

## GABARITO COMENTADO

## FOLHA DE DADOS

## Informações de Tabela Periódica

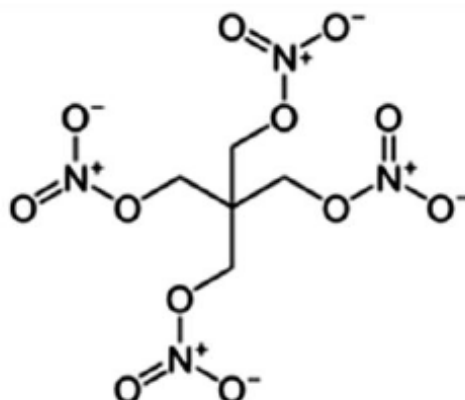
Elemento	H	C	N	O	F	Al	Cl	Zn	Sn	I
Massa atômica (u)	1,00	12,0	14,0	16,0	19,0	27,0	35,5	65,0	118,7	127,0
Número atômico	1	6	7	8	9	13	17	30	50	53

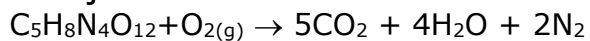
**Constantes:**Constante de Faraday =  $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ Constante Universal dos Gases =  $82,058 \text{ cm}^3\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ Número de Avogadro:  $N_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  $\log 3 = 0,50$      $\ln 2 = 0,7$      $\sqrt{3} = 1,7$      $\sqrt{30} = 5,5$ **Dados:**Massa específica do estanho =  $7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ Calor de combustão do monóxido de carbono (a 298 K e 1 atm) =  $-283 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$ 

Substância	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Calor específico médio $C_p$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	0,03	0,04	0,03	0,03

## Questão 01

Uma amostra de 1,264 g de Nitropenta, uma substância sólida explosiva cuja fórmula estrutural é dada abaixo, é detonada num vaso fechado resistente de  $0,050 \text{ dm}^3$  de volume interno, pressurizado com a quantidade estequiométrica de oxigênio puro, a 300 K, necessária para a combustão completa. Calcule a pressão inicial do vaso, considerando o comportamento dos gases como ideal.



**Solução:**

1 mol — 1 mol

$$n = \frac{1,264 \text{ g}}{316 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol de } \text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$$

$$n_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

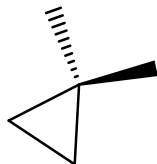
$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{4 \times 10^{-3} \times 0,082 \times 300}{5 \times 10^{-2}} = 1,968 \text{ atm}$$

**Questão 02**

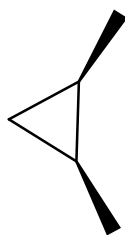
Desenhe as fórmulas estruturais espaciais de todos os isômeros do dimetilciclopropano, escrevendo as respectivas nomenclaturas IUPAC.

**Solução:**

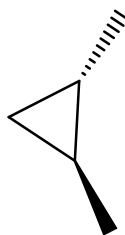
Isômeros a partir do dimetilciclopropano



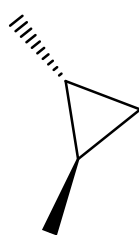
1,1-dimetilciclopropano



cis-1,2-dimetilciclopropano

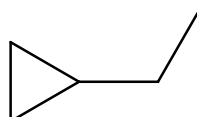


(d)trans-1,2-dimetilciclopropano

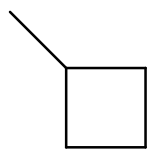


(*l*)trans-1,2-dimetilciclopropano

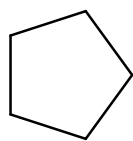
Todos os isômeros de cadeia:



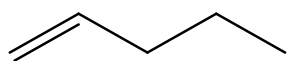
Etilciclopropano



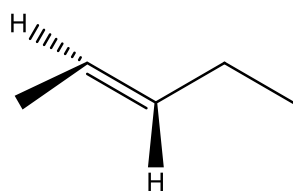
Metilciclobutano



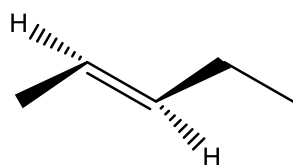
Ciclopentano



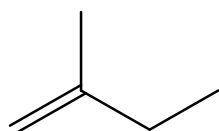
Pent-1-eno



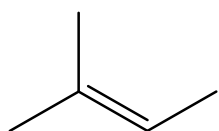
E-pent-2-eno



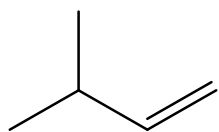
Z-pent-2-eno



Metilbut-1-eno



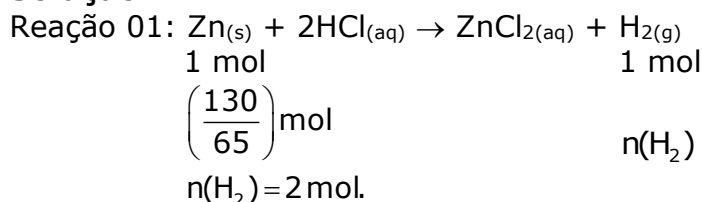
Metilbut-2-eno



3-metilbut-1-eno

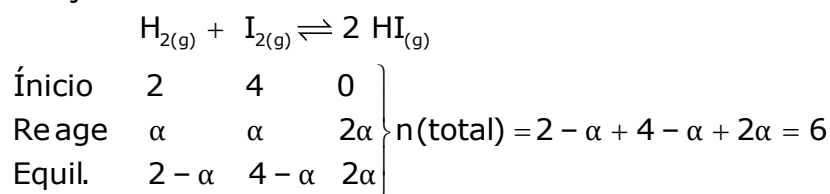
<b>Questão 03</b>	
-------------------	--

Tomou-se uma amostra de 130 g de zinco metálico para reagir com uma solução aquosa diluída de ácido clorídrico em quantidade estequiométrica. Dessa reação, observou-se a formação de gás, que foi aquecido a 227 °C e transportado para um balão fechado de 50 L. Esse balão continha, inicialmente, iodo em fase gasosa a 227 °C e 3,28 atm. Após o equilíbrio, verificou-se que a constante de equilíbrio  $K_c$  a 227 °C é igual a 160. Considerando que a temperatura permaneceu constante durante o processo, determine a pressão final total no balão.

**Solução:**

- Cálculo do número de mol de  $I_2$ , considerando-o como um gás ideal:  $PV = n(H_2) RT$   
 $3,28 \times 50 = n(H_2) \times 0,082 \times 500$   
 $n(H_2) = 4 \text{ mol.}$

## Reação 02:



$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{4\alpha^2}{(2-\alpha) \cdot (4-\alpha)} = 160$$

$$\alpha^2 = 40 \cdot (2-\alpha) \cdot (4-\alpha)$$

$$\alpha^2 = 40 \cdot (8 - 2\alpha - 4\alpha + \alpha^2)$$

$$\alpha^2 = 40 \cdot (8 - 6\alpha + \alpha^2)$$

$$\alpha^2 = 320 - 240\alpha + 40\alpha^2$$

$$39\alpha^2 - 240\alpha + 320 = 0$$

$$\Delta = (240)^2 - 4 \cdot (39) \cdot (320)$$

$$\Delta = 7680$$

$$\alpha = \frac{240 \pm 87,63}{78} \rightarrow \begin{matrix} 1,95 \\ 4,20 \end{matrix}$$

→ Cálculo da pressão total do sistema:

Considerando que os gases apresentam comportamento do gás ideal:  $PV = nRT$

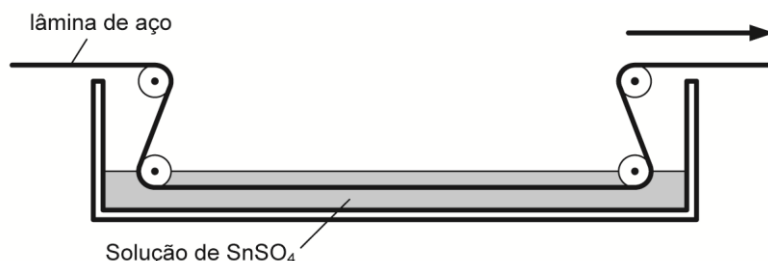
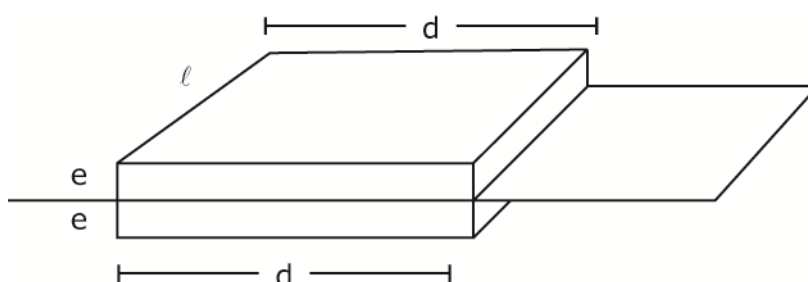
$$P_T \cdot V_T = n_T \cdot R \cdot T$$

$$P_T \cdot 50 = 6 \cdot 0,082 \cdot 500$$

$$P_T = 4,92 \text{ atm.}$$

<b>Questão 04</b>	
-------------------	--

O esquema abaixo representa um projeto para uma instalação de estanhagem eletrolítica contínua de lâminas de aço alimentada por uma bobina de 1,0 m de largura.

**Solução:**

No filme final depositado, a massa poderá ser expressa por:

$$m_{\text{sn}} = \mu \cdot v \Rightarrow m_{\text{sn}} = \mu \cdot 2 \times e \times l \times d \quad (1)$$

Tempo de deposição:  $v = \frac{d}{\Delta t} \Rightarrow \Delta t = \frac{d}{v} \quad (2)$

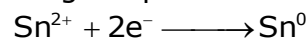
Densidade de corrente:

$$J = \frac{i}{A} = \frac{i}{d \cdot l} \Rightarrow i = J \cdot d \cdot l \quad (3)$$

Corrente elétrica:

$$i = \frac{\Delta q}{\Delta t} \Rightarrow \Delta q = i \Delta t \quad (4)$$

Carga depositada:



O número de mols de estanho e o número de mols de elétrons é dado por:

$$n_{\text{sn}} = \frac{m_{\text{sn}}}{MM_{\text{sn}}} \text{ e } n_{e^-} = 2 \times n_{\text{sn}}$$

$$1 \text{ mol } e^- \text{ — } 96500 \text{ C}$$

$$2 \times n_{\text{sn}} \text{ — } \Delta q$$

$$\Delta q = 2 \times n_{\text{sn}} \times 96500 \text{ C}$$

$$\Delta q = 2 \times \frac{m_{\text{sn}}}{MM_{\text{sn}}} \times 96500 \text{ C} \quad (5)$$

Juntando (1), (2), (3), (4) e (5)

$$2 \times \frac{m_{sn}}{MM_{sn}} \times 96500 = J \cdot d \ell \frac{d}{v}$$

$$2 \times \frac{\mu \times 2 \times e \times \ell \times d}{MM_{sn}} \times 96500 = \frac{J \cdot d \ell \cdot d}{v}$$

$$d = \frac{4 \times \mu \times e \times v \times 96500}{MM_{sn} \cdot J}$$

$$d = \frac{4 \times \frac{7 \cdot g}{cm^3} \times 8,48 \cdot 10^{-6} \cdot m \times \frac{2m}{s} \times 96500 C}{118,7g \times 25 \frac{C}{s \cdot m^2}} = 15442m$$

Como o rendimento da deposição é 96,5%, então:

$$d = \frac{15442}{0,965} = 16002 \text{ m} \approx 16 \text{ km.}$$

b) Tempo de deposição para 1km

$$v = \frac{d}{\Delta t} \Rightarrow \frac{1000m}{\Delta t} = 2m/s$$

$$\Delta t = 500 \text{ s}$$

• Área total de depósito:

$$\Delta_t = 1000m \times 1m = 1000m^2$$

• Corrente total:

$$i_t = 25 \frac{A}{m^2} \times 1000m^2 = 25kA$$

Pot = U x i, onde U é a ddp da fonte de alimentação e i é a corrente requisitada por esta mesma fonte.

