

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 22 (vinte e duas) contêm 40 (quarenta) questões objetivas, cada uma com valor igual a 0,25 (zero vírgula vinte e cinco), e 01 (uma) página 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

Para o grafite, $\rho = 2250 \text{ kg/m}^3$, $H^0 = 0$ e $S^0 = 5,7 \times 10^{-3} \text{ kJ/(mol.K)}$. Para o diamante, $\rho = 3500 \text{ kg/m}^3$, $H^0 \neq 0$ e $S^0 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ kJ/(mol.K)}$. Na conversão do grafite em diamante, $\Delta G^0 = 2,900 \text{ kJ/mol}$. Com base nestas informações, é correto afirmar que:

- (A) grafite e diamante são exemplos de carbono puro, mas não são formas alotrópicas de um mesmo elemento.
- (B) em altas pressões, o diamante é menos estável que o grafite.
- (C) o diamante pode se transformar, de forma espontânea, em grafite.
- (D) a conversão do grafite em diamante é exotérmica.
- (E) altas pressões favorecem a formação de grafite.

Resolução: alternativa C

Observação: na prova original $\Delta G^0 = 2900 \text{ kJ/mol}$, faltou a vírgula entre o algarismo 2 e o algarismo 9, que foi acrescentada ao enunciado acima ($\Delta G^0 = 2,900 \text{ kJ/mol}$). Porém, isto não alterou a possibilidade de resolução da questão.

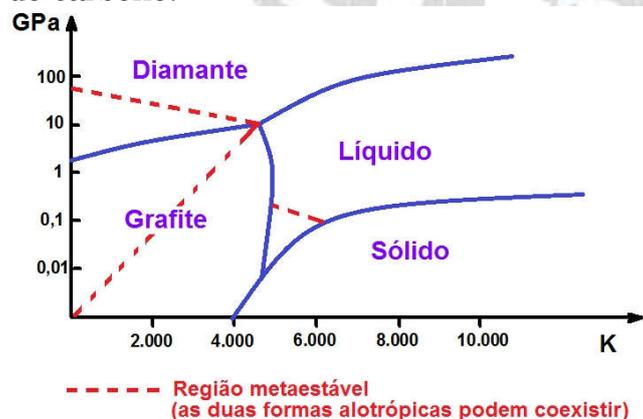
Análise das alternativas:

(A) Incorreta.

Grafite e diamante são exemplos de substâncias puras que apresentam estruturas diferentes, porém são formadas pelo mesmo elemento químico (carbono), ou seja, são alótropos.

(B) Incorreta.

Em altas pressões, o diamante é mais estável que o grafite. Observe o esboço do diagrama de fases do carbono:



(C) Correta.

O diamante pode se transformar, de forma espontânea, em grafite.

Primeiro raciocínio possível:

Sabemos que, quando $\Delta G > 0$ o processo não será espontâneo, ou seja, só com ajuda de energia externa o processo conseguirá chegar ao final. Quando $\Delta G = 0$ o processo estará em equilíbrio, ou seja, não sofre alteração. Quando $\Delta G < 0$ o processo é espontâneo e irreversível.

Na conversão do grafite em diamante, $\Delta G^0 = 2,900 \text{ kJ/mol}$, ou seja, $\Delta G > 0$.

Conclusão: $C_{\text{grafite}} \rightarrow C_{\text{diamante}}$ não é espontâneo.

Porém, na conversão do diamante em grafite, $\Delta G^0 = - 2,900 \text{ kJ/mol}$, ou seja, $\Delta G < 0$.

Conclusão: $C_{\text{diamante}} \rightarrow C_{\text{grafite}}$ é espontâneo.

Segundo raciocínio possível:

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad (I)$$

$$\Delta H = \Delta E_{\text{interna}} + P \times \Delta V \quad (II)$$

$$\Delta S = S^{\circ}_{\text{diamante}} - S^{\circ}_{\text{grafite}} = (2,4 \times 10^{-3} - 5,7 \times 10^{-3}) = -3,3 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}}$$

$\Delta E_{\text{interna}}$ = energia interna a volume constante = 0

P = 1 atm

$$\left. \begin{aligned} \rho_{\text{grafite}} &= 2.250 \text{ kg/m}^3 \\ \rho_{\text{diamante}} &= 3.500 \text{ kg/m}^3 \end{aligned} \right\} \rho_{\text{diamante}} > \rho_{\text{grafite}}$$

Conclusão: $V_{\text{diamante}} < V_{\text{grafite}}$

$$\Delta V = V_{\text{diamante}} - V_{\text{grafite}} < 0$$

De (I) e (II), vem:

$$\Delta G = \underbrace{\Delta E_{\text{interna}}}_0 + \underbrace{P \times \Delta V}_{<0} - \frac{T}{298} \times \underbrace{\Delta S}_{-3,3 \times 10^{-3}}$$

$$\Delta G = -x - 0,9834$$

$\Delta G < 0$ (o processo é espontâneo)

(D) Incorreta.

A conversão do grafite em diamante é endotérmica.

Supondo $T = 25^{\circ}\text{C} = 298 \text{ K}$, vem:

$$\Delta G_{\text{grafite} \rightarrow \text{diamante}} = +2,900 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$S^{\circ}_{\text{grafite}} = 5,7 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}}$$

$$S^{\circ}_{\text{diamante}} = 2,4 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}}$$

$$\Delta S = S^{\circ}_{\text{diamante}} - S^{\circ}_{\text{grafite}} = (2,4 \times 10^{-3} - 5,7 \times 10^{-3}) = -3,3 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}}$$

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

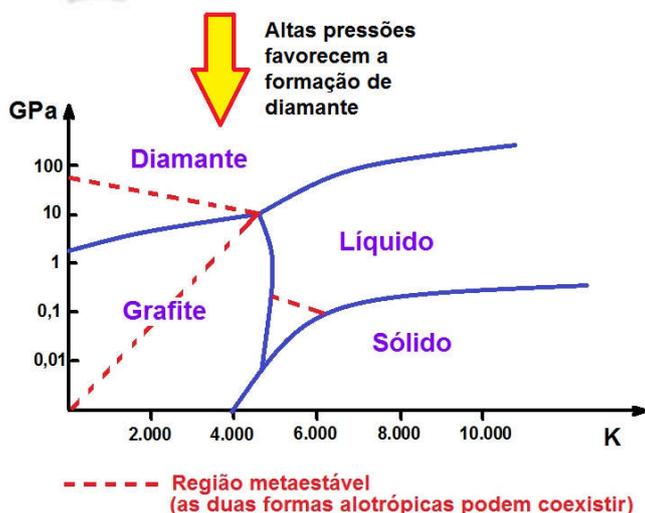
$$+2,900 = \Delta H - [298 \times (-3,3 \times 10^{-3})]$$

$$+2,900 = \Delta H + 983,4 \times 10^{-3}$$

$$\Delta H = +1,9166 \text{ kJ} \approx +1,92 \text{ kJ} \quad (\Delta H > 0; \text{ processo endotérmico}).$$

(E) Incorreta.

Observe o diagrama a seguir.



32ª Questão – Valor: 0,25

No esboço da Tabela Periódica abaixo estão discriminados os números de nêutrons dos isótopos mais estáveis de alguns elementos.

1																	18
0	2											13	14	15	16	17	He
4	5											6	6	7	8	10	Ne
12	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	14	16	16	18	Ar
20	20	24	26	28	28	30	30	32	30	34	34	38	42	42	46	44	Kr
48	50	50	50	52	56	55	58	58	60	60	66	66	70	70	78	74	Xe
																	Rd

Considere agora um composto iônico binário, em que:

- (i) o cátion, de carga +2, possui 12 prótons;
- (ii) o ânion, de carga -3, possui 10 elétrons.

A massa de 1 mol deste composto é aproximadamente igual a:

- (A) 38 g
- (B) 100 g
- (C) 122 g
- (D) 90 g
- (E) 50 g

Resolução: alternativa B

(i) O cátion (C^{2+}), de carga +2 (grupo 2), possui 12 prótons.

12 prótons + 12 nêutrons (vide tabela) = 24 núcleons \Rightarrow 24 u \Rightarrow 24 g/mol

(ii) O ânion (A^{3-}), de carga -3 (grupo 15), possui 10 elétrons; 7 elétrons no átomo, ou seja possui 7 prótons.

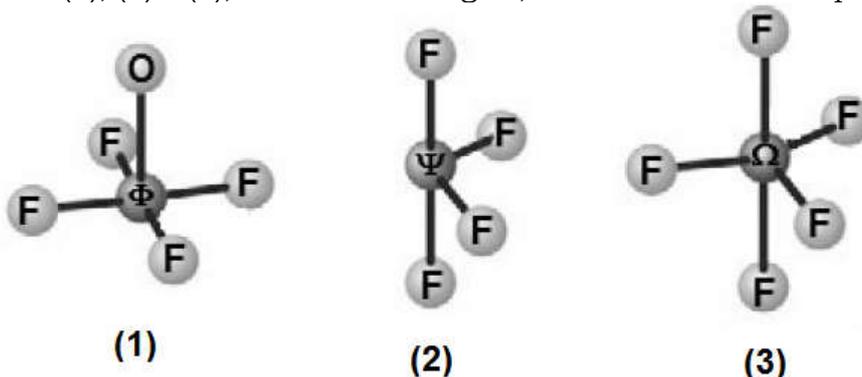
7 prótons + 7 nêutrons (vide tabela) = 14 núcleons \Rightarrow 14 u \Rightarrow 14 g/mol



$$C_3A_2 = 3 \times 24 + 2 \times 14 = 100 \text{ g/mol}$$

33ª Questão – Valor: 0,25

As moléculas ΦOF_4 , ΨF_4 e ΩF_5 apresentam, respectivamente, formas geométricas que se aproximam das figuras (1), (2) e (3), mostradas a seguir, no modelo de bola e palito:



