

COMENTÁRIO DA PROVA

FOLHA DE DADOS

Informações de Tabela Periódica

Elemento	H	C	N	O	F	Al	P	S	Cl	K	Ca
Massa atômica (u)	1	12	14	16	19	27	31	32	35,5	39	40
Número atômico	1	6	7	8	9	13	15	16	17	19	20

Constantes:Constante de Faraday = 96500 C. mol⁻¹R = 2,00 cal. mol⁻¹. K⁻¹ = 8,314 J. mol⁻¹. K⁻¹ = 0,082 atm. L. mol⁻¹. K⁻¹K_w = 1,0 x 10⁻¹⁴, a 25 °C.log 2 = 0,30 log 3 = 0,48 log 7 = 0,85 2^{1/2} = 1,4**Equações:**

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$E = E^\circ - RT/(nF) \ln Q$$

01. 1,0 mol de ácido acético é adicionado a uma solução de 1,0 mol de álcool etílico e 36 g de água. Aguarda-se que o meio formado atinja o equilíbrio à temperatura T_{eq}, quando se verifica que a sua composição contém 0,5 mol de éster e o restante de ácido acético, etanol e H₂O. Calcule quantos mols de éster poderiam ser formados no equilíbrio, à mesma temperatura T_{eq}, se 2,0 mols de etanol puro fossem misturados a 1,0 mol de ácido acético num recipiente seco.

Solução:

Considere o quadro de equilíbrio em número de mol para a primeira reação:

	Ácido	Álcool	↔	Éster	Água
Início	1	1		0	2
Reação	-x	-x		+x	+x
Equilíbrio	1-x	1-x		x	2+x

x = 0,5 mol

$$k = \frac{(2+x) \cdot x}{(1-x)(1-x)} = \frac{2,5 \cdot 0,5}{0,5 \cdot 0,5} = 5$$

Para o segundo equilíbrio:

	Ácido	Álcool	↔	Éster	Água
Início	1	2		0	0
Reação	-x	-x		+x	+x
Equilíbrio	1-x	2-x		x	x

$$k = \frac{x \cdot x}{(1-x)(2-x)} = 5 \rightarrow x = 0,87 \text{ mol}$$

n(éster) = 0,87 mol

02. Determine as fórmulas estruturais planas de todos os compostos derivados do benzeno que satisfazem as seguintes imposições:

- i) em 1 mol do composto encontram-se 16 g de oxigênio e 7 mols de carbono;
- ii) o elemento carbono corresponde a 77,78% em massa do composto; e
- iii) em 21,6 g do composto encontram-se 1,6 g de hidrogênio.

Solução:

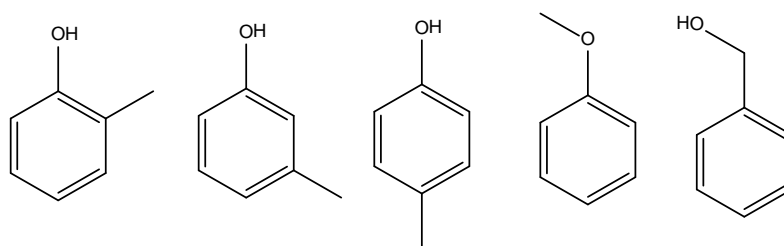
- i) $C_xH_yO_z$: $x = 7$ e $z = 1$
- ii) 21,6 g do composto $\underline{\quad}$ 100%
1,6 g $\underline{\quad}$ w%
 $w = 7,41\%$
- iii) 77,78% de C + 7,41% de H + x% de O = 100%
 $x = 14,81\%$ de oxigênio