$$\text{Como Pot} = \frac{E}{\Delta t}, \text{ então } E = U \cdot i \cdot \Delta t$$

Logo:

$$E = 3V \cdot 25 \cdot 10^3 A \cdot 500s = 37,5 \cdot 10^6 J$$

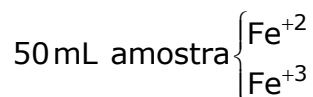
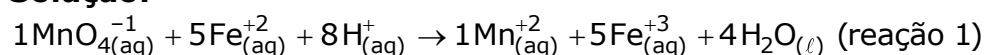
$$1kWh \text{ _____ } 3,6 \cdot 10^6 J$$

$$x \text{ _____ } 37,5 \cdot 10^6 J$$

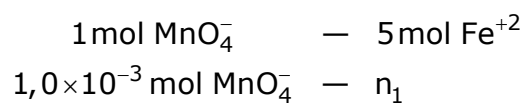
$$x = 10,41 \text{ kWh}$$

<b>Questão 05</b>	
-------------------	--

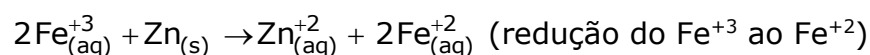
Uma pequena indústria farmacêutica constatou que a água destinada aos seus processos produtivos encontrava-se contaminada por ferro. O técnico responsável pelo laboratório de controle de qualidade coletou uma amostra de 50,0 mL da água de processo e realizou uma titulação com solução padronizada 0,025 mol/L de  $\text{KMnO}_4$ , em meio ácido. À medida que a reação progredia, o técnico observou que a coloração violeta-escuro, característica da solução de permanganato de potássio adicionada, tornava-se rapidamente clara, sinalizando a redução do  $\text{MnO}_4^{1-}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  por  $\text{Fe}^{2+}$ . Após a adição de 40,0 mL de titulante, a cor violeta do permanganato de potássio passou a prevalecer, indicando que todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  haviam sido consumidos ao serem oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$ . A seguir, a amostra foi tratada com zinco metálico, de modo que todos os íons  $\text{Fe}^{3+}$  foram convertidos em íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Em uma última etapa, foram adicionados 60,0 mL da mesma solução de  $\text{KMnO}_4$ , oxidando todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Determine as concentrações molares dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na amostra inicial.

**Solução:**

$$n^\circ \text{ mol } (\text{MnO}_4^-) = \text{M.V.} = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 40 \times 10^{-3} \text{ L} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (\text{gasto na 1ª titulação})$$

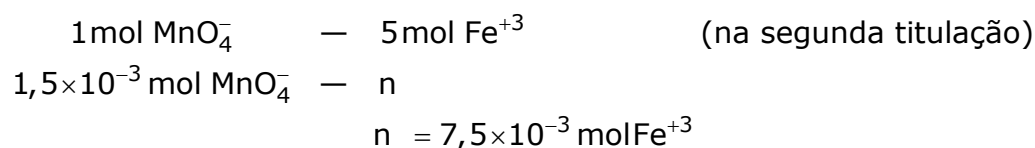


$$n_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}^{+2} \rightarrow [\text{Fe}^{+2}] = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



A reação 1 ocorre novamente

$$n(\text{MnO}_4^-) = \text{MV} = 2,5 \times 10^{-3} \times 60 \times 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



( $n^\circ \text{ mol Fe}^{+3}$  -  $n^\circ \text{ mol Fe}^{+3}$  formado na 1ª titulação)

$$\text{No início: } 7,5 \times 10^{-3} - 5,0 \times 10^{-3} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}^{+3}$$

$$[\text{Fe}^{+3}] = \frac{2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**Questão 06**

O oxigênio 15, um isótopo radioativo, é utilizado na tomografia por emissão de pósitrons para avaliar a perfusão sanguínea e o consumo de oxigênio em distintas regiões do cérebro. Sabendo que uma amostra com 7,5 g desse isótopo radioativo ( $^{15}_8\text{O}$ ) produz  $1,0 \times 10^{23}$  emissões de radiação por minuto, determine o tempo para que essa amostra passe a produzir  $2,5 \times 10^{22}$  emissões de por minuto.