Parte da tabela periódica

					8A 18
3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	2 He
5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

Sabendo-se que "Φ", "Ψ" e "Ω" representam elementos da tabela periódica, assinale a alternativa correta que indica, na sequência, as possíveis identidades destes elementos:

- (A) Br, Te, Sb
- (B) As, Sn, Sb
- (C) Se, Sb, Cl
- (D) Xe, S, P
- (E) Bi, Pb, As

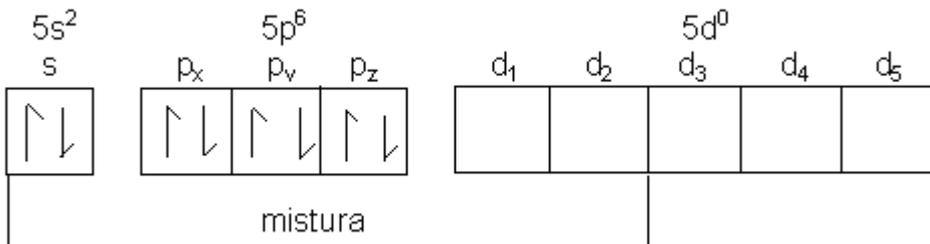
Resolução: alternativa D

Percebe-se pela geometria apresentada, que:

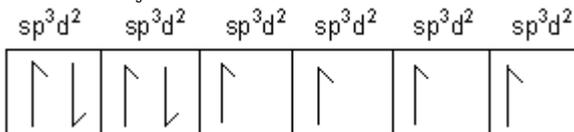
(1) A hibridização de Φ é sp^3d^2 .

Xe (Z = 54): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$

Xe (camada de valência):



Hibridização:

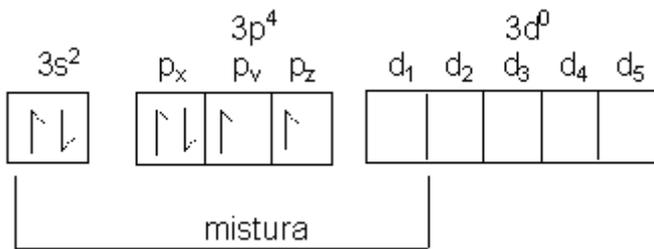


Geometria: pirâmide de base quadrada

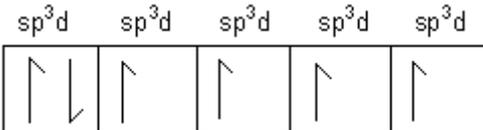
(2) A hibridização de Ψ é sp^3d .

S (Z = 16): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$

S (camada de valência):



Hibridização:

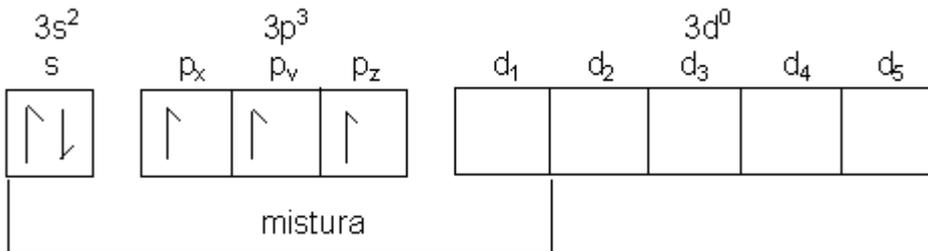


Geometria: gangorra.

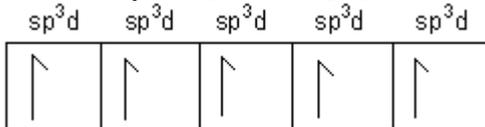
(3) Bipirâmide de base triangular: a hibridização de Ω é sp^3d .

P ($Z = 15$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$

P (camada de valência):



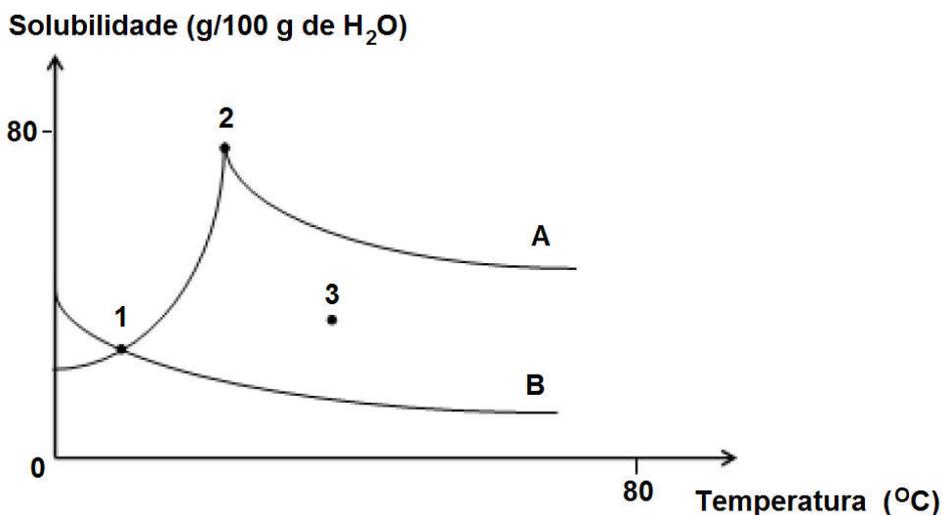
Hibridização:



Geometria: bipirâmide de base triangular.

34ª Questão – Valor: 0,25

A figura a seguir representa as curvas de solubilidade de duas substâncias A e B.



Com base nela, pode-se afirmar que:

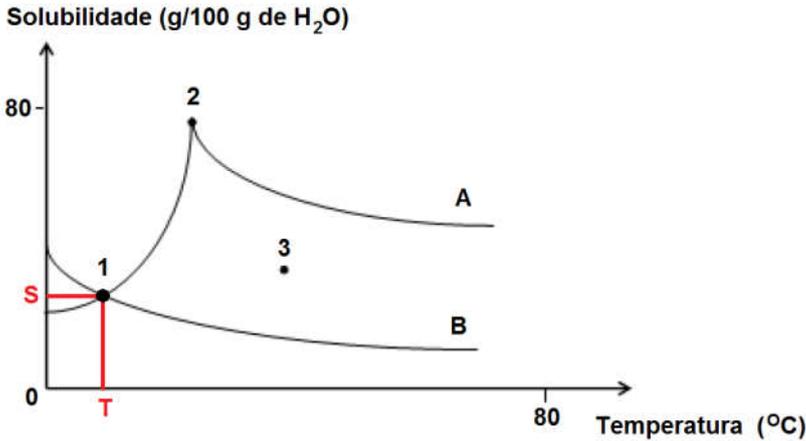
- (A) No ponto 1, as soluções apresentam a mesma temperatura mas as solubilidades de A e B são diferentes.
- (B) A solução da substância A está supersaturada no ponto 2.
- (C) As soluções são instáveis no ponto 3.
- (D) As curvas de solubilidade não indicam mudanças na estrutura dos solutos.
- (E) A solubilidade da substância B segue o perfil esperado para a solubilidade de gases em água.

Resolução: alternativa E

Análise das afirmações:

(A) Incorreta.

No ponto 1, as soluções A e B apresentam a mesma temperatura e as mesmas solubilidades.

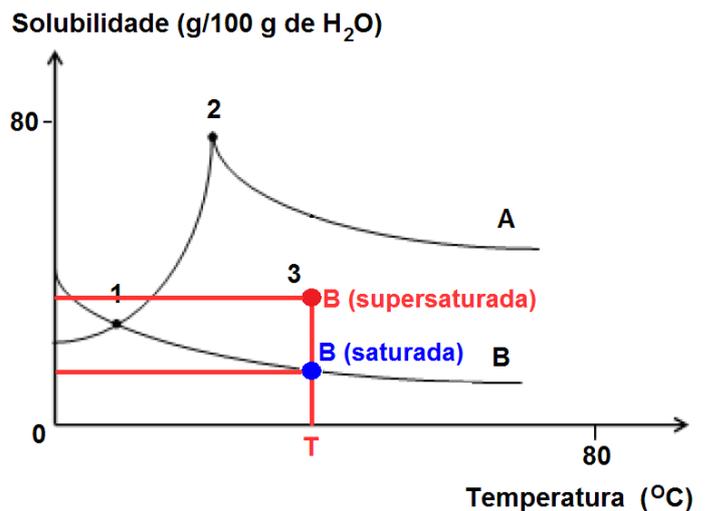
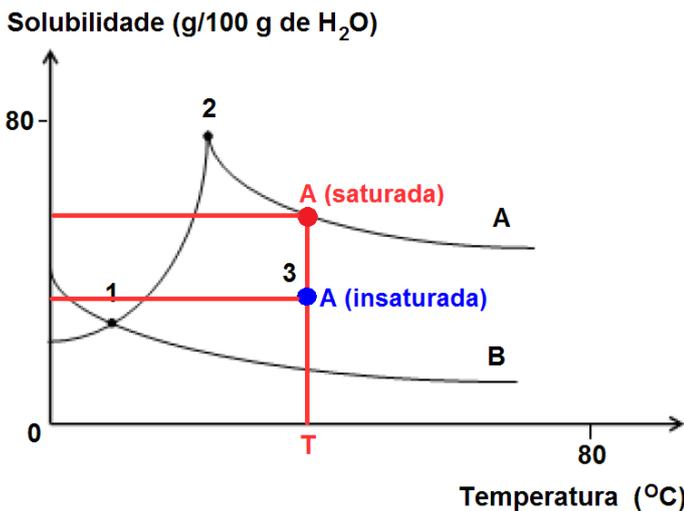


(B) Incorreta.