Voltando a (i): 16 g de oxigênio $\underline{\quad}$ 14,81%

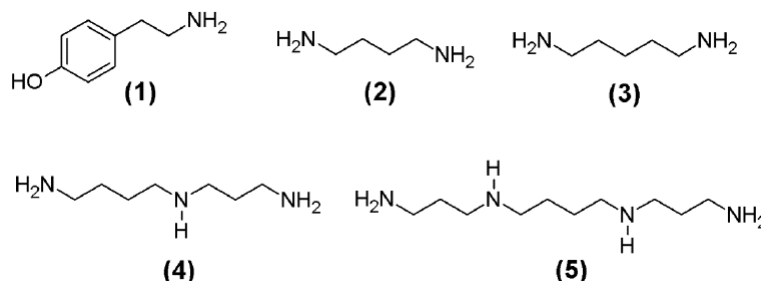
$$y \quad \underline{\quad} \quad 7,41\%$$

$$y = 8 \text{ g de hidrogênio} = 8 \text{ mol de hidrogênio}$$

Conclusão: C_7H_8O



03. As aminas biogênicas (AB) são bases orgânicas tóxicas produzidas pela descarboxilação de aminoácidos por microrganismos, que podem ser encontradas como contaminantes em diversos alimentos. Dadas as estruturas das AB feniletilamina (1), putrescina (2), cadaverina (3), espermidina (4) e espermina (5) abaixo, determine o nome de cada uma dessas moléculas de acordo com as normas da IUPAC.

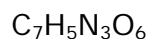
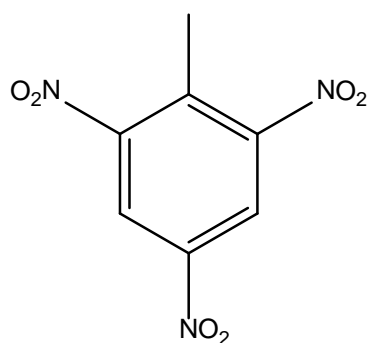


Solução:

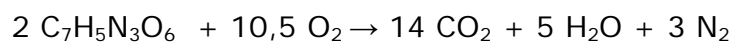
- a) 4-(2-aminoetil)fenol
- b) butano-1,4-diamina
- c) pentano-1,5-diamina
- d) N-(3-aminopropil)butano-1,4-diamina
- e) N,N-bis(3-aminopropil)butano-1,4-diamina

04. O TNT (2,4,6 - trinitrotolueno) é um composto químico com propriedades combustíveis e explosivas. Em condições específicas e controladas, m gramas de TNT entram em combustão completa em presença de ar estequiométrico sem detonar ou explodir. Os produtos dessa reação foram coletados e transferidos para um sistema de captura de 820 L. Ao atingirem equilíbrio térmico com o ambiente ($27\text{ }^\circ\text{C}$), a pressão registrada no sistema de captura foi de 1,77 atm. Assumindo que a hipótese do gás ideal é válida, que o ar é uma mistura de N_2 e O_2 na proporção volumétrica de 4:1, que todo o nitrogênio existente nos produtos está na forma de uma única substância simples e que não existem produtos sólidos, determine o valor de m .

Solução:

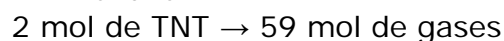
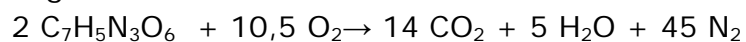


$$\text{MM} = 227 \text{ g/mol}$$



$$\text{N}_2 \text{ do ar} = 4 \cdot 10,5$$

Logo:



Pela equação de Clapeyron:

$$1,77 \cdot 820 = n \cdot 0,082 \cdot 300$$

$$n = 59 \text{ mol}$$

Portanto a massa de TNT que reage é a correspondente a 2 mol

$$m(\text{TNT}) = 2 \cdot 227 = 454 \text{ g}$$

OBS: Verifica-se que a pressão e a temperatura em que a amostra gasosa foi coletada são dados desnecessários para a resolução do problema. Servem apenas para verificar o resultado.

