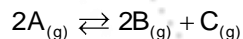


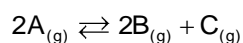
**01.** Considere a equação de dissociação do composto A que ocorre a uma determinada temperatura:



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

**Resolução:**

Sendo  $P_A^0$  a pressão parcial de A inicialmente e considerando as de B e C nulas temos:



início	$P_A^0$	0	0
reagiu	$-\alpha \cdot P_A^0$	$+\alpha \cdot P_A^0$	$\frac{\alpha}{2} \cdot P_A^0$
equilíbrio	$P_A^0(1-\alpha)$	$\alpha \cdot P_A^0$	$\frac{\alpha}{2} \cdot P_A^0$

$$K_p = \frac{P_C \cdot P_B^2}{P_A^2} = \frac{\left(\frac{\alpha}{2} \cdot P_A^0\right) \cdot (\alpha \cdot P_A^0)^2}{(P_A^0(1-\alpha))^2}$$

$$K_p = \frac{\alpha^3}{2 \cdot (1-\alpha)} \cdot P_A^0$$

Mas

$$P_T = P_A + P_B + P_C$$

$$P_T = P_A^0 \cdot (1-\alpha) + \alpha \cdot P_A^0 + \frac{\alpha}{2} \cdot P_A^0$$

$$P_T = P_A^0 \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \Rightarrow P_A^0 = P_T \cdot \left(\frac{2}{2+\alpha}\right)$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{\alpha^3}{2 \cdot (1-\alpha)} \cdot \left(\frac{2}{2+\alpha}\right) \cdot P_T$$

$$K_p = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha) \cdot (2+\alpha)} \cdot P_T$$

$$\Rightarrow \boxed{P_T = \frac{K_p \cdot (1-\alpha) \cdot (2+\alpha)}{\alpha^3}}$$

**02.** Uma pequena célula eletroquímica blindada, formada por eletrodos de alumínio e de níquel, deve operar a temperatura constante de 298 K. Para tanto, recebe uma camisa de refrigeração, isolada do meio externo, contendo 100 g de água. Supondo que a célula transfere ao exterior, de maneira reversível, uma carga de 1 Faraday, calcule a elevação da temperatura que ocorrerá na água dentro da camisa de refrigeração. Ademais, sabe-se que essa célula apresenta uma variação de potencial na razão de  $1,5 \times 10^{-4}$  V/K.

Considere que o calor específico da água de refrigeração é de 4,20 J/g.K.

### Resolução:

Consideramos que não há variação de temperatura da célula, apenas da água, pois essa é sua função assim:  
 $T = 298\text{k}$

$$V = 1,5 \cdot 10^{-4} \frac{V}{K} \cdot T = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 298 = 4,47 \cdot 10^{-2} V$$

$$Q = 1F = 96.500C$$

$$\text{Energia} = Q \cdot U = 96500 \cdot 4,47 \cdot 10^{-2} = 4313,5 \text{ SJ}$$

$$E = m \cdot c \cdot \Delta\theta \Rightarrow 4313,55 = 100 \cdot 4,2 \cdot \Delta\theta$$

$$\Delta\theta \cong 10,27\text{k}$$

**03.** Mistura-se a água contida em dois recipientes, designados por A e B, de forma adiabática. Cada um contém a mesma massa  $m$  de água no estado líquido. Inicialmente, as temperaturas são  $T$  no recipiente A e  $T + \Delta T$  no recipiente B. Após a mistura, a água atinge a temperatura final de equilíbrio térmico. Mostre que a variação de entropia do processo de mistura é positiva.

### Dado:

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

### Resolução:

Recipiente A m, T	Recipiente B M, T + ΔT
Final 2m T < T <sub>F</sub> < T + ΔT	

Como o processo é adiabático:

$$\Delta Q = 0 \Rightarrow Q_A + Q_B = 0$$

$$m \cdot c \cdot (T_F - T) + m \cdot c \cdot (T_F - (T + \Delta T)) = 0$$

$$2T_F - 2T - \Delta T = 0$$

$$2T_F = 2T + \Delta T$$

$$T_F = \frac{2T + \Delta T}{2}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_A + \Delta S_B = m \cdot C_p \cdot \ln \left( \frac{\left( \frac{2T + \Delta T}{2} \right)}{T} \right) + m \cdot C_p \cdot \ln \left( \frac{\left( \frac{2T + \Delta T}{2} \right)}{T + \Delta T} \right)$$

$$\Delta S_{\text{total}} = m \cdot C_p \left[ \ln \left( \frac{2T + \Delta T}{2T} \right) + \ln \left( \frac{2T + \Delta T}{2(T + \Delta T)} \right) \right]$$

$$\Delta S_{\text{total}} = m \cdot C_p \cdot \ln \left[ \frac{(2T + \Delta T)^2}{(2T) \cdot (T + \Delta T) \cdot 2} \right]$$

$$\Delta S_{\text{total}} = m \cdot C_p \cdot \ln \left[ \frac{4T^2 + 4T \cdot \Delta T + (\Delta T)^2}{4T^2 + 4T \cdot \Delta T} \right]$$

$$\Delta S_{\text{total}} = m \cdot C_p \cdot \ln \left[ 1 + \frac{(\Delta T)^2}{4T^2 + 4T \cdot \Delta T} \right]$$

Se  $a > 1$  então  $\ln a > 0$ , assim:

$$\ln \left[ 1 + \frac{(\Delta T)^2}{4T^2 + 4T \cdot \Delta T} \right] > 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{total}} > 0$$

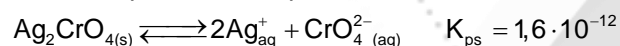
c.q.d

**04.** Adiciona-se lentamente  $K_2CrO_4$  a uma solução que contém  $[Ag^+] = 8 \times 10^{-4}$  molar e  $[Pb^{2+}] = 4,5 \times 10^{-3}$  molar. Desprezando-se a variação de volume, qual será a concentração do sal que começou a precipitar primeiro, no exato momento em que o segundo sal começa a precipitar?

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

**Resolução:**

Há dois equilíbrios em questão



Para ocorrer precipitação  $Q_{ps} > K_{ps}$  e sabe-se que:

$$[Ag^+] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ molar} \quad \text{e} \quad [Pb^{2+}] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ molar}$$

Para  $Ag_2CrO_4$  precipitar:

$$Q_{ps} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] > 1,6 \cdot 10^{-12}$$

$$Q_{ps} = (8 \cdot 10^{-4})^2 \cdot [CrO_4^{2-}] > 1,6 \cdot 10^{-12}$$

$$Q_{ps} = [CrO_4^{2-}] > 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ molar}$$

Para  $PbCrO_4$  precipitar:

$$Q_{ps} = [Pb] \cdot [CrO_4^{2-}] > 1,8 \cdot 10^{-14}$$

$$Q_{ps} = 4,5 \cdot 10^{-3} \cdot [CrO_4^{2-}] > 1,8 \cdot 10^{-14}$$

$$Q_{ps} = [CrO_4^{2-}] > 4 \cdot 10^{-12} \text{ molar}$$

Logo  $PbCrO_4$  precipita primeiro. O  $Ag_2CrO_4$  começará a precipitar quando boa parte do  $Pb^{2+}$  tiver sido consumido e a  $[CrO_4^{2-}]$  chegar a  $2,5 \cdot 10^{-6}$  molar.

Nesse momento temos:

$$[Pb^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-14}$$

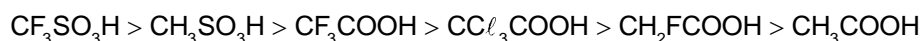
$$[Pb^{2+}] \cdot 2,5 \cdot 10^{-6} = 1,8 \cdot 10^{-14}$$

$$\boxed{[Pb^{2+}] = 7,2 \cdot 10^{-9} \text{ molar}}$$

**05.** Coloque os seguintes ácidos em ordem decrescente de acidez: ácido fluoroacético, ácido metanossulfônico, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético e ácido trifluorometanossulfônico.