A solução da substância A está saturada no ponto 2 no qual ocorre um pico na solubilidade de A.

(C) Incorreta.

No ponto 3 a solução A está insaturada, ou seja, estável e a solução B estará supersaturada, ou seja, instável.



(D) Como o ponto 2 é de inflexão, isto indica que podem ter ocorrido mudanças na estrutura cristalina da substância A.

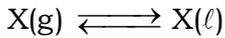
(E) A solubilidade da substância B segue o perfil esperado para a solubilidade de gases em água, ou seja, com a elevação da temperatura a solubilidade dos gases diminui em água, pois a constante de Henry depende da temperatura. Observe:

A partir da equação de estado de um gás ideal, vem :

$$\underbrace{p_X}_{\text{pressão parcial}} \times V = n \times R \times T$$

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

$$[X(g)] = \frac{p_X}{R \times T}$$



$$K_{eq} = \frac{[X(l)]}{[X(g)]}$$

$$K_{eq} = \frac{[X(l)]}{\frac{p_X}{R \times T}} \Rightarrow [X(l)] = K_{eq} \times \frac{p_X}{R \times T}$$

$$[X(l)] = \frac{K_{eq}}{\underbrace{R \times T}_{\text{Constante de Henry (K}_H)}} \times p_X$$

$$[X(l)] = K_H \times p_X$$

35ª Questão – Valor: 0,25

Um isótopo de cromo, de massa atômica 54, constitui 53 % da massa de um óxido formado exclusivamente pelo isótopo e por oxigênio. A partir dessa informação, pode-se estimar que a fórmula mínima do óxido e o calor específico do cromo-54 são:

- (A) CrO₃ e 0,12 cal/(g.°C)
- (B) CrO₃ e 0,18 cal/(g.°C)
- (C) Cr₂O₆ e 0,12 cal/(g.°C)
- (D) Cr₂O₃ e 0,16 cal/(g.°C)
- (E) Cr₄O e 0,18 cal/(g.°C)

Resolução: alternativa A

$$Cr = 54$$

$$Cr_{53\%} O_{47\%}$$

$$Cr_{\frac{53}{54}} O_{\frac{47}{16}} \Rightarrow Cr_{\frac{0,98}{\approx 1}} O_{\frac{2,93}{\approx 3}} \Rightarrow CrO_3$$

De acordo com a regra de Dulong – Petit :

$$c \approx \frac{3 \times R}{M} \left(\frac{J}{g \cdot K} \right) \text{ ou } c \approx \frac{6,4}{M} \left(\frac{cal}{g \cdot ^\circ C} \right)$$

$$M = 54 \text{ g/mol}$$

$$c \approx \frac{6,4}{M} \Rightarrow c \approx \frac{6,4}{54} \approx 0,12 \frac{cal}{g \cdot ^\circ C}$$

36ª Questão – Valor: 0,25

Uma empresa de galvanoplastia produz peças especiais recobertas com zinco. Sabendo que cada peça recebe 7 g de Zn, que é utilizada uma corrente elétrica de 0,7 A e que a massa molar do zinco é igual a 65 g/mol, qual o tempo necessário para o recobrimento dessa peça especial?

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

- (A) 4 h e 45 min.
- (B) 6 h e 30 min.
- (C) 8 h e 15 min.
- (D) 10 h e 30 min.
- (E) 12 h e 45 min.

Resolução: alternativa C



$$2 \times 96.500 \text{ C} \text{ — } 65 \text{ g}$$

$$Q \text{ — } 7 \text{ g}$$

$$Q = 20.784,615 \text{ C}$$

$$i = 0,7 \text{ A}$$

$$Q = i \times t$$

$$20.784,615 = 0,7 \times t$$

$$t = 29.692,307 \text{ s}$$

$$t = 8,247863 \text{ h} = 8 \text{ h e } 14,87 \text{ min}$$

$$t \approx 8 \text{ h e } 15 \text{ min}$$

37ª Questão – Valor: 0,25

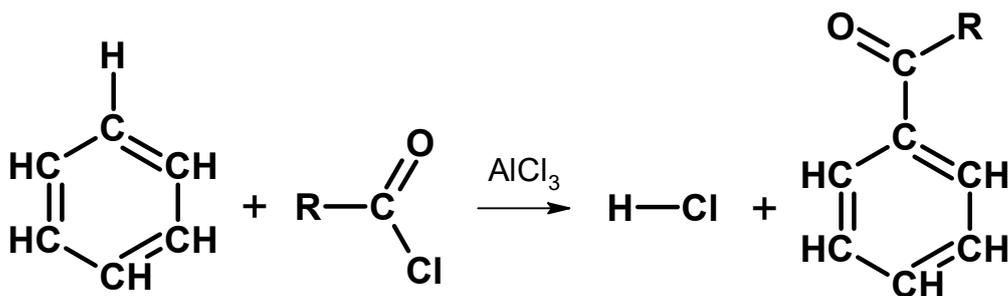
O benzeno sofre acilação de Friedel-Crafts, com AlCl_3 a 80°C , produzindo a fenil metil cetona com rendimento acima de 80 %. Para que esta reação ocorra, é necessária a presença de um outro reagente.

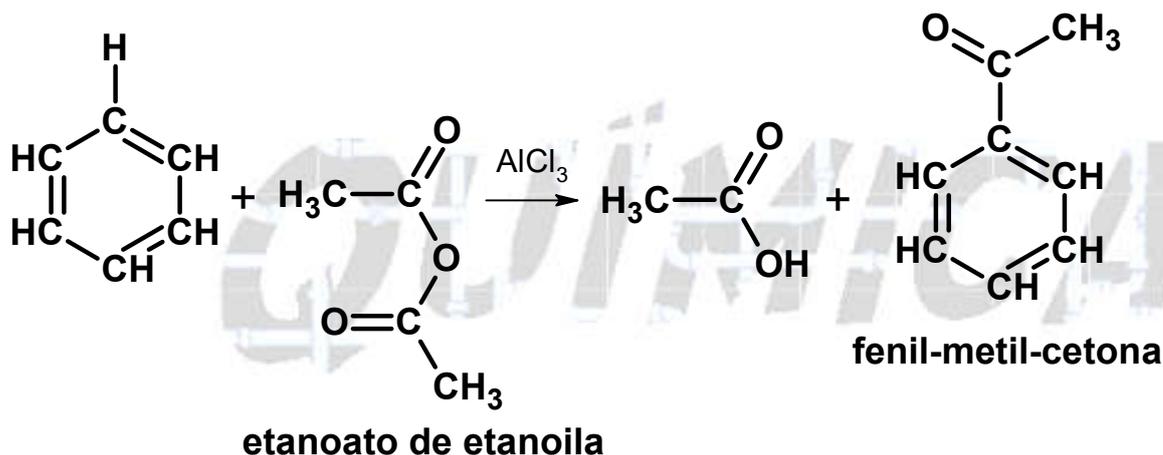
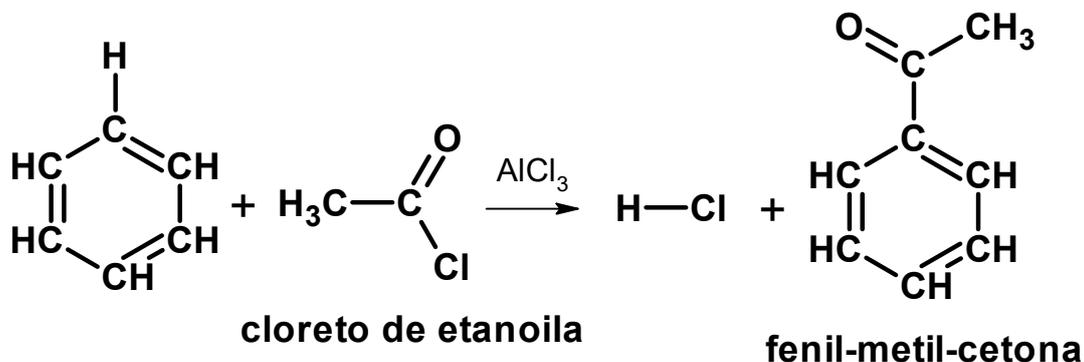
Dois exemplos possíveis deste outro reagente são:

- (A) cloreto de etanoila e etanoato de etanoila.
- (B) propanona e ácido etanoico.
- (C) brometo de etanoila e metanal.
- (D) brometo de propanoila e etanoato de etila.
- (E) etanol e etanal.

Resolução: alternativa A

O benzeno sofre acilação de Friedel-Crafts, com AlCl_3 a 80°C , produzindo a fenil metil cetona, então:





38ª Questão – Valor: 0,25

“A Olimpíada deve ser disputada sem o fantasma da fraude química, dentro do princípio de que, tanto quanto é importante competir, vencer é prova de competência”. (Jornal “O Globo”, 28/05/2016)

Considere que um atleta tenha consumido 64 mg de um anabolizante e que, após 4 dias, o exame antidoping tenha detectado apenas 0,25 mg deste composto. Assumindo que a degradação do anabolizante no organismo segue uma cinética de 1ª ordem, assinale a alternativa que apresenta o tempo de meia-vida da substância no organismo do atleta.

- (A) 4 horas
- (B) 6 horas
- (C) 8 horas
- (D) 12 horas
- (E) 48 horas

Resolução: alternativa D

Assumindo que a degradação do anabolizante no organismo segue uma cinética de 1ª ordem, vem:

$$m_{\text{final}} = \frac{m_{\text{inicial}}}{2^n} \Rightarrow 0,25 \text{ mg} = \frac{64 \text{ mg}}{2^n}$$

$$2^n = \frac{64}{0,25}$$

$$2^n = 256 \Rightarrow 2^n = 2^8$$

$$n = 8; t_{\text{total}} = 4 \text{ dias} = 96 \text{ h}$$

$$t_{\text{total}} = n \times t_{1/2}$$

$$96 \text{ h} = 8 \times t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = 12 \text{ horas}$$

39ª Questão – Valor: 0,25

Assinale a alternativa correta.