05. 1,00 kg de carbonato de cálcio, na temperatura de 298 K, é introduzido em um forno que opera a 101 kPa. O forno é então aquecido até a temperatura T_c na qual ocorrerá a calcinação do carbonato de cálcio. Sabendo-se que o módulo da variação da energia livre de Gibbs da reação de calcinação à temperatura T_c é igual a 10,7 kJ/mol, **determine a temperatura de calcinação T_c e a quantidade de calor necessária** à completa calcinação do carbonato. Despreze os efeitos de mistura e considere que, para o sistema reacional, aplicam-se as seguintes equações:

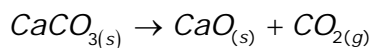
$$\bullet \Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \bullet \Delta H = \Delta H_f^0 + c_p \Delta T \qquad \bullet \Delta S = \Delta S_f^0 + c_p \frac{\Delta T}{T}$$

Dados:

Entalpias e entropias de formação a 298 K e capacidades caloríficas médias:

Substância	ΔH_f^0 (kJ/mol)	ΔS_f^0 (J/mol.K)	C_p (J/mol.K)
CO ₂ (g)	-394	213	54,0
CaO (s)	-636	39,0	56,0
CaCO ₃ (s)	-1207	94,0	110

Solução:



$$\Delta H_f^0 = 177000 \frac{J}{mol}; \Delta S_f^0 = 158 \frac{J}{Kmol}$$

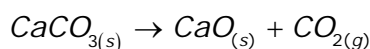
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 10700 \frac{J}{mol}$$

$\Delta G^0 > 0$, abaixo da temperatura T_c .

ΔG^0 só será negativo, em temperatura maior que T_c , em que $|T\Delta S| > |\Delta H|$.

Para 10 mol de carbonato de cálcio:

$$\Delta H_f^0 = 1770000 J; \Delta S_f^0 = 1580 \frac{J}{K}; \Delta G_f^0 = 107000 J$$



Cálculo da variação do calor específico médio:

$$\Delta c_p = c_{pm}^p - c_{pm}^r = 0$$

$$\text{Logo: } \Delta G_{T_c} = \Delta H_{T_c} - T\Delta S_{T_c} \rightarrow 107000 = 1770000 - T_c 1580$$

$$T_c = 1052,53 K$$

Quantidade de calor necessária:

$$Q_{\Delta} = H_f^0 = 1770000 J$$

OBS.: A equação usada para a variação de entropia em sua forma original seria:

$$\Delta S = \Delta S^0 + c_p \int_{T_0}^{T_f} \frac{dT}{T} = \Delta S^0 + c_p (\ln(T_f) - \ln(T_0)).$$

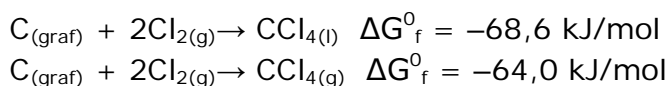
Aplicando os valores fornecidos, tem-se:

$$\begin{aligned}\Delta S &= (\Delta S_{CO_2}^0 + c_{pCO_2} (\ln(T_f) - \ln(T_0))) + (\Delta S_{CaO}^0 + c_{pCaO} (\ln(T_f) - \ln(T_0))) - (\Delta S_{CaCO_3}^0 + c_{pCaCO_3} (\ln(T_f) - \ln(T_0))) = \\ &= (\Delta S_{CO_2}^0 + \Delta S_{CaO}^0 - \Delta S_{CaCO_3}^0) + (c_{pCO_2} + c_{pCaO} - c_{pCaCO_3}) (\ln(T_f) - \ln(T_0)) = \\ &= (213 + 39 - 94) + (54 + 56 - 110) (\ln(T_f) - \ln(T_0)) = 158 \frac{J}{Kmol}\end{aligned}$$

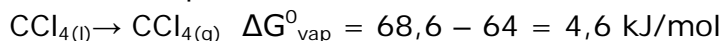
06. O tetracloreto de carbono é um composto orgânico apolar, líquido à temperatura ambiente. Dentre outras aplicações, foi amplamente utilizado no século passado como solvente, como pesticida e na síntese de agentes refrigerantes. Seu emprego comercial, entretanto, foi progressivamente reduzido quando se tornaram evidentes os seus efeitos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Estudos constataram que a inalação é a principal via de exposição ao tetracloreto de carbono para trabalhadores e para a população em geral em razão de sua pressão de vapor relativamente elevada e de sua lenta degradação no ambiente.

Supondo que as energias livres padrão de formação (ΔG_f^0) do tetracloreto de carbono, nos estados líquido e vapor a 25 °C, sejam -68,6 kJ/mol e -64,0 kJ/mol respectivamente, determine a sua pressão de vapor, à mesma temperatura, em função da constante e (número de Neper).

Solução:



Então na vaporização do CCl_4 , temos:



Na condição padrão e no estado de equilíbrio, temos:

$$\Delta G = 0$$

$$Q = K = p(CCl_4) \text{ (pressão máxima de vapor no equilíbrio)}$$

$$\Delta G^0 = \Delta G + RT \ln Q$$

$$0 = 4600 + 8,31.298. \ln(p(CCl_4))$$

$$\ln(p(CCl_4)) = -\frac{4600}{8,31.298} \rightarrow p(CCl_4) = e^{-1,86} = 0,156 \text{ N / m}^2$$

07. Dê a **configuração eletrônica** no estado fundamental do elemento com número atômico $Z = 79$. Determine **o período e o grupo** da Tabela Periódica a que pertence o elemento.

Solução:

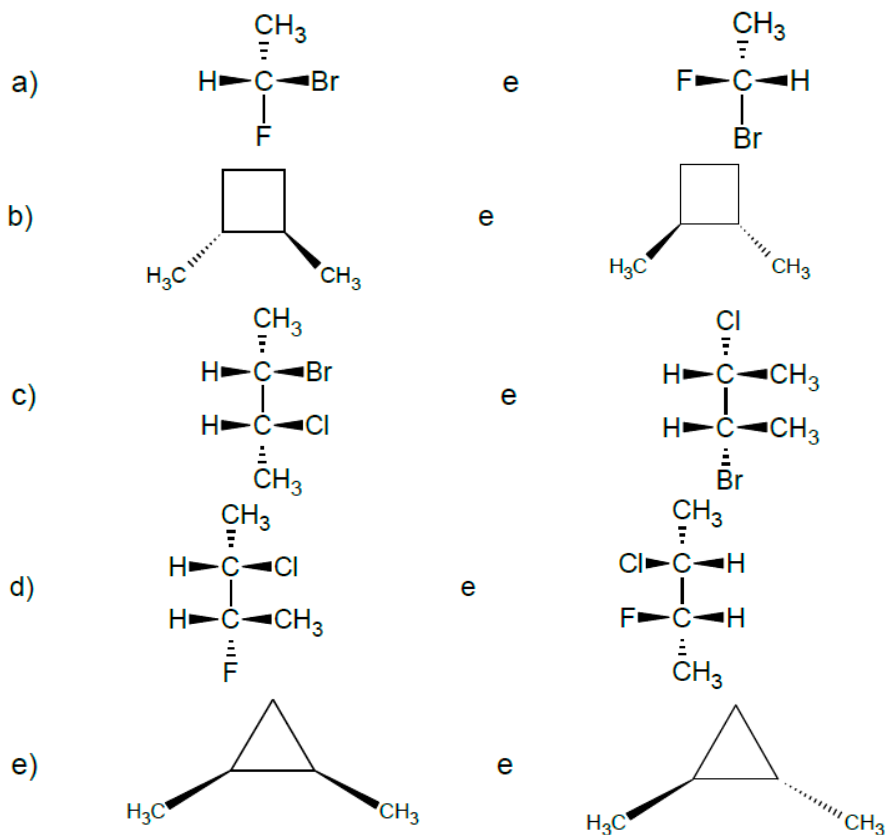
$$Z = 79$$

$$\text{Configuração eletrônica: } [Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^9$$

$$\text{Porém, a configuração mais estável para esse elemento seria: } [Xe] 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$$

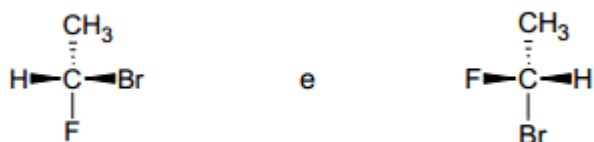
O elemento pertence ao 6° período e ao grupo 11 da tabela periódica.