**Resolução:**

Deve-se, em primeiro lugar, perceber que os ácidos sulfônicos são mais fortes que os carboxílicos. A seguir a presença de grupos removedores de elétrons (flúor e cloro) aumenta o caráter ácido.



**06.** Sabe-se que o íon cobre (II) tem tendência a reagir quase que totalmente com a amônia, em meio aquoso, formando o íon  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ . A constante de equilíbrio dessa reação, denominada **constante de formação** ( $K_f$ ), permite avaliar a estabilidade desse íon na solução.

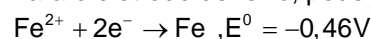
Considere uma célula voltaica, a 25 °C, em que uma semicélula é constituída por uma haste de cobre mergulhada em 50,0 mL de solução aquosa 0,20 mol/L de  $CuSO_4$  e a outra por uma haste de ferro mergulhada em 50,0 mL de solução aquosa 0,25 mol/L de  $FeSO_4$ . Adicionando-se 50,0 mL de solução aquosa 2,80 mol/L de  $NH_3$  ao compartimento que contém  $CuSO_4$ , obtém-se uma **fem** de 0,387 V na célula. Determine a constante de formação do  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

### Resolução:

A pilha é constituída por dois eletrodos, sendo um eletrodo de ferro e outro de cobre. Podemos escrever:

$$E_{\text{pilha}} = E_{\text{Cu}}^{\text{red}} + E_{\text{Fe}}^{\text{oxi}}$$

Para o eletrodo de ferro, podemos escrever:



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \cdot \log\left(\frac{1}{[Fe^{2+}]}\right)$$

$$E = -0,46 - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{1}{0,25}$$

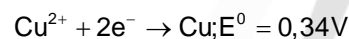
$$E_{\text{Fe}}^{\text{Red}} = -0,46 + \frac{0,0592}{2} \cdot \log(0,25) =$$

$$= -0,46 + \frac{0,0592}{2} \cdot (0,4 - 1) =$$

$$\cong -0,478$$

Agora, podemos calcular o potencial do eletrodo de cobre.

$$E_{\text{pilha}} = E_{\text{Cu}}^{\text{red}} + E_{\text{Fe}}^{\text{oxi}} \therefore 0,387 = E_{\text{Cu}}^{\text{red}} + 0,48 \therefore E_{\text{Cu}}^{\text{red}} = -0,091$$



$$E = E^0 - \frac{0,592}{n} \log\left(\frac{1}{[Cu^{2+}]}\right)$$

$$-0,091 = 0,34 + \frac{0,0592}{2} \cdot \log[Cu^{2+}] \therefore \log[Cu^{2+}] = -14,56$$

Usando a equação de formação do íon complexo, podemos calcular o equilíbrio envolvido

	$Cu^{2+}$	$+ 4NH_3$	$\rightleftharpoons$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$; K_f$
início	0,1	1,4		0	
reage	x	4x		x	
equilíbrio	$0,1 - x$	$1,4 - 4x$		x	

Já sabíamos a concentração final do íon cobre no eletrodo.

$$[Cu^{2+}]_f = 0,1 - x = 10^{-14,56} \therefore x \cong 0,1$$

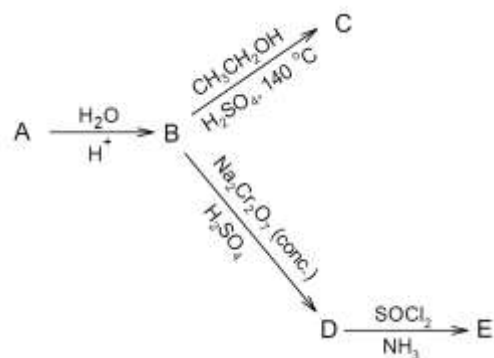
Basta usar a expressão da constante de equilíbrio.

