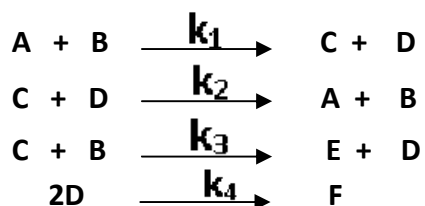
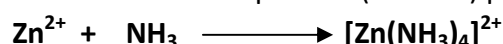


FQ-1-1) No esquema reacional abaixo, escreva, na forma diferencial, a velocidade de remoção para cada uma das espécies A, B, C e D.



FQ-1-2) Calcule a constante de equilíbrio (  $T=25^{\circ}\text{C}$ ) para a reação:



O potencial padrão de redução  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  é  $-0,763\text{V}$  e o potencial padrão de redução  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn} + \text{NH}_3$  é  $-1,03\text{V}$ . Qual o nome que também se pode dar a esta constante de equilíbrio no caso da reação em questão.

FQ-2-1) Abaixo, são dadas, no lado esquerdo, as relações entre variáveis para dois gases. O que você pode concluir ( $>$ ,  $<$ ,  $=$ ) com respeito as variáveis do lado direito. Justifique ( máximo 05 linhas). Dados:  $c$ =velocidade média;  $N$ =número de mols;  $T$ =temperatura;  $V$ =volume;  $p$ =pressão.

a) $p, V, T$ iguais, $M_1 > M_2$	$c_1$ $c_2$
b) $p, V, T$ iguais, $M_1 > M_2$	$N_1$ $N_2$
c) $p, V$ , iguais, $N_1 > N_2$	$T_1$ $T_2$
d) $T, N$ iguais, $p_1 > p_2$ , $M_1 > M_2$	$V_1$ $V_2$
e) $V, N, c$ iguais, $M_1 > M_2$	$p_1$ $p_2$

FQ-2-2) A entalpia para a transição de enxofre ortorrômbico para monoclinico a  $95^{\circ}\text{C}$  é  $11,3 \text{ kJ/kg}$ , e a variação de volume é  $1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Qual a variação de pressão ( em atm) necessária para mudar a temperatura de transição em  $5^{\circ}\text{C}$ . Dados:  $S=32 \text{ g/mol}$

**Constantes e Fatores de Conversão**

$$R = 0,82 \text{ atm.L.K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \text{ .mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal.K}^{-1} \text{ .mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ ( constante de Avogadro)}$$

$$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J.mol}^{-1} \text{ ( constante de Boltzman)}$$

$$1\text{L} = 1 \text{ dm}^3 = 1000\text{cm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3, \quad 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$$

$$1\text{Joule (J)} = 1\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ Kg.m}^2 \text{ s}^{-2} = \text{Coulomb.Volt}$$

**Principais Equações:**

$p\bar{V} = RT$	$\bar{C}_{mq} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$	$\bar{E}_C = \frac{3}{2}RT$	$p = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$	
$\bar{C}_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	$\epsilon_{vib} = (3N-6)RT$	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$	$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$	
$\epsilon_{rot} = RT$	$dU = dq - dw$	$dH = dq + Vdp$	$dH = TdS + Vdp$	$w = p_{op}\Delta V$
$H \equiv U + pV$	$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$	$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$	$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int \Delta C_P dT$	
$dS = \frac{dU + pdV}{T}$	$\Delta S_{fase} = \frac{\Delta H_{fase}}{T_{equil.}}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\beta}$	$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$	
$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$	$-\frac{dC}{dt} = kC^n$	$dS = \frac{dH - Vdp}{T}$	$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$	
$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} = \frac{\Delta \bar{H}}{T\Delta \bar{V}}$	$\ln \frac{a}{a-x} = kt$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$	
$E = E^0 - \frac{0,05914}{n} \log Q$	$\mu = \mu_{i(PURO)}(t, P) + RT \ln x_i$	$K_P = K_X p^{\Delta v} = K_C (RT)^{\Delta v}$		
$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 2kt$	$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{TG''_{eq}}$	$K_{eq} = \prod \frac{a_{PROD}^v}{a_{REAG}^v}$		
$\Delta G_{mist} = NRT \sum x_i \ln x_i$	$\Delta S_{mist} = -NR \sum x_i \ln x_i$	$a_i = \gamma_i x_i = \gamma_i m_i$	$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$	

**QA-1)** A pureza de uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) concentrado é de 38% (m m<sup>-1</sup>) e a sua densidade igual a 1,19 g mL<sup>-1</sup>.

**a)** Quantos mililitros desse ácido são necessários para se preparar 100,0 mL de uma solução de ácido clorídrico 0,10 mol L<sup>-1</sup>?

**b)** Se a solução do item anterior é suficientemente diluída com água ultrapura até a concentração do HCl se tornar igual 5,0 x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>, qual seria o novo pH da solução, e qual a concentração de H<sup>+</sup> proveniente apenas da ionização do referido ácido?

**c)** Um volume de 10,0 mililitros da solução de HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> são misturados com 20 mL de uma solução de amônia (NH<sub>3</sub>) 0,050 mol L<sup>-1</sup>. Qual o pH da solução resultante?

**d)** Uma solução padrão de íons prata (Ag<sup>+</sup>) 1,00 x 10<sup>-10</sup> mol L<sup>-1</sup> foi preparada exclusivamente em meio da solução de HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Neste caso, o meio no qual a solução padrão foi preparada, interfere ou não sobre a estabilidade da concentração dos íons prata? Explique.

**Algumas informações adicionais:**

H = 1,008 g mol<sup>-1</sup>    K<sub>b</sub> NH<sub>3</sub> = 1,75 x 10<sup>-5</sup> (a 25°C)

K<sub>a</sub>.K<sub>b</sub> = K<sub>w</sub> = 1,0x10<sup>-14</sup>

Cl = 35,453 g mol<sup>-1</sup>    K<sub>ps</sub>AgCl = 1,80 x 10<sup>-10</sup> (a 25°C)

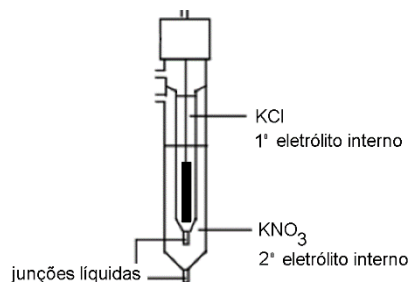
[H<sup>+</sup>].[OH<sup>-</sup>] = 1,0x10<sup>-14</sup>

pH = - log [H<sup>+</sup>]

**QA-2)** Uma alíquota de 20,0 mililitros de uma solução constituída por uma mistura de NaCl e KI e preparada em meio de água ultrapura, foi titulada potenciométricamente para se realizar a determinação da concentração de cada um dos referidos sais, empregando-se como titulante uma solução padrão de AgNO<sub>3</sub> 0,050 mol L<sup>-1</sup>. Para tanto, foi utilizada uma célula potenciométrica constituída por um eletrodo metálico de prata como eletrodo indicador e por um eletrodo de calomelano saturado (E.C.S.) com dupla junção como eletrodo de referência. O gráfico da segunda derivada da

curva da titulação obtida, possibilitou a observação e a determinação de dois pontos finais, correspondentes aos volumes de 20,0 mL e 40,0mL, os quais ocorreram nos potenciais da célula iguais a  $-0,317\text{V}$  e  $0,053\text{V}$ , respectivamente. Baseado nestas informações, e considerando que os coeficientes de atividade ( $\gamma$ ) das espécies iônicas sejam iguais a 1 e, também, que o potencial de junção líquida do eletrodo de referência não contribua de forma significativa para os potenciais medidos:

- a) Calcule as concentrações de NaCl e de KI presentes na solução titulada, em  $\text{mol L}^{-1}$ ;
- b) Calcule o potencial padrão de redução ( $E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0}^\circ$ ) do eletrodo indicador metálico de prata;
- c) Explique por que é necessária a utilização de um eletrodo de referência (neste caso, E.C.S., um sistema  $\text{Hg}^0 / \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$  em solução saturada de KCl) com dupla junção líquida (Figura 1), para a obtenção de medidas exatas de potencial da célula durante a realização da titulação potenciométrica, para que seja possível a determinação do potencial padrão do eletrodo indicador.

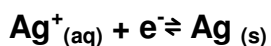


**Figura 1:** Representação da dupla junção líquida do eletrodo de calomelano saturado (E.C.S.) empregado como eletrodo de referência para a realização da titulação.

- d) Cite duas (02) vantagens da aplicação do método potenciométrico de titulação argentimétrica (titulação de haletos com solução padrão de nitrato de prata como titulante) em relação à aplicação dos métodos de titulação argentimétrica baseados no uso de indicadores (métodos de Mohr e de Fajans, por exemplo).

e) Quais espécies iônicas no procedimento da titulação considerado nesta questão, são diretamente e indiretamente responsáveis pela variação da resposta do potencial da célula potenciométrica durante a realização da titulação?

**Algumas informações adicionais:**



$$K_{\text{ps}}\text{AgI} = 8,30 \times 10^{-17} ; K_{\text{ps}}\text{AgCl} = 1,80 \times 10^{-10} ; E_{\text{E.C.S. (dupla junção)}} = 0,242 \text{ V}$$

$$\text{Na} = 22,989 \text{ g mol}^{-1} ; \text{K} = 39,098 \text{ g mol}^{-1} ; \text{Cl} = 35,453 \text{ g mol}^{-1} ; \text{I} = 126,905 \text{ g mol}^{-1}$$

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} + E_{\text{junção líquida}}$$

$$E = E^{\circ} - (0,0592\text{V}/n) \cdot \log K \text{ (Equação de Nernst)}$$

$$[\text{espécie iônica}] \cong A_{\text{espécie iônica}} \text{ quando } \gamma_{\text{espécie iônica}} \cong 1$$

(A = atividade ;  $\gamma$  = coeficiