} + 373$$

$$T = 2,87 \times 10^3 \text{ K}$$

9ª Questão (valor 1,0) – Na figura abaixo, apresenta-se um conjunto cilindro-pistão, onde o peso do pistão é desprezível, em que ocorre a seguinte reação do óxido de níquel (II) à temperatura constante:



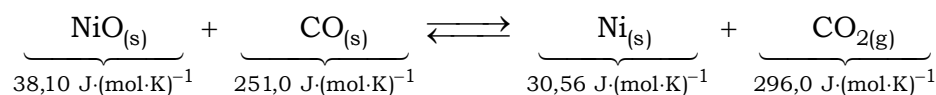
Para a manutenção da temperatura constante até a situação de equilíbrio, devem ser retirados do meio reacional 16,10 kJ de energia por mol de óxido de níquel reagido, na forma de calor. Sabe-se que a constante de equilíbrio para a reação é $K_p = 500$ e que, na temperatura de reação, as entropias padrão são:

- $S_0(\text{NiO}) = 38,10 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$;
- $S_0(\text{Ni}) = 30,56 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$;
- $S_0(\text{CO}) = 251,0 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$;
- $S_0(\text{CO}_2) = 296,0 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

Com base nas informações fornecidas e considerando que os gases se comportam idealmente, determine a temperatura na qual a reação foi conduzida.

Resolução:

Cálculo da variação de entropia da reação (a partir das entropias padrão fornecidas):



$$\Delta S = S_{\text{produtos}} - S_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta S = \left[30,56 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} + 296,0 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \right] - \left[38,10 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} + 251,0 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \right]$$

$$\Delta S = 37,46 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

Para a manutenção da temperatura constante até a situação de equilíbrio, devem ser retirados do meio reacional 16,10 kJ de energia por mol de óxido de níquel reagido, na forma de calor, ou seja, $\Delta H = -16,10 \text{ kJ/mol NiO}$.

Sabe-se que a constante de equilíbrio para a reação é $K_p = 500$, então:

$$\Delta S = 37,46 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

$$\Delta H = -16,10 \text{ kJ} = -16,10 \times 10^3 \text{ J}$$

$$R = 8,3 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

$$K_p = 500 = 5 \times 10^2$$

$$\ln 5 = 1,60$$

$$\ln 2 = 0,70$$

$$K_p = e^{\left(\frac{-\Delta G}{R \times T}\right)}$$

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

$$\ln K_p = \ln e^{\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)} \Rightarrow \ln K_p = \frac{-\Delta H + T \times \Delta S}{R \times T}$$

$$-\Delta H + T \times \Delta S = \ln K_p \times R \times T$$

$$T \times \Delta S - \ln K_p \times R \times T = \Delta H \Rightarrow T(\Delta S - \ln K_p \times R) = \Delta H$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S - \ln K_p \times R}$$