08. Estabeleça a relação entre as estruturas de cada par abaixo, identificando-as como enantiômeros, diastereoisômeros, isômeros constitucionais ou representações diferentes de um mesmo composto.

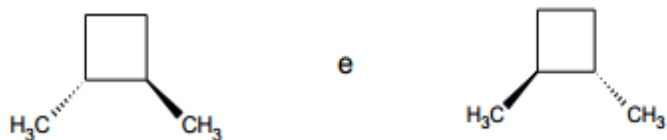


Solução:

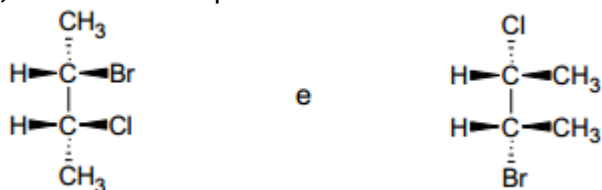
a) mesmo composto



b) enantiômeros



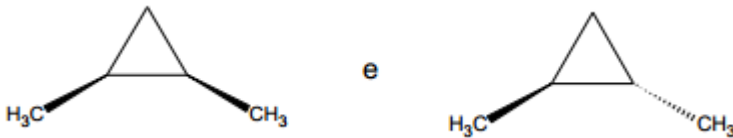
c) mesmo composto



d) diastereoisômeros



e) diastereoisômeros



09. Determine o pH no ponto de equivalência da titulação de 25,0 mL de ácido hipocloroso aquoso ($K_a = 3 \times 10^{-8}$) com concentração 0,010 mol/L, com hidróxido de potássio 0,020 mol/L, realizada a 25 °C.

Solução:

Reação de neutralização: $\text{HClO} + \text{KOH} \rightarrow \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$

No ponto de equivalência: $n(\text{HClO}) = n(\text{KOH}) \rightarrow 0,010 \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 0,020 \cdot V_B$

$$V_B = 12,5 \text{ mL}$$

Com a neutralização total, ocorre a formação de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol de KClO em um volume total de 25 mL da solução ácida, mais 12,5 mL da solução básica = 37,5 mL de solução.

Considerando a hidrólise do ClO^- , temos:

$$[\text{ClO}^-] = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{37,5 \cdot 10^{-3}} = 0,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol / L}$$

	ClO^-	H_2O	\leftrightarrow	HClO	OH^-
Início	$0,66 \cdot 10^{-2}$	-		0	0
Reação	-x	-		+x	+x
Equilíbrio	$0,66 \cdot 10^{-2} - x$	-		x	x

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-8}} = \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-8}} = \frac{x^2}{0,66 \cdot 10^{-2} - x} \cong \frac{x^2}{0,66 \cdot 10^{-2}}, x \ll 0,66 \cdot 10^{-2}$$

$$x = [\text{OH}^-] \cong 0,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L}$$

$$pOH = 4,33$$

$$pH = 9,67$$

10. A reação abaixo segue a mesma cinética do decaimento radioativo.



Ao se acompanhar analiticamente o desenvolvimento desta reação na temperatura T_1 , obtêm-se o Gráfico 1, o qual estabelece uma relação entre a concentração molar da substância A no meio reacional e o tempo de reação.

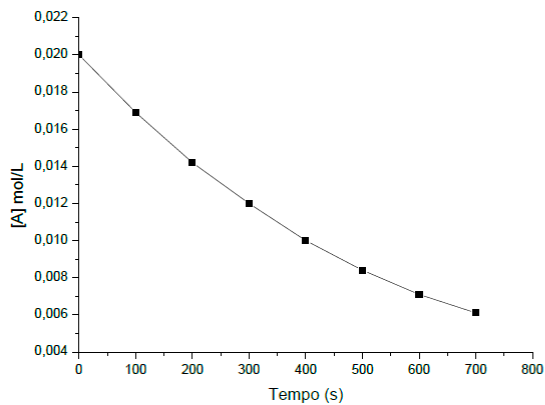


Gráfico 1 – Concentração da substância A no tempo

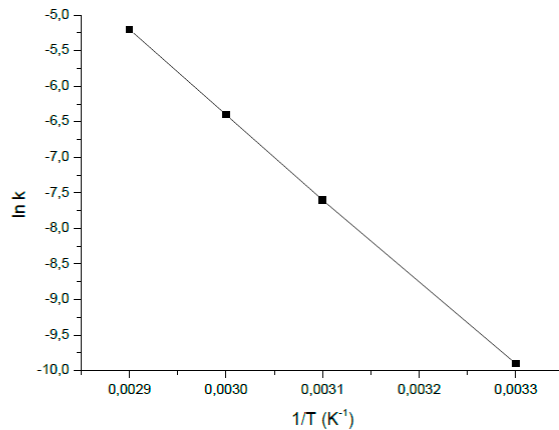


Gráfico 2 – ln k versus 1/T

Ao se conduzir esta mesma reação em diversas temperaturas, obtêm-se diferentes valores para a constante de velocidade de reação k, conforme os dados da Tabela 1.

Tabela 1 – Efeito da temperatura na constante de velocidade k

Temperatura (°C)	25	45	55	65
Constante de velocidade, k (s ⁻¹)	3,2 x 10 ⁻⁵	5,1 x 10 ⁻⁴	1,7 x 10 ⁻³	5,2 x 10 ⁻³

Finalmente, com um tratamento matemático dos dados da Tabela 1, pode-se construir o Gráfico 2, o qual fornece uma relação entre a constante de velocidade e a temperatura. Com base nas informações fornecidas, considerando ainda que $\ln 2 = 0,69$ e que a constante universal dos gases é igual a 8,3 J/mol.K, determine

- a temperatura T_1 ;
- a energia de ativação, em kJ/mol, da reação.

Solução:

$$\text{Equação de 1ª ordem: } \ln[A] - \ln[A]_0 = -k.t$$

$$\text{Equação de Arrhenius: } k = A.e^{-Ea/RT} \rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{RT}$$

$$\ln(k_1) = \ln(A) - \frac{Ea}{RT_1} \quad \text{e} \quad \ln(k_2) = \ln(A) - \frac{Ea}{RT_2} \rightarrow \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Determinação da velocidade a partir do gráfico:

$$[A]_0 = 0,020 \text{ mol/L; } t_0 = 0 \text{ s}$$

$$[A] = 0,006 \text{ mol/L; } t = 700 \text{ s}$$

$$\ln\left(\frac{0,006}{0,020}\right) = -k \cdot 700 \rightarrow k = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}, \text{ que corresponde, pela tabela, a } 55 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$$k_1 = 3,20 \cdot 10^{-5} \rightarrow 298 \text{ K (} 25^\circ\text{C)}$$

$$k_2 = 5,20 \cdot 10^{-3} \rightarrow 338 \text{ K (} 65^\circ\text{C)}$$

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{3,20 \cdot 10^{-5}}{5,20 \cdot 10^{-3}}\right) = \frac{E_a}{8,3} \left(\frac{1}{338} - \frac{1}{298}\right) \rightarrow E_a = 108,52 \text{ kJ / mol}$$

a) $55 \text{ }^\circ\text{C}$

b) $E_a = 108,52 \text{ kJ / mol}$

Equipe:

Allan

Eurico

Nabuco

Edward

Eduardo

Grillo

Marco Rogério