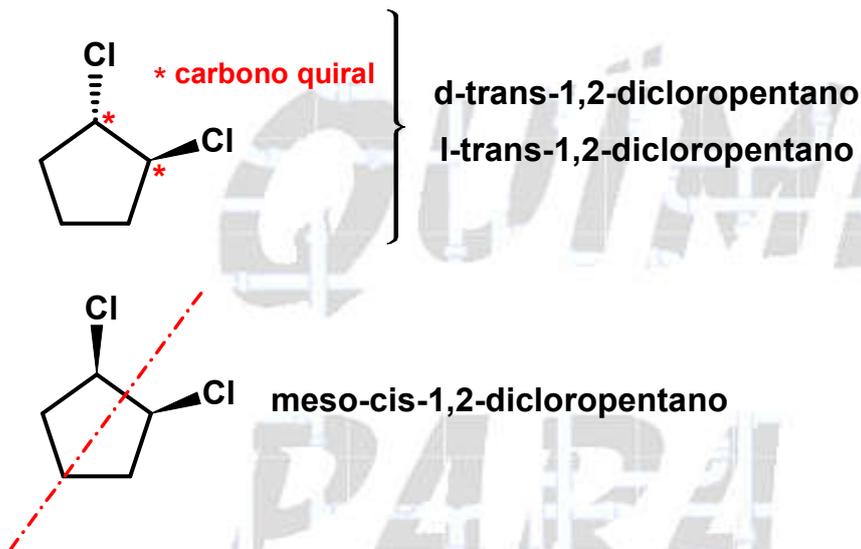
- (A) O 1,2-diclorociclopentano pode ser encontrado em duas configurações estereoisoméricas.
- (B) O metilcicloexano pode ser encontrado em duas configurações estereoisoméricas, que diferem entre si na posição do grupo metila (equatorial ou axial).
- (C) Existem dois enantiômeros do 1,3-dibromopropadieno.
- (D) Existem três diastereoisômeros do 1,4-diclorocicloexano.
- (E) Existem dois enantiômeros do 1,2-dicloroeteno.

Resolução: alternativa C

Análise das afirmações:

(A) Incorreta.

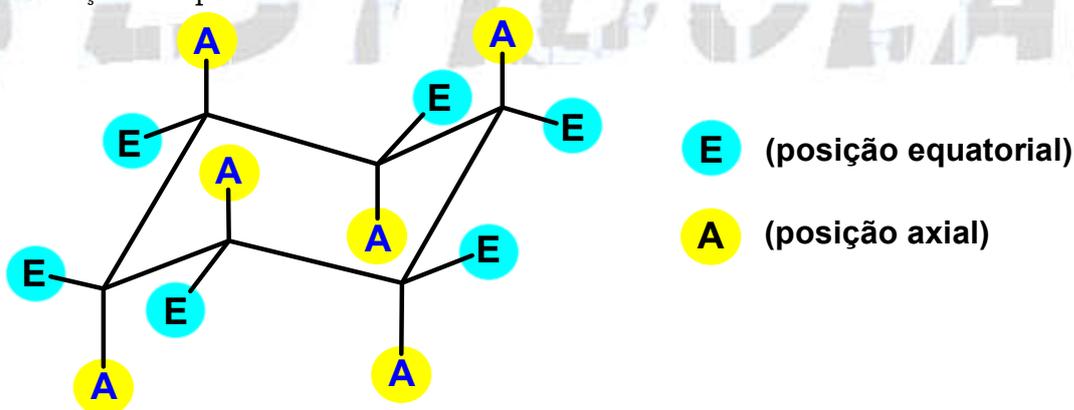
O 1,2-diclorociclopentano pode ser encontrado em três configurações estereoisoméricas:



(B) Incorreta.

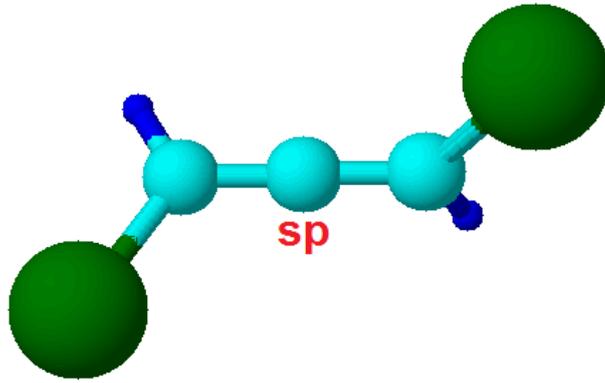
A conformação do metilcicloexano com o grupo metila equatorial é cerca de 1,7 kcal/mol mais estável do que aquela com o grupo metila em axial. Nas condições ambientes, 95 % das moléculas do metilcicloexano estão na conformação com o grupo metila equatorial.

Observação teórica: a conformação de cadeira é mais estável do que a de barco, mais de 99 % das moléculas estão em um dado instante nesta conformação. Por isso, ignora-se, a conformação de barco na resolução da questão.



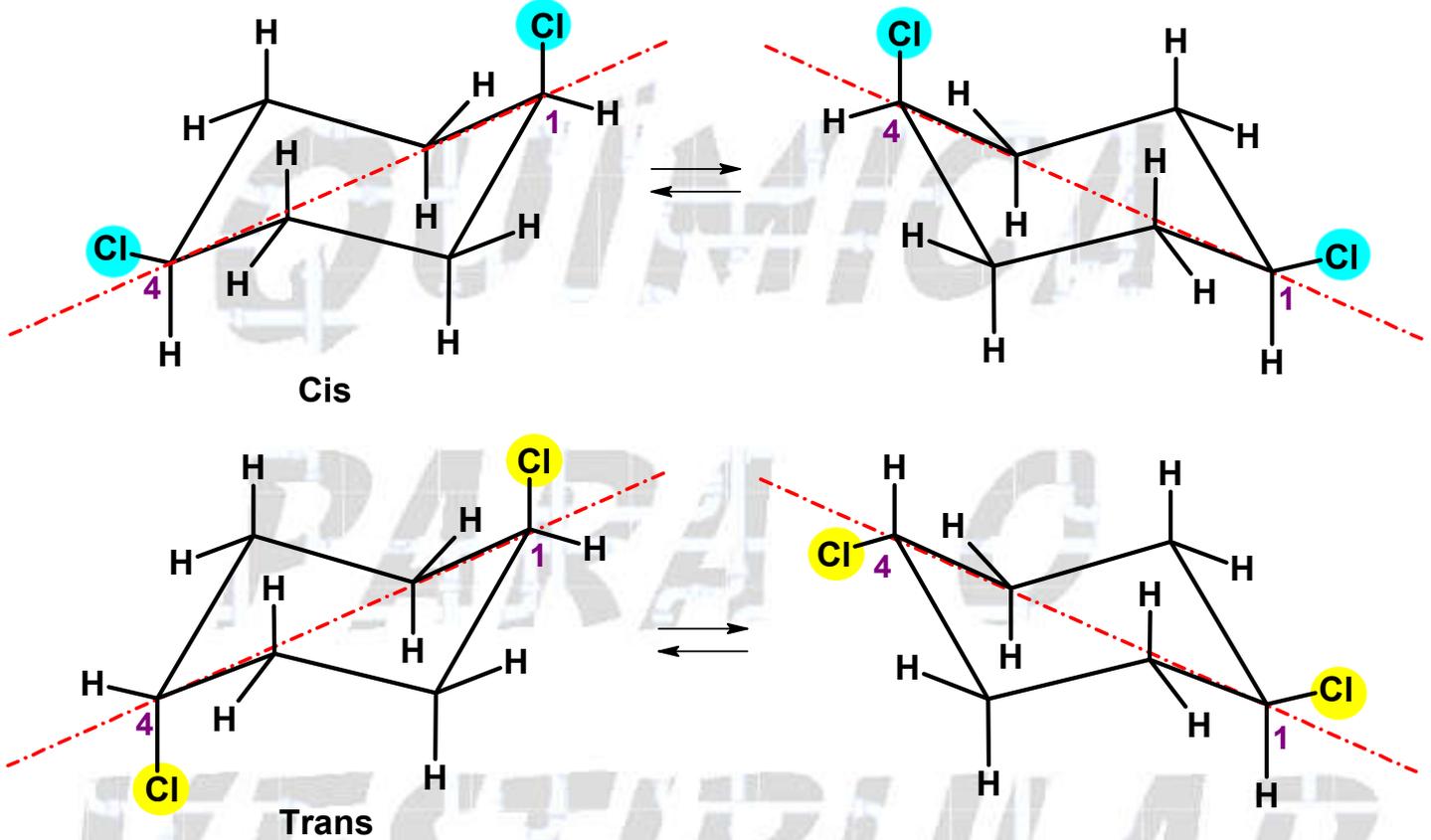
(C) Correta.

Existem dois enantiômeros do 1,3-dibromopropadieno (esta molécula não apresenta plano de simetria, ou seja, é opticamente ativa): d-1,3-dibromopropadieno e l-1,3-dibromopropadieno.



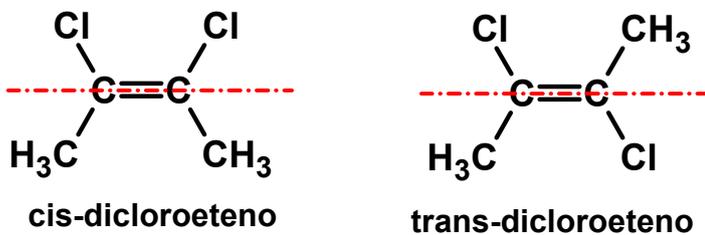
(D) Incorreta.