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4} \therefore K_f \cong \frac{0,1}{10^{-14,56} \cdot (1,4 - 0,4)^4}$$

$$K_f = \frac{0,1}{10^{-14,56}} = 10^{-1+14,56} = 10^{13,56} \cong 10^{13,6}$$

$$K_f = 10^{13,6} = 10^{0,6} \cdot 10^{13} = (2)^2 \cdot 10^{13} = 4 \cdot 10^{13}$$

07. Sabendo que a molécula A é um hidrocarboneto com massa molar 28 g/mol, determine as estruturas dos compostos A a E no esquema de reações abaixo:



**Resolução:**

$$\text{C}_x\text{H}_y \quad M = 28 \text{ g/mol}$$

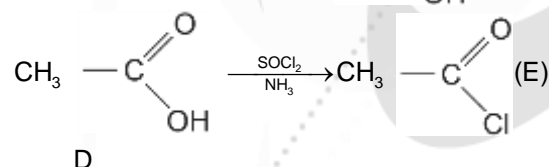
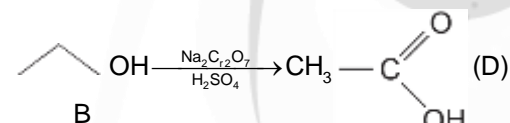
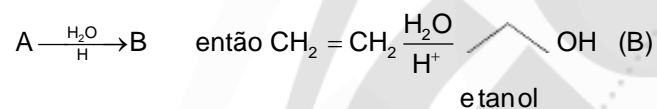
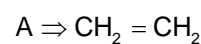
$$M = 12x + y = 28$$

Se  $x = 1 \Rightarrow y = 16$  impossível

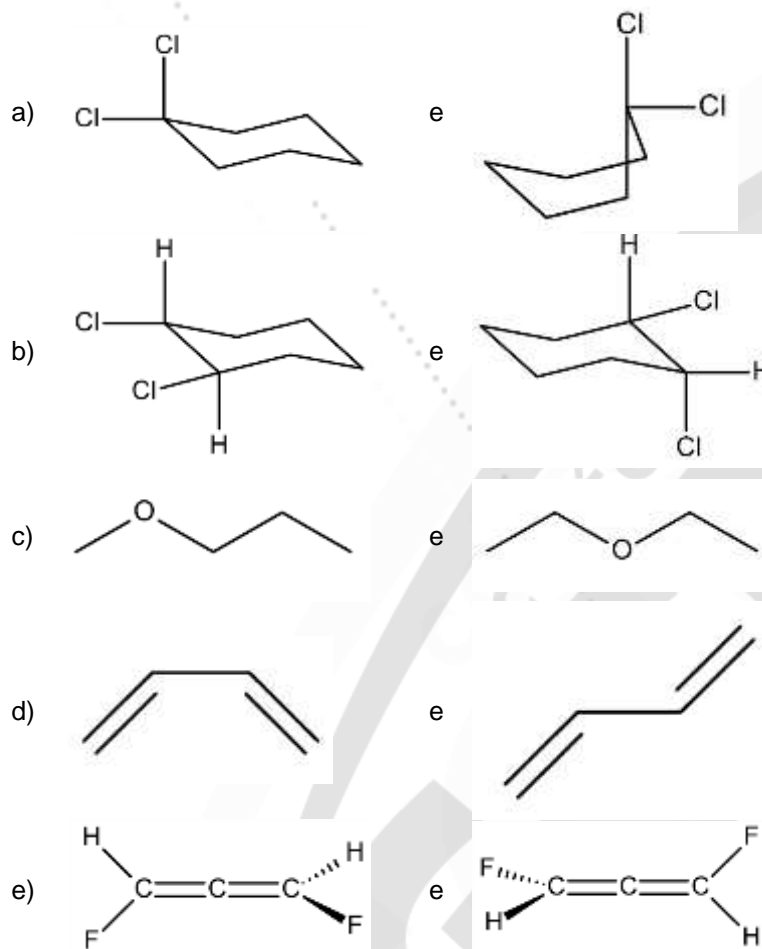
$x = 2 \Rightarrow y = 4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$  OK