**Solução:**

Processo Radioativo:  $^{15}\text{O} \rightarrow ^{15}\text{N} + \beta^+$

Número de átomos de oxigênio-15 presentes em 7,5g:

$$N_0 = (7,5/15) \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ átomos}$$

Como a atividade radioativa inicial  $A_0$  é  $1 \cdot 10^{23}$  desintegrações por minuto (dpm), então:

$$A_0 = k \cdot N_0$$

$$k = 1/3 \text{ min}^{-1}$$

Da cinética de decaimento radioativo temos:

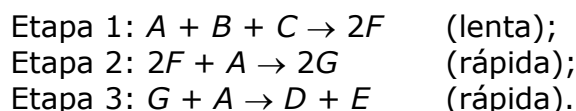
$$\ln(A/A_0) = -k \cdot t$$

$$\ln(2,5 \cdot 10^{22} / 1,0 \cdot 10^{23}) = -1/3 \cdot t$$

$$t = 6 \cdot \ln 2 = 4,2 \text{ min}$$

**Questão 07**

Estudos cinéticos demonstram que a reação  $4A + B + C \rightarrow 2D + 2E$  ocorre em três etapas, segundo o mecanismo a seguir.



Os dados cinéticos de quatro experimentos conduzidos à mesma temperatura são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados cinéticos da reação em estudo

Experimento	Velocidade inicial ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Concentração inicial das espécies químicas ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )				
		A	B	C	F	G
1	90	9	3	3	2	2
2	60	9	2	3	2	1
3	120	9	3	4	1	1
4	3	3	3	3	0,5	0,5

Determine:

- a equação da velocidade da reação;
- a ordem global da reação;
- o valor da constante de velocidade.



**Solução:**

a) A etapa determinante no mecanismo de um processo cinético é a etapa lenta:

$$\text{Equação da velocidade: } v = k.[A]^{\alpha}.[B]^{\beta}[C]^{\gamma}$$

- Ordem de reação do reagente A: entre o experimento 1 e 4:

$$\left(\frac{9}{3}\right)^{\alpha} = \left(\frac{90}{3}\right), \text{ considerando } \log 3 = 0,5:$$

$$\log 3^{\alpha} = \log 30$$

$$\alpha = 3$$

- Ordem de reação do reagente B: entre o experimento 1 e 2:

$$\left(\frac{3}{2}\right)^{\beta} = \left(\frac{90}{60}\right)$$

$$\beta = 1$$

- Ordem de reação para o reagente C: entre o experimento 1 e 3:

$$\left(\frac{4}{3}\right)^{\gamma} = \left(\frac{120}{90}\right)$$

$$\gamma = 1$$

$$\text{equação de velocidade: } V = k.[A]^3.[B]^1[C]^1$$

b) Ordem global da reação =  $\alpha + \beta + \gamma = 3 + 1 + 1 = 5$

c) Através do experimento 1:

$$v = k.[A]^3.[B]^1[C]^1$$

$$90 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} = k. 9^3. 3. 3 (\text{mol.L}^{-1})^5$$

$$k = 1,37.10^{-2} \text{ L}^4.\text{mol}^{-4}.\text{s}^{-1}$$

Há uma contradição entre os dados da tabela 1 e as etapas da reação.

Segundo a etapa 1 (lenta), a reação seria de 3ª ordem, sendo de 1ª ordem em relação a cada reagente.

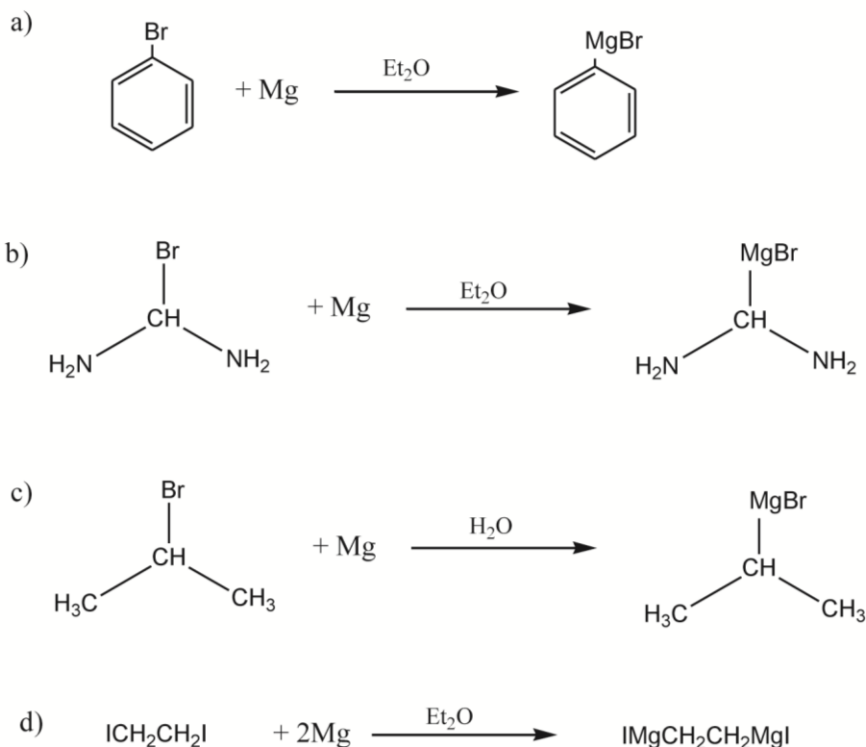
Segundo a tabela, porém, a reação é de 3ª ordem em relação A, conforme consta da resolução.

Se a velocidade, no experimento 4, fosse  $30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , a equação seria de 1ª ordem em relação a A:

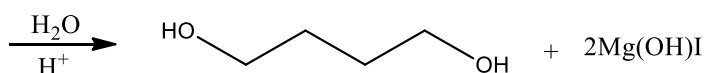
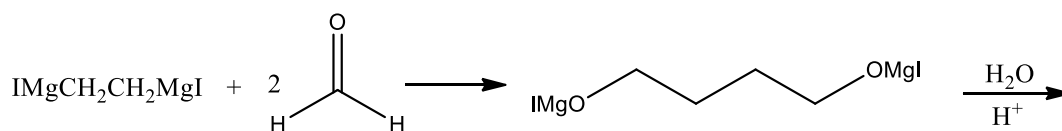
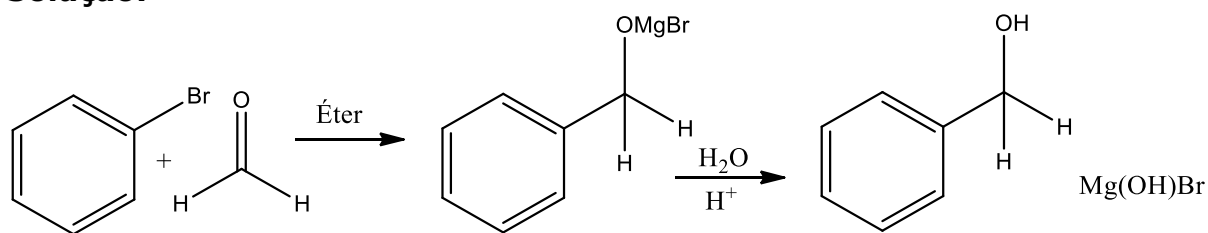
$$\frac{v_1}{v_4} = \frac{90 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}}{30 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}} = \frac{k[9]^{\alpha}}{k[3]^{\alpha}} \Rightarrow \alpha = 1$$

<b>Questão 08</b>	
-------------------	--

Os reagentes de Grignard são normalmente preparados pela reação de um haleto orgânico e magnésio metálico, em temperaturas não superiores a 50°C. Das quatro reações indicadas abaixo, apenas duas ocorrem realmente.



Cite os dois reagentes de Grignard que são realmente formados. Considerando as reações desses reagentes com formaldeído em excesso, em solução de éter etílico e posterior acidificação, escreva as fórmulas estruturais dos álcoois formados.