Existem dois diastereoisômeros do 1,4-diclorocicloexano:



(E) Incorreta.

Existem dois diastereoisômeros do 1,2-dicloroeteno:



40ª Questão – Valor: 0,25

Considere a reação, em equilíbrio, de produção do alvejante gasoso dióxido de cloro, que ocorre em um sistema reacional:



Nessa situação, assinale a alternativa correta.

- (A) A adição de mais clorito de sódio ao sistema desloca o equilíbrio da reação, de forma a produzir mais alvejante gasoso.
- (B) A razão entre as constantes de equilíbrio K_P/K_C é igual a $0,0820568 \cdot T$, em que T é a temperatura do sistema reacional, medida em kelvin.
- (C) A retirada parcial de cloreto de sódio do sistema desloca o equilíbrio da reação, de forma a produzir menos alvejante gasoso.
- (D) A constante de equilíbrio K_P é igual à constante de equilíbrio K_C .
- (E) Para duas diferentes temperaturas do sistema reacional, desde que elevadas e compatíveis com a manutenção do equilíbrio, o valor numérico da constante de equilíbrio K_P é o mesmo, mantendo inalterada a produção de alvejante gasoso.

Resolução: alternativa B

Análise das afirmações:

(A) Incorreta.

A adição de mais clorito de sódio sólido ao sistema não desloca o equilíbrio, pois sua concentração é constante.



$$K_{\text{equilíbrio}} = \frac{[\text{ClO}_2(\text{g})]^2}{[\text{Cl}_2(\text{g})]^1}$$

(B) Correta.

Para relacionarmos pressão parcial de um gás com o volume da mistura, número de mols e temperatura, nós precisamos de uma equação matemática adequada, a equação de estado de um gás: $P \times V = n \times R \times T$, na qual:

P = a pressão parcial que um dos gases exerce no equilíbrio.

V = volume da mistura gasosa em equilíbrio.

n = número de mols do gás.

R = constante universal dos gases.

Então, podemos deduzir:

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

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{R \times T} \Rightarrow [] = \frac{P}{R \times T}$$

Observação :

[] = concentração molar

Sendo assim temos as concentrações de cada substância gasosa expressas em função da pressão, da temperatura e da constante universal. Observe:

$$[C] = \frac{P_C}{R \times T}$$

$$[A] = \frac{P_A}{R \times T}$$

$$[D] = \frac{P_D}{R \times T}$$

$$[B] = \frac{P_B}{R \times T}$$

Substituindo as concentrações de cada substância gasosa na fórmula:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Teremos:

$$K_{eq} = \frac{\left(\frac{P_C}{R \times T}\right)^c \times \left(\frac{P_D}{R \times T}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{R \times T}\right)^a \times \left(\frac{P_B}{R \times T}\right)^b} = \frac{(P_C)^c \times (P_D)^d}{(P_A)^a \times (P_B)^b} \times \frac{\left(\frac{1}{R \times T}\right)^c \times \left(\frac{1}{R \times T}\right)^d}{\left(\frac{1}{R \times T}\right)^a \times \left(\frac{1}{R \times T}\right)^b}$$

$$K_{eq} = \frac{(P_C)^c \times (P_D)^d}{(P_A)^a \times (P_B)^b} \times \frac{(R \times T)^a \times (R \times T)^b}{(R \times T)^c \times (R \times T)^d}$$

$$K_{eq} = \frac{(P_C)^c \times (P_D)^d}{(P_A)^a \times (P_B)^b} \times \frac{(R \times T)^{(a+b)}}{(R \times T)^{(c+d)}}$$

$$K_{eq} = \frac{(P_C)^c \times (P_D)^d}{(P_A)^a \times (P_B)^b} \times (R \times T)^{(a+b)-(c+d)}$$

$$K_{eq} = \frac{(P_C)^c \times (P_D)^d}{(P_A)^a \times (P_B)^b} \times (R \times T)^{-\Delta n}$$

Como a constante de equilíbrio em função das pressões parciais dos gases (K_P) é dada por:

$$K_P = \frac{(P_C)^c \times (P_D)^d}{(P_A)^a \times (P_B)^b}$$

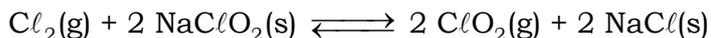
Teremos:

$$K_{eq} = \frac{(P_C)^c \times (P_D)^d}{(P_A)^a \times (P_B)^b} \times (R \times T)^{-\Delta n}$$

$$K_{eq} = K_P \times (R \times T)^{-\Delta n}$$

ou

$$K_P = K_{eq} \times (R \times T)^{\Delta n}$$



$$\left. \begin{aligned} K_C &= \frac{[\text{ClO}_2(\text{g})]^2}{[\text{Cl}_2(\text{g})]^1} \\ K_P &= \frac{(p_{\text{ClO}_2(\text{g})})^2}{(p_{\text{Cl}_2(\text{g})})^1} \end{aligned} \right\} K_P = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; T; \Delta n = 2 - 1 = 1$$

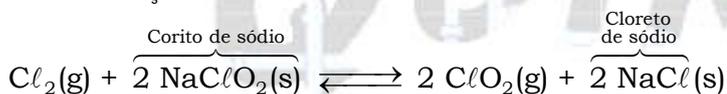
$$\frac{K_P}{K_C} = (R \cdot T)^{\Delta n}$$

$$\frac{K_P}{K_C} = (0,082 \cdot T)^1 = 0,082 \cdot T$$

Conclusão: a razão entre as constantes de equilíbrio K_P/K_C é igual a $0,0820568 \cdot T$, em que T é a temperatura do sistema reacional, medida em kelvin.

(C) Incorreta.

A retirada parcial de cloreto de sódio do sistema não desloca o equilíbrio da reação, pois sua concentração é constante.



$$K_{\text{equilíbrio}} = \frac{[\text{ClO}_2(\text{g})]^2}{[\text{Cl}_2(\text{g})]^1}$$

(D) Incorreta.

A constante de equilíbrio K_P não é igual à constante de equilíbrio K_C .

$$K_P = K_C \cdot 0,082 \cdot T$$

(E) Incorreta.

O valor numérico da constante de equilíbrio K_P varia com a temperatura.

$$\Delta G^0 = -R \times T \times \ln K_P = -2,303 \times R \times T \times \log K_P$$

$$\log K_P = \frac{-\Delta G^0}{2,303 \times R \times T}$$

QUESTÕES DISSERTATIVAS

DADOS

Informações de Tabela Periódica

Elemento	H	C	N	O	Mg	Al	Cl	K	Ca	Br	Sn	I
Massa atômica (u)	1,00	12,0	14,0	16,0	24,0	27,0	35,5	39,0	40,0	80,0	119	127
Número atômico	1	6	7	8	12	13	17	19	20	35	50	53

Constantes:

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

Constante Universal dos Gases = $0,082 atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 62,3 mmHg \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Constante Universal dos Gases = $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$\ln 2 = 0,693$ $\ln 3 = 1,1$ $e = 2,72$

Dados:

Entalpia padrão de formação da água gasosa pura a 298 K : $\Delta H_f^\circ = -242 \times 10^3 J \cdot mol^{-1}$

Entalpia de fusão do gelo: $\Delta H_{fusão} = 330 kJ \cdot kg^{-1}$

Capacidade calorífica específica média da água: $C_V = 4,2 kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

Equação de Nersnt:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

Conversão: $T(K) = t(^{\circ}C) + 273$

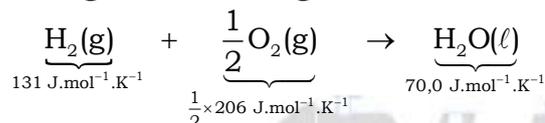
1ª Questão (valor 1,0) – O oxigênio e o hidrogênio combinam-se, em células de combustível, produzindo água líquida e gerando corrente elétrica. O máximo trabalho elétrico útil que essas células produzem é dado por $\Delta G^0 = -237 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$. Com base nos dados fornecidos, calcule o ponto de ebulição da água. Aproxime ΔH por ΔH^0 e ΔS por ΔS^0 .

Dados termodinâmicos:

$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$S^0 = 206 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$S^0 = 131 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$S^0 = 70,0 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$S^0 = 189 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
			$\Delta H_f^0 = -242 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$

Resolução:

O oxigênio e o hidrogênio combinam-se, em células de combustível, produzindo água líquida:



$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

$$\Delta S = [70,0 - (131 + 103)] \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = -164 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = -237 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

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

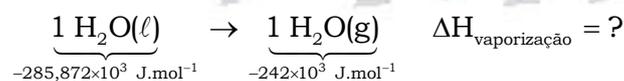
$$T = 298 \text{ K (25 } ^\circ\text{C)}$$

$$-237 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1} = \Delta H - 298 \text{ K} \times -164 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H = -48,872 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1} - 237 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -285,872 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

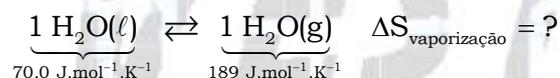
Dado do cabeçalho da prova : $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -242 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$



$$\Delta H_{\text{vaporização}} = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$$

$$\Delta H_{\text{vaporização}} = [-242 \times 10^3 - (-285,872 \times 10^3)] \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vaporização}} = +43,872 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$



$$\Delta S_{\text{vaporização}} = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

$$\Delta S_{\text{vaporização}} = (189 - 70,0) \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{vaporização}} = +119 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = 0 \text{ (equilíbrio)}$$

$$\Delta G = \Delta H_{\text{vaporização}} - T \times \Delta S_{\text{vaporização}}$$

$$0 = +43,872 \times 10^3 - T \times 119$$

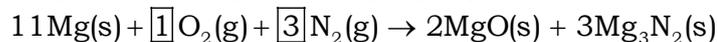
$$T = \frac{43,872 \times 10^3}{119} = 368,6722 \text{ K}$$

$$T \approx 368,7 \text{ K}$$

2ª Questão (valor 1,0) – Uma amostra de magnésio metálico reage completa e estequiometricamente com uma mistura de oxigênio e nitrogênio em proporção molar 1:3, respectivamente, produzindo óxido de magnésio (sólido) e nitreto de magnésio (sólido). Em seguida, adiciona-se água em excesso aos produtos. Determine as massas de nitreto de magnésio e de magnésio, necessárias para liberar 11,2 L de amônia nas CNTP, conforme o procedimento descrito.