$x = 3 \Rightarrow y = -8 \Rightarrow$  impossível

Então A é o eteno



**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.



**Resolução:**

a) **MESMO COMPOSTO:** trata-se das formas cadeira e barco do 1,1 – dicloro ciclohexano

b) **DIASTEREOISÔMEROS:** isomeria geométrica

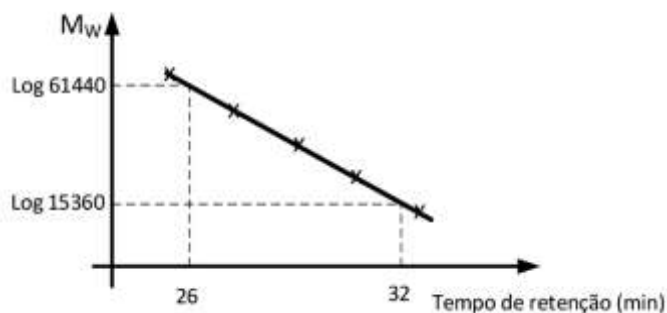
c) **ISÔMEROS CONSTITUCIONAIS:** metameria metil – n-propil – éter e dietil-éter

d) **MESMO COMPOSTO:** houve uma simples rotação em torno da ligação sigma

e) **ENANTIÔMEROS:** os alenos são um caso interessante de isomeria óptica sem carbono quiral. As duas estruturas desenhadas são a imagem da outra no espelho, mas não se superpõem.

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

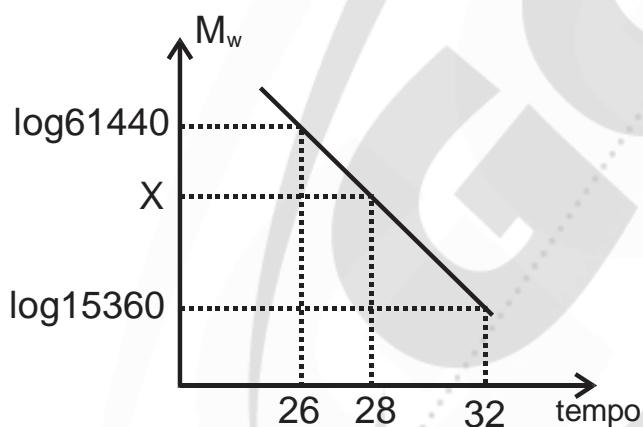
Considere a curva de calibração linear obtida com padrões de poli (metacrilato de metila) de massa molar ( $M_w$ ) variável entre 15360 g/mol e 61440 g/mol, a seguir.



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

**Resolução:**

Do gráfico temos:



$$\frac{x - \log 15360}{\log 61440 - \log 15360} = \frac{32 - 28}{32 - 26} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$$

$$x - \log 15360 = \frac{2}{3} \cdot \log \left[ \frac{61440}{15360} \right]$$

$$x - \log 15360 = \frac{2}{3} \log 4 = \frac{2}{3} \log 2^2 = \frac{4}{3} \log 2$$

Como  $\log 2 = 0,3$  então:

$$x - \log 15360 = 0,4$$

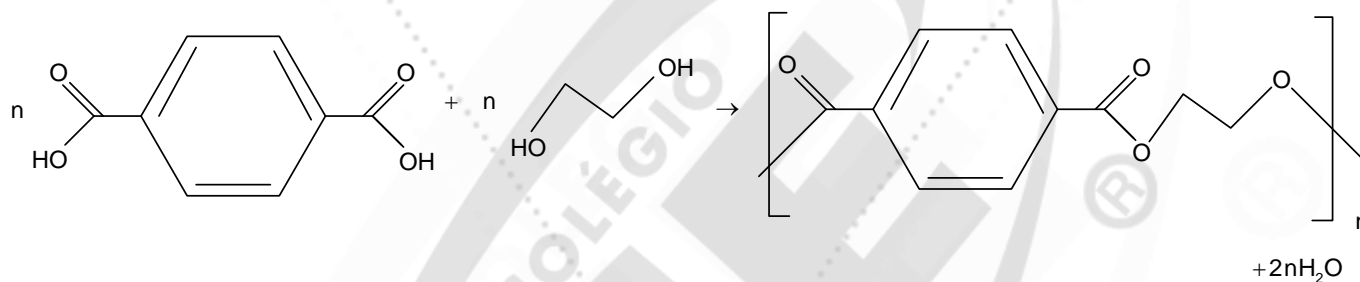
Como  $x = \log M_0$  e  $10^{0,4} = 2,5$  temos :

$$\log \left[ \frac{M_0}{15360} \right] = \log 10^{0,4}$$

$$\frac{M_0}{15360} = 10^{0,4} \Rightarrow M_0 = 2,5 \cdot 15360$$

$M_0 = 38400 \text{ g/mol}$  é a massa molar do polímero

O polímero em questão é formado da reação de ácido tereftálico com etilenoglicol.



$$A = C_{10}H_8O_4 \Rightarrow M_0 = M_A \cdot n$$

$$M_A = 12 \cdot 10 + 8 \cdot 1 + 4 \cdot 16 = 192 \text{ g/mol}$$

$$38400 - 192 \cdot n \Rightarrow n = 200$$

$$\text{Massa de } H_2O = 2 \cdot n \cdot M_{H_2O} = 2 \cdot 200 \cdot 18 = 7200 \text{ g}$$

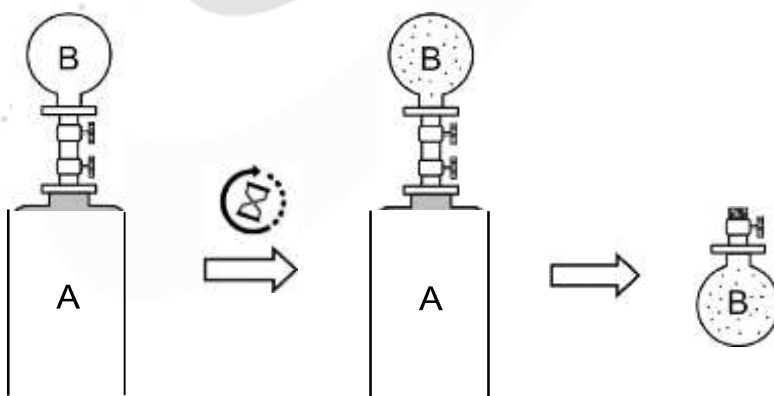
$$M_{H_2O} = 7,2 \text{ Kg}$$

**10.** Um recipiente A, dotado de uma válvula na parte superior, está totalmente preenchido por uma solução de  $n$  mols de  $CO_2$  em 1800 g de água. O recipiente A foi, então, conectado ao recipiente B previamente evacuado, fechado por válvula e com volume de 1,64 L. Em um dado momento, as válvulas foram abertas deixando o sistema nesta condição durante tempo suficiente para atingir o equilíbrio. Após o equilíbrio, as válvulas foram fechadas e os recipientes foram desconectados.

Sabendo-se que:

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

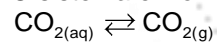
Calcule o número de mols de  $CO_2$  que migraram para o recipiente B em função de  $n$ .





**Resolução:**

O sistema envolve o equilíbrio



A Lei de Henry estabelece que:

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = K_h \cdot P_{\text{CO}_2} = \frac{1}{30} \cdot P_{\text{CO}_2}$$

Além disso, sejam:

$N_{\text{CO}_{2(\text{aq})}} = N_1$  o número de mols na fase aquosa e  $N_{\text{CO}_{2(\text{g})}} = N_2$  o número de mols que migraram para o recipiente B.

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = \frac{N_1}{V_1} \text{ e } P_{\text{CO}_2} = \frac{N_2 \cdot RT}{V_2}$$

$$\frac{N_1}{V_1} = K_h \cdot \frac{N_2 \cdot RT}{V_2} \therefore \frac{N_1}{1,800} = \frac{1}{30} \cdot \frac{N_2 \cdot 0,082 \cdot 300}{20} \Rightarrow$$

$$\frac{N_1}{1,800} = \frac{N_2}{2} \therefore \frac{N_1}{0,9} = N_2 \therefore N_1 = 0,9 \cdot N_2$$

Além disso, temos que não houve perda de gás, portanto:

$$N_1 + N_2 = N \therefore 0,9 \cdot N_2 + N_2 = N \therefore 1,9 \cdot N_2 = N \therefore N_2 = \frac{N}{1,9}$$