**Solução:**

O composto de Grignard é gerado pondo um haleto de arila ou um haleto de alquila com magnésio em meio etéreo. Além disso, o efeito elétron-atraente dos grupos amino dificulta a entrada do magnésio entre o carbono e o bromo, logo o item "b" é falso. Também não será formado o produto da reação "c", pois o reagente de Grignard reagiria com a água, decompondo-se em um hidrocarboneto e hidroxibrometo de magnésio.

### Questão 09

O poli(metacrilato de butila) é um polímero solúvel em clorofórmio. A 100 kPa, o clorofórmio tem ponto de fusão (PF) igual a 210 K e ponto de ebulição (PE) igual a 334 K, e apresenta estados de agregação definidos conforme o diagrama de fases apresentado na Figura 1.

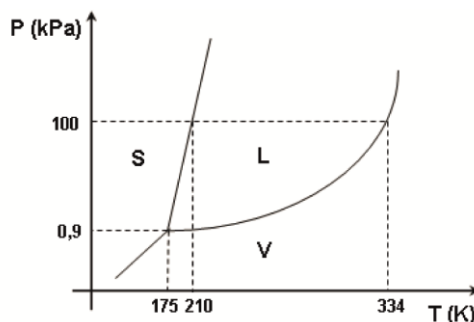


Figura 1

Observe agora, a Figura 2 que representa o clorofórmio confinado em um dispositivo fechado imerso em um banho térmico na situação de equilíbrio térmico e mecânico, e a Figura 3, que apresenta o diagrama de fases de uma solução diluída de poli(metacrilato de butila) em clorofórmio.

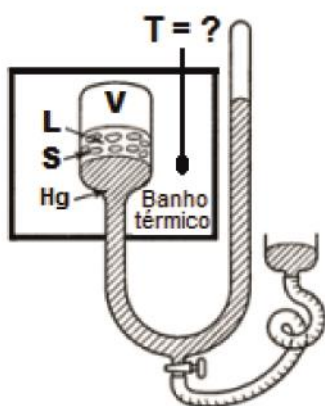


Figura 2

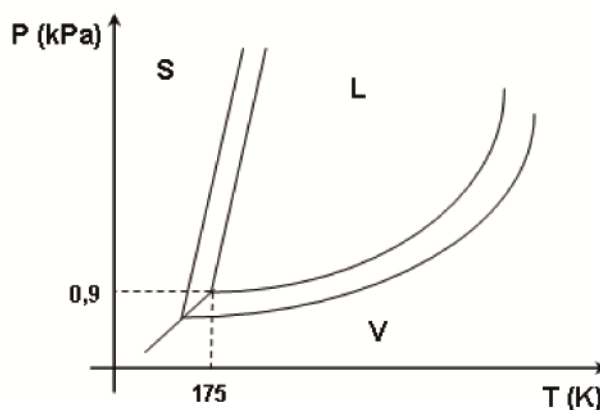


Figura 3

Considere que o clorofórmio tem calor de fusão ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ) constante e independente da pressão e da temperatura, e que a Equação 1 se aplica ao seu equilíbrio sólido-líquido, em que  $\Delta P$  = variação de pressão na transição,  $\Delta T$  = variação de temperatura na transição,  $T_{\text{fusão}}$  = temperatura de fusão (K) e  $\Delta V_{\text{fusão}}$  = variação de volume na fusão.

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{\text{fusão}}}{T_{\text{fusão}} \Delta V_{\text{fusão}}} \quad \text{Equação 1}$$

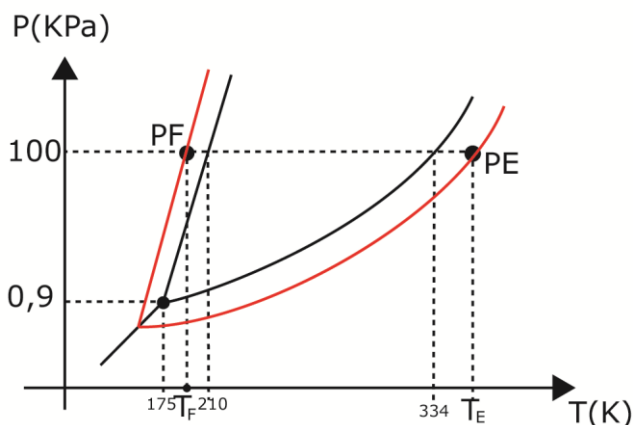
Com base nas informações acima:

- determine a temperatura do banho térmico na Figura 2. Justifique sua resposta;
- faça o esboço da Figura 3 no Caderno de Soluções e indique os pontos de fusão (PF) e de ebulição (PE) da solução diluída de poli(metacrilato de butila) em clorofórmio, a 100 kPa;
- justifique, com base na Equação 1, porque o processo de solidificação do clorofórmio é acompanhado de redução de volume.

**Solução:**

a) A situação de equilíbrio térmico e mecânico é melhor indicado no ponto triplo do clorofórmio, assim a temperatura do banho térmico será 175 K.

b)



c) Da equação 1:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{\text{FUSÃO}}}{T_{\text{FUSÃO}} \cdot \Delta V_{\text{FUSÃO}}}$$

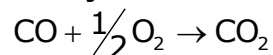
Pelo diagrama de fases observamos que a curva de equilíbrio sólido-líquido para o clorofórmio é semelhante a uma reta crescente, assim  $\frac{\Delta P}{\Delta T}$  é positivo, como na fusão  $\Delta H_{\text{FUSÃO}} > 0$  e  $T_{\text{FUSÃO}} > 0$  (escala absoluta), logo

$$\left( \frac{\Delta P}{\Delta T} > 0 \right) = \frac{(\Delta H_{\text{FUSÃO}} > 0)}{(T_{\text{FUSÃO}} > 0) \cdot \Delta V_{\text{FUSÃO}}}$$

$\Delta V_{\text{FUSÃO}} > 0$ , ocorrendo redução de volume para a solidificação ( $\Delta V_{\text{SOLIDIFICAÇÃO}} < 0$ ).

**Questão 10**

Monóxido de carbono a 473 K é queimado, sob pressão atmosférica, com 90% em excesso de ar seco, em base molar, a 773 K. Os produtos da combustão abandonam a câmara de reação a 1273 K. Admita combustão completa e considere que 1 mol de ar é constituído por 0,20 mol de oxigênio e 0,80 mol de nitrogênio. Calcule a quantidade de energia, em kJ, que é liberada no decorrer da reação, por mol de monóxido de carbono queimado. Considere que os gases apresentam comportamento ideal.

**Solução:**

Para 1 mol de CO, teremos:

- 0,5.1.1,9 mol de O<sub>2</sub>, sendo que 0,5 mol reage. Sobram, então, 0,45 mol de O<sub>2</sub>.
- 4.0,5.1,9 = 3,8 mol de N<sub>2</sub>.
- 1 mol de CO<sub>2</sub>.

O total de calor liberado será:

- Q<sub>1</sub>: esfriar o CO para 298 K
- Q<sub>2</sub>: esfriar o O<sub>2</sub> para 298 K
- Q<sub>3</sub>: a entalpia da reação
- Q<sub>4</sub>: aquecer os gases (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) para 1273 K

$$Q_1 = 0,03.(298 - 473) = -5,25 \text{ kJ}$$

$$Q_2 = 1,9.0,5.0,03.(298 - 773) = -13,5375 \text{ kJ}$$

$$Q_3 = -283 \text{ kJ}$$

$$Q_4 = Q(\text{O}_2) + Q(\text{N}_2) + Q(\text{CO}_2) = 0,9.0,5.0,03.(1273 - 298) + 4.1,9.0,5.0,03(1273 - 773) + 1.0,04.(1273 - 298) = 109,1625 \text{ kJ}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = -192,62 \text{ kJ / mol}$$

**Comentário geral:**

Prova equilibrada e abrangente, discutindo com criatividade e inteligência tópicos mais importantes do programa.

A ressaltar as questões 05 (especialmente difícil) e 06, muito trabalhosas ambas e a lamentar a contradição de informações na questão 07.

**Equipe de Professores:**

Marco Rogério

Edward

Nabuco

Eurico

Alexandre Grillo