Resolução:

Uma amostra de magnésio metálico reage completa e estequiometricamente com uma mistura de oxigênio e nitrogênio em proporção molar 1:3, então:



A partir da reação com água dos produtos da equação anterior, vem :

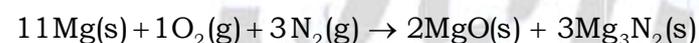
$$\text{Mg}_3\text{N}_2 = 100; V_{\text{Molar (CMTP)}} = 22,4 \text{ L.}$$



$$3 \times 100 \text{ g} \xrightarrow{\hspace{10em}} 6 \times 22,4 \text{ L}$$

$$m_{\text{Mg}_3\text{N}_2} \xrightarrow{\hspace{10em}} 11,2 \text{ L}$$

$$m_{\text{Mg}_3\text{N}_2} = 25 \text{ g}$$

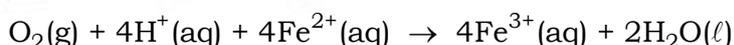


$$11 \times 24 \text{ g} \xrightarrow{\hspace{10em}} 3 \times 100 \text{ g}$$

$$m_{\text{Mg}} \xrightarrow{\hspace{10em}} 25 \text{ g}$$

$$m_{\text{Mg}} = 22 \text{ g}$$

3ª Questão (valor 1,0) – Com base nos potenciais-padrão de redução (E°_{red}) disponíveis abaixo, determine a constante de equilíbrio para a oxidação do íon Fe^{2+} por oxigênio, a 25 °C, em meio ácido, de acordo com a reação:

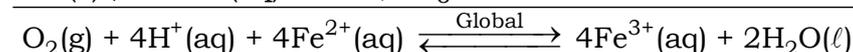
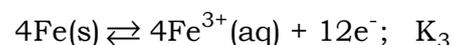
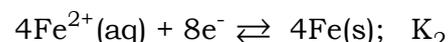
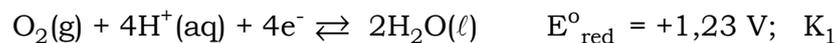


Dados:



Resolução:

Para a obtenção da reação global, vem:



$$K_{\text{eq}} = K_1 \times K_2 \times K_3$$

Potencial padrão (E) para a comparação = 0 V (25 °C)

A partir da equação de Nernst fornecida no cabeçalho da prova, vem :

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \times \log K$$

n = número de mols de elétrons transferidos.

Para K_1 :

$$0 = +1,23 - \frac{0,0592}{4} \times \log K_1$$

$$\log K_1 = 83,108108 \Rightarrow K_1 = 10^{83,108108}$$

Para K_2 :

$$0 = -0,450 - \frac{0,0592}{8} \times \log K_2$$

$$\log K_2 = -60,81081 \Rightarrow K_2 = 10^{-60,81081}$$

Para K_3 :

$$0 = +0,0430 - \frac{0,0592}{12} \times \log K_3$$

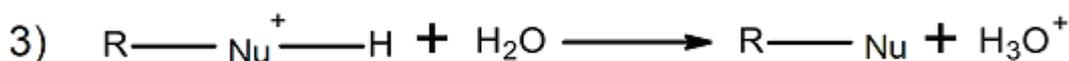
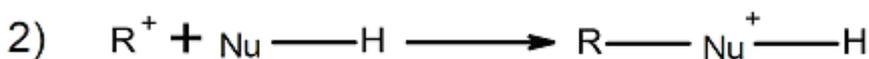
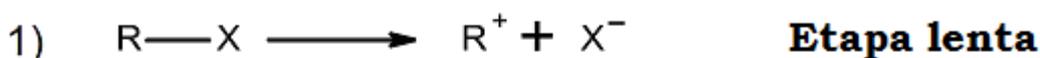
$$\log K_3 = +8,712162 \Rightarrow K_3 = 10^{8,712162}$$

$$K_{eq} = K_1 \times K_2 \times K_3 = 10^{83,108108} \times 10^{-60,81081} \times 10^{8,712162}$$

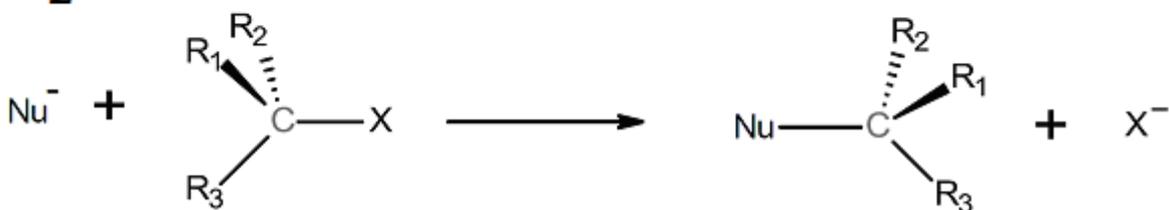
$$K_{eq} = 10^{31,013514} \approx 10^{31,01}$$

4ª Questão (valor 1,0) – As chamadas reações de substituição nucleofílica estão entre as mais importantes da Química Orgânica. Elas podem ser unimoleculares (reações SN_1) ou bimoleculares (reações SN_2). Os esquemas abaixo, nos quais **Nu** representa o nucleófilo e **X** o grupo de saída, ilustram de forma simplificada os mecanismos destas reações.

Reações SN_1



Reações SN_2



Considere a reação de substituição nucleofílica entre o (S)-3-bromo-3-metil-hexano e a água (em acetona).

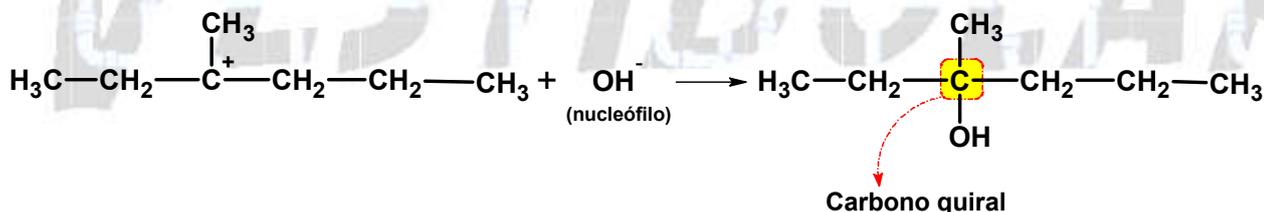
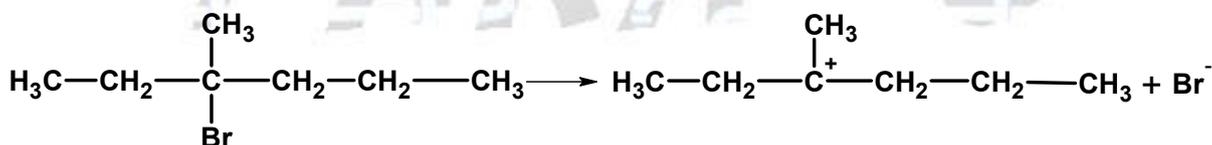
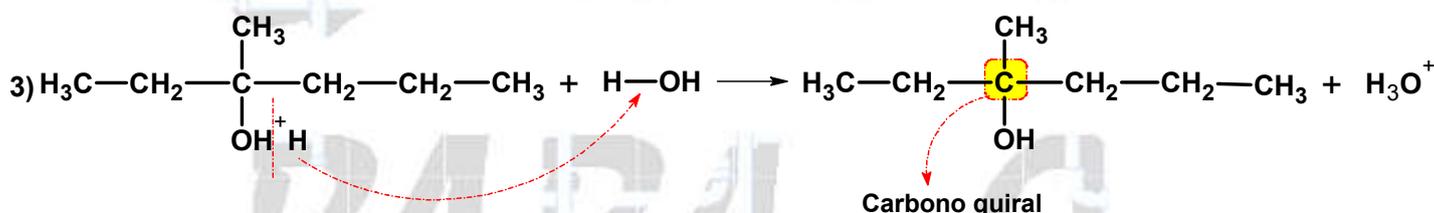
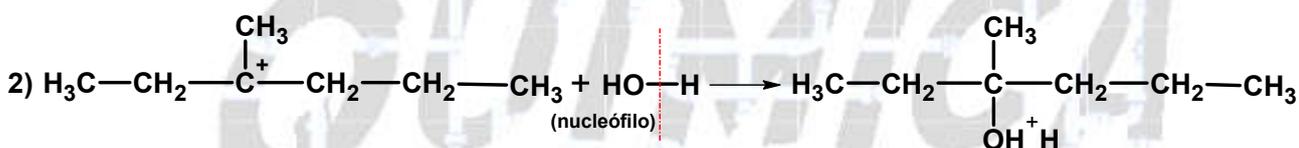
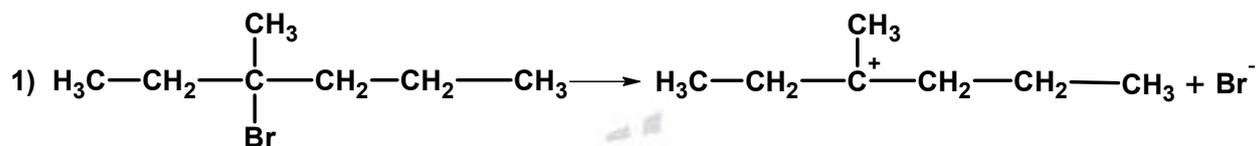
a) Esta reação se processa por um mecanismo SN₁ ou SN₂? Justifique sua resposta.

b) Identifique, pela nomenclatura IUPAC, o(s) principal(is) produto(s) orgânico(s) desta reação.