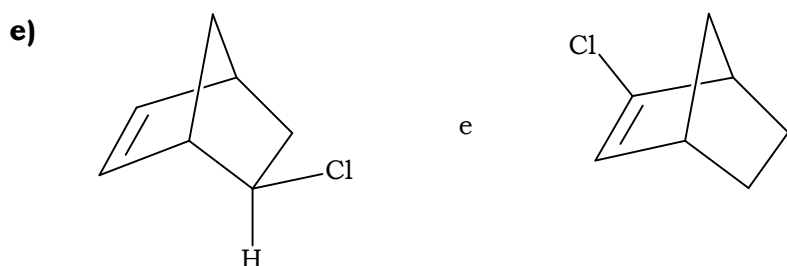
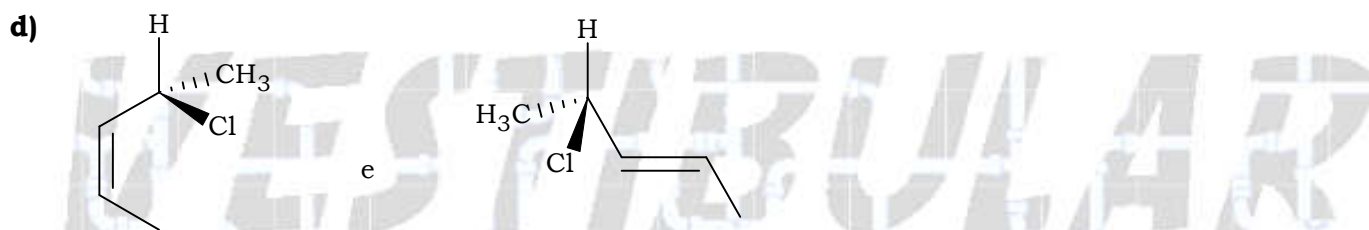
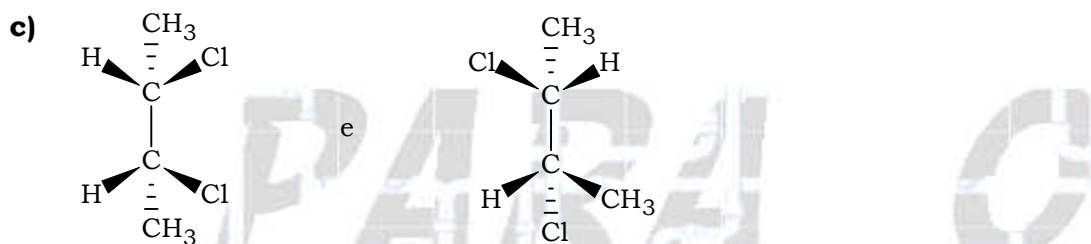
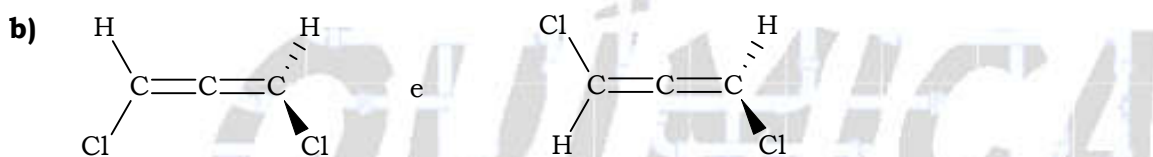
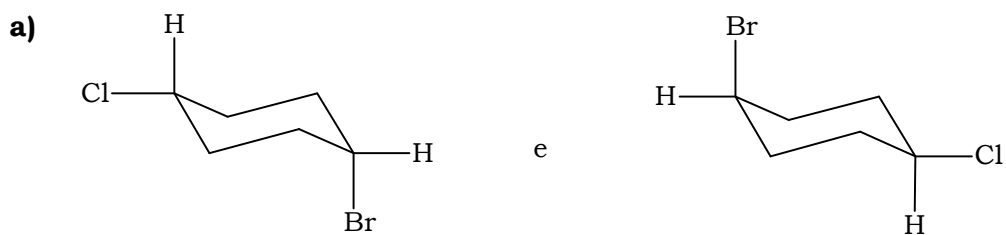
$$T = \frac{-16,10 \times 10^3 \text{ J}}{37,46 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} - \ln(5 \times 10^2) \times 8,3 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}}$$

$$T = \frac{-16,10 \times 10^3 \text{ J}}{37,46 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} - \left(\frac{\ln 5}{1,60} + 2 \frac{\ln 10}{2,30}\right) \times 8,3 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}}$$

$$T = \frac{-16,10 \times 10^3}{37,46 - 51,46} = \frac{16.100}{14}$$

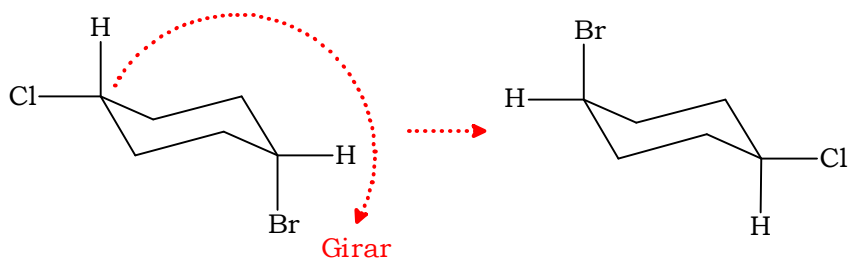
$$T = 1.150 \text{ K}$$

10ª 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.

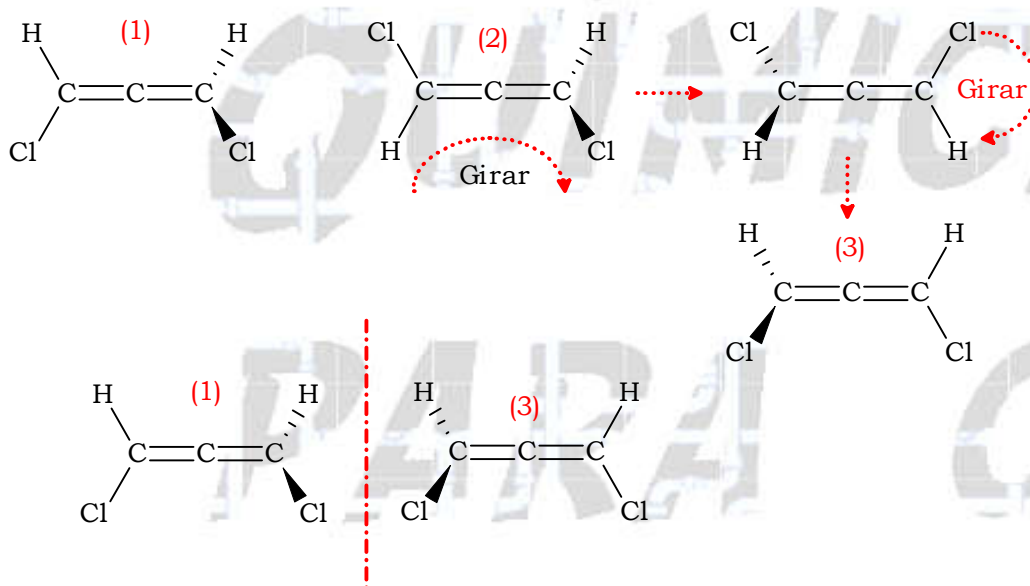


Resolução:

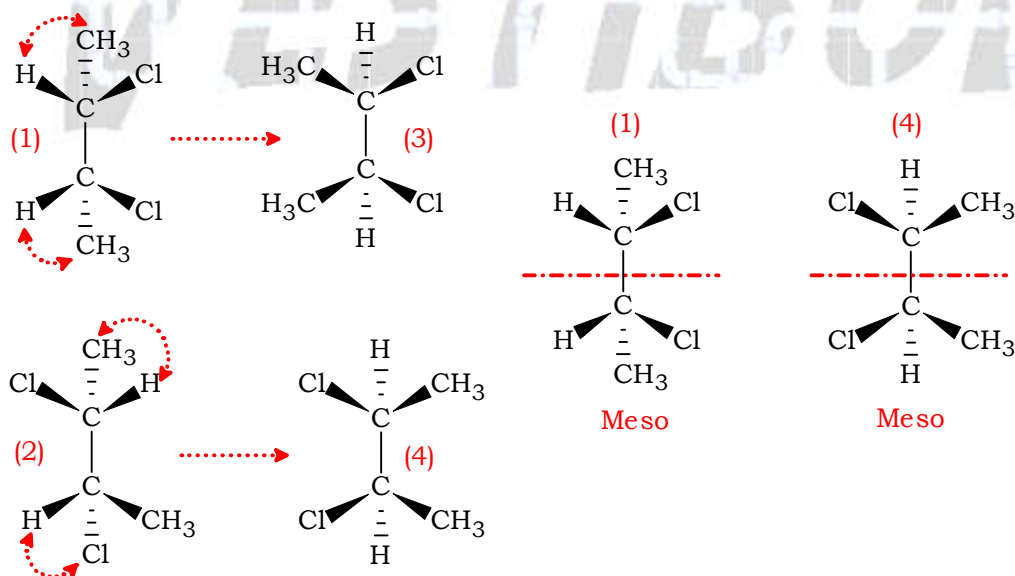
a) Representações diferentes de um mesmo composto.



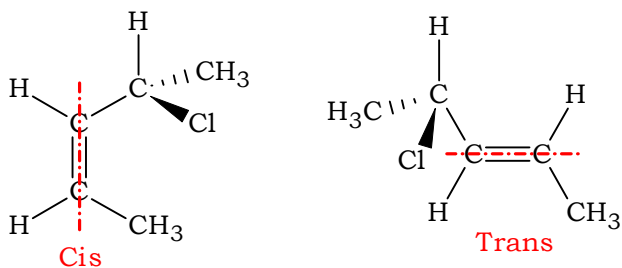
b) Par de enantiômeros, ou seja, objeto e imagem não sobreponíveis.



c) Representações diferentes de um mesmo composto.



d) Diastereoisômeros (isômeros geométricos) não sobreponíveis.



e) Isômeros constitucionais (isômeros de posição). A posição do átomo de cloro é diferente nos dois biciclos.