Resolução:

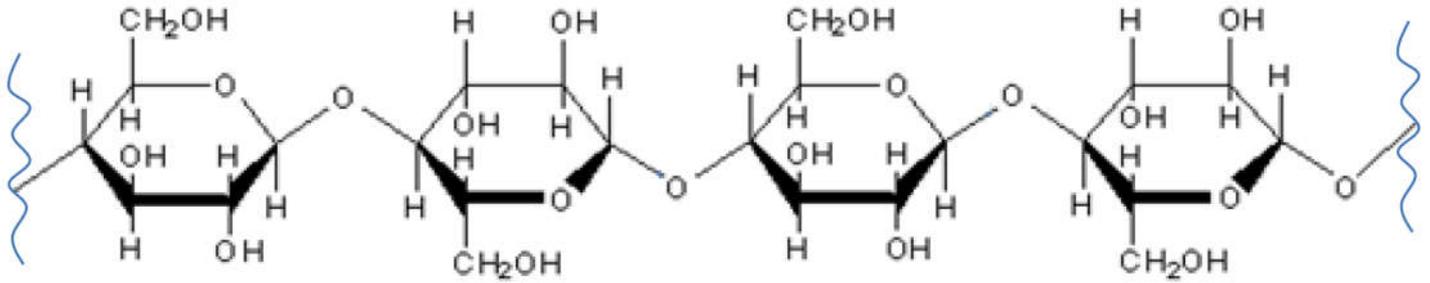
a) O mecanismo SN₁ ocorre na presença de acetona (propanona) que não fornece OH⁻, neste caso a água faz isto.

O mecanismo SN₂ ocorre na presença de NaOH que fornece o produto de hidrólise (OH⁻).
Conclusão: esta reação se processa pelo mecanismo SN₁.



b) Os principais produtos orgânicos desta reação são os isômeros: (S)3-metil-hexan-3-ol e (R)3-metil-hexan-3-ol.

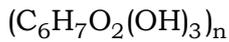
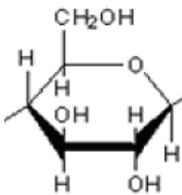
5ª Questão (valor 1,0) – A celulose é um polímero natural constituído por milhares de meros originados da glicose ligados entre si. Um segmento desse polímero é representado por:



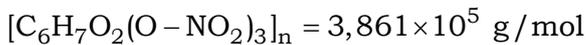
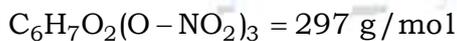
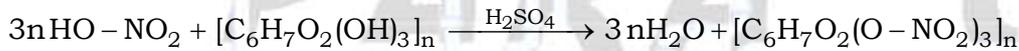
Produz-se o trinitrato de celulose fazendo-se reagir celulose com ácido nítrico, na presença de ácido sulfúrico. Assim sendo, calcule o número de unidades monoméricas necessárias para gerar a cadeia polimérica de uma amostra padrão de trinitrato de celulose, cuja massa molar é $3,861 \times 10^5$ g/mol.

Resolução:

Unidade monomérica:



Reação de esterificação com ácido nítrico :



$$n \times 297 = 3,861 \times 10^5$$

$$n = 0,013 \times 10^5 = 1.300$$

Número de unidades monoméricas necessárias para gerar a cadeia polimérica = 1.300.

6ª Questão (valor 1,0) – Uma solução aquosa **A**, preparada a partir de ácido bromídrico, é diluída com água destilada até que sua concentração seja reduzida à metade. Em titulação, 50 mL da solução diluída consomem 40 mL de uma solução hidróxido de potássio 0,25 mol/L. Determine a concentração da solução **A**, em g/L.

Resolução:

Cálculo do número de mols de hidróxido de potássio utilizado na titulação :

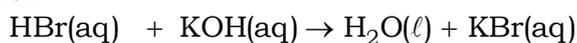
$$[KOH] = 0,25 \text{ mol/L}$$

$$V = 40 \text{ mL}$$

$$1.000 \text{ mL} \text{ ——— } 0,25 \text{ mol}$$

$$40 \text{ mL} \text{ ——— } n_{KOH}$$

$$n_{KOH} = 0,01 \text{ mol}$$



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

$$0,01 \text{ mol} \text{ ——— } 0,01 \text{ mol}$$

50 mL (0,05 L) da solução diluída consomem 0,01 mol de KOH, então :

$$[\text{HBr}]_{\text{diluída}} = \frac{n_{\text{HBr}}}{V} = \frac{0,01}{0,05} = 0,2 \text{ mol/L}$$

De acordo com o texto :

$$[\text{HBr}]_{\text{diluída}} = \frac{[\text{HBr}]_{\text{inicial}}}{2}$$

$$0,2 \text{ mol/L} = \frac{[\text{HBr}]_{\text{inicial}}}{2}$$

$$[\text{HBr}]_{\text{inicial}} = 0,4 \text{ mol/L}$$

$$\text{HBr} = 81$$

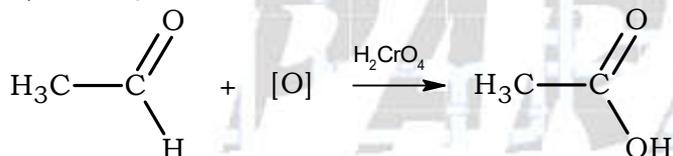
$$c_{\text{HBr}}(\text{inicial}) = 0,4 \times 81 = 32,4 \text{ g/L}$$

7ª Questão (valor 1,0) – Dê as fórmulas estruturais planas dos compostos orgânicos eletronicamente neutros, oriundos do etanal, em cada uma das reações abaixo:

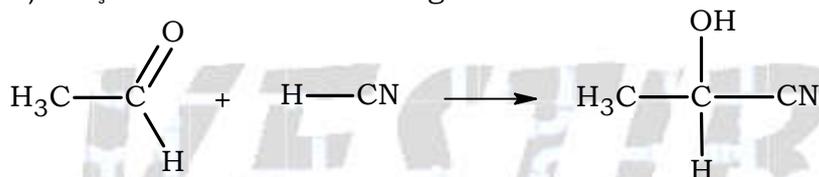
- oxidação com ácido crômico;
- adição de cianeto de hidrogênio;
- adição de bissulfito de sódio;
- redução com boroidreto de sódio;
- reação de Tollens (solução de nitrato de prata amoniacal).

Resolução:

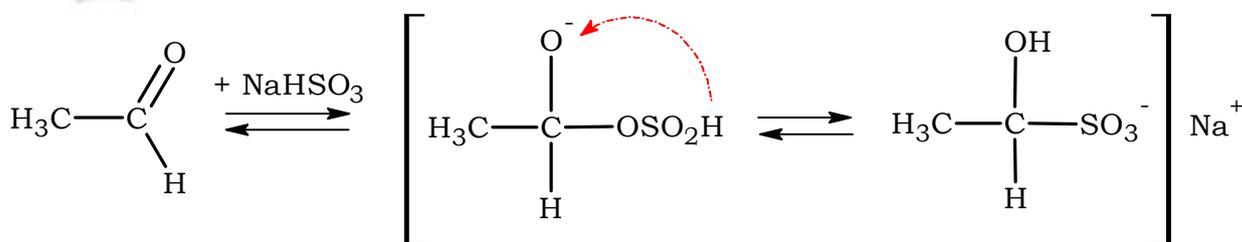
a) Oxidação com ácido crômico:



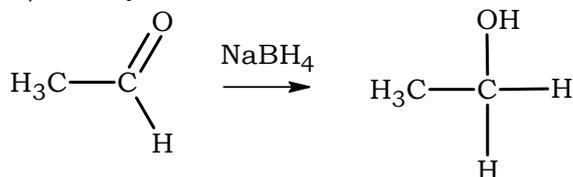
b) Adição de cianeto de hidrogênio:



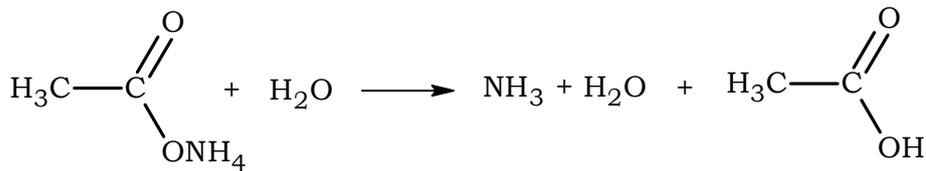
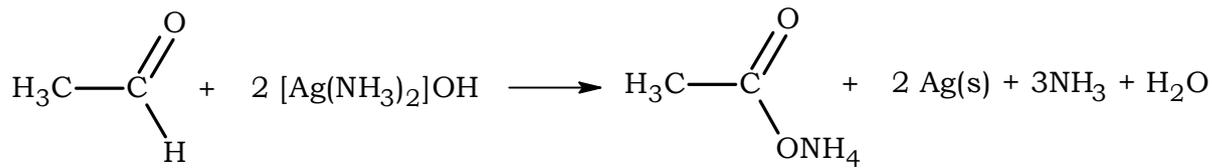
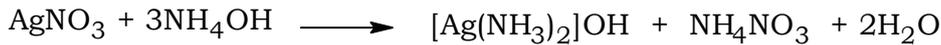
c) Adição de bissulfito de sódio:



d) Redução com boroidreto de sódio:



e) Reação de Tollens (solução de nitrato de prata amoniacal):



8ª Questão (valor 1,0) – Determine, utilizando as informações abaixo, as possíveis funções químicas de uma substância orgânica composta por carbono, hidrogênio e oxigênio, sabendo que:

- 1) a massa molar da substância é representada pela expressão $14n + 18$;
- 2) as frações mássicas de carbono, hidrogênio e oxigênio são representadas respectivamente pelas expressões: $6n/(7n+9)$, $(n+1)/(7n+9)$ e $8/(7n+9)$;
- 3) n é o número de átomos de carbono da sua fórmula mínima;
- 4) na substância, o número de mols de oxigênio é $1/4$ (um quarto) do número de mols de carbono.

Resolução:

$$\text{C} = 12; \text{H} = 1; \text{O} = 16.$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$m_{\text{carbono}} = \frac{6n}{(7n+9)} \Rightarrow n_{\text{carbono}} = \frac{6n}{(7n+9) \times 12} = \frac{n}{(7n+9) \times 2}$$

$$m_{\text{hidrogênio}} = \frac{(n+1)}{(7n+9)} \Rightarrow n_{\text{hidrogênio}} = \frac{(n+1)}{(7n+9) \times 1} = \frac{(n+1)}{(7n+9)}$$

$$m_{\text{oxigênio}} = \frac{8}{(7n+9)} \Rightarrow n_{\text{oxigênio}} = \frac{8}{(7n+9) \times 16} = \frac{1}{(7n+9) \times 2}$$

$$\text{Na substância } n_{\text{oxigênio}} = \frac{1}{4} \times n_{\text{carbono}}$$

$$\frac{1}{(7n+9) \times 2} = \frac{1}{4} \times \frac{n}{(7n+9) \times 2} \Rightarrow n = 4$$

$$\text{C}_{\frac{n}{(7n+9) \times 2}} \text{H}_{\frac{(n+1)}{(7n+9)}} \text{O}_{\frac{1}{(7n+9) \times 2}} \Rightarrow \text{C}_{\frac{n}{2}} \text{H}_{\frac{(n+1)}{2}} \text{O}_{\frac{1}{2}} \Rightarrow \text{C}_n \text{H}_{2(n+1)} \text{O} \text{ (fórmula mínima)}$$

$$(\text{C}_n \text{H}_{2(n+1)} \text{O}) \times n' = 14n + 18$$

$$(12n + 2n + 2 + 16) \times n' = 14n + 18$$

$$(14n + 18) \times n' = 14n + 18$$

$$n' = 1$$

Para $n = 4$, vem:

$$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \} \text{Álcool ou éter.}$$

9ª Questão (valor 1,0) – Um primeiro estudo da cinética da reação $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ foi feito a 250 K, fornecendo os dados da tabela abaixo:

$[\text{SO}_2]$, mol/L	$[\text{O}_3]$, mol/L	Taxa, mol/(L.s)
0,25	0,40	0,118
0,25	0,20	0,118
0,75	0,20	1,062

Um segundo estudo foi então realizado a 400 K, fornecendo:

$[\text{SO}_2]$, mol/L	$[\text{O}_3]$, mol/L	Taxa, mol/(L.s)
0,50	0,30	1,425

Com base nesses dados, estime a energia de ativação da referida reação.

Resolução:

A partir da análise da tabela, teremos:

$$v = K \times [\text{SO}_2]^a \times [\text{O}_3]^b$$

$$0,118 = K \times (0,25)^a \times (0,40)^b \quad \text{(I)}$$

$$0,118 = K \times (0,25)^a \times (0,20)^b \quad \text{(II)}$$

Dividindo I por II, vem:

$$\frac{(0,40)^b}{(0,20)^b} = 1 \Rightarrow 2^b = 2^0$$

$$b = 0$$

$$v = K \times [\text{SO}_2]^a \times [\text{O}_3]^b$$

$$0,118 = K \times (0,25)^a \times (0,20)^b \quad \text{(II)}$$

$$1,062 = K \times (0,75)^a \times (0,20)^b \quad \text{(III)}$$

Dividindo III por II, vem:

$$\frac{(0,75)^a}{(0,25)^a} = \frac{1,062}{0,118} \Rightarrow 3^a = 3^2$$

$$a = 2$$

Equação da velocidade:

$$v = K \times [\text{SO}_2]^2 \times [\text{O}_3]^0$$

$$v = K \times [\text{SO}_2]^2$$

A 250K:

$$[\text{SO}_2] = 0,25 \text{ mol/L}$$

$$[\text{O}_3] = 0,20 \text{ mol/L}$$

$$v = 0,118 \text{ mol/(L.s)}$$

Substituindo estes valores de concentração na equação da velocidade, teremos:

$$v = K \times [\text{SO}_2]^2$$

$$0,118 = K \times (0,25)^2$$

$$K_{250 \text{ K}} = 1,888$$

A 400 K, vem:

$$[\text{SO}_2] = 0,50 \text{ mol/L}$$

$$[\text{O}_3] = 0,30 \text{ mol/L}$$

$$v = 1,425 \text{ mol/(L.s)}$$

Substituindo estes valores de concentração na equação da velocidade, teremos:

$$v = K \times [\text{SO}_2]^2$$

$$1,425 = K \times (0,50)^2$$

$$K_{400\text{K}} = 5,7$$

$$K = A \times e^{\frac{-E_{\text{ativação}}}{R \times T}}$$

$$\ln K = \ln A + \ln \left(e^{\frac{-E_{\text{ativação}}}{R \times T}} \right)$$

$$\ln K = \ln A + \frac{-E_{\text{ativação}}}{R \times T}$$

$$\ln K_{400\text{K}} = \ln A + \frac{-E_{\text{ativação}}}{R \times 400}$$

$$\ln K_{250\text{K}} = \ln A + \frac{-E_{\text{ativação}}}{R \times 250}$$

$$\begin{cases} \ln 5,7 = \ln A + \frac{-E_{\text{ativação}}}{R \times 400} \\ \ln 1,888 = \ln A + \frac{-E_{\text{ativação}}}{R \times 250} \end{cases}$$

Subtraindo a primeira linha da segunda, vem:

$$\ln 5,7 - \ln 1,888 = \frac{-E_{\text{ativação}}}{R \times 400} + \frac{E_{\text{ativação}}}{R \times 250}$$

$$\ln \frac{5,7}{1,888} = \frac{-E_{\text{ativação}}}{R \times 400} + \frac{E_{\text{ativação}}}{R \times 250}$$

$$\ln \frac{5,7}{1,888} \approx \ln 3 = 1,1 \text{ (valor fornecido no cabeçalho da prova)}$$

$$1,1 = \frac{-E_{\text{ativação}}}{R \times 400} + \frac{E_{\text{ativação}}}{R \times 250}$$

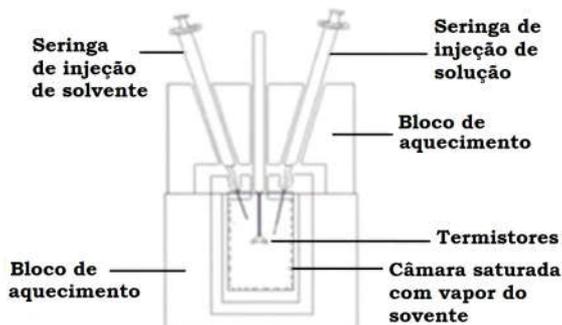
$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$1,1 = \frac{-E_{\text{ativação}} \times 250}{8,314 \times 400 \times 250} + \frac{E_{\text{ativação}} \times 400}{8,314 \times 250 \times 400}$$

$$1,1 \times 8,314 \times 250 \times 400 = 150 \times E_{\text{ativação}}$$

$$E_{\text{ativação}} = 6.096,9333 \text{ J} \approx 6,097 \text{ kJ}$$

10ª Questão (valor 1,0) – A técnica de Osmometria de Pressão de Vapor (OPV) permite determinar a massa molar de uma substância desconhecida através da quantificação da diferença de temperatura (ΔT) entre uma gota de solução diluída da substância desconhecida e uma gota do solvente puro utilizado nesta diluição, em câmara saturada com o mesmo solvente, conforme o dispositivo abaixo.



A diferença de temperatura (ΔT) tem relação direta com o abaixamento da pressão de vapor (ΔP), conforme a expressão:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{P_0 \Delta H_{\text{vap}}} \cdot \Delta P$$

em que R = constante universal dos gases ideais, T_0 = temperatura de ebulição do solvente puro, P_0 = pressão de vapor do solvente puro e ΔH_{vap} = entalpia de vaporização do solvente puro.

Demonstre que, segundo a técnica de OPV, a massa molar M_1 de uma substância desconhecida pode ser quantificada por:

$$M_1 = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{vap}}} \cdot \frac{W_1 M_0}{\Delta T}$$

em que M_0 = massa molar do solvente e W_1 = fração mássica do soluto desconhecido na solução diluída.

Resolução:

A partir da equação fornecida para o cálculo de ΔT , vem:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{P_0 \Delta H_{\text{vap}}} \cdot \Delta P \quad (\text{I})$$

Para soluções diluídas : $n_1 + n_0 \approx n_0$.

$$\frac{\Delta P}{P_0} = X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_0} = \frac{n_1}{n_0} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_0}{M_0}} = \frac{m_1 \times M_0}{m_0 \times M_1}$$

$$W_1 (\text{fração mássica do soluto}) = \frac{m_1}{m_0}$$

$$\frac{\Delta P}{P_0} = W_1 \times \frac{M_0}{M_1} \quad (\text{II})$$

Substituindo (II) em (I), teremos :

$$\Delta T = W_1 \times \frac{M_0}{M_1} \times \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{vap}}}$$

Isolando M_1 , vem :

$$M_1 = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{vap}}} \cdot \frac{W_1 M_0}{\Delta T} \quad (\text{conforme se queria demonstrar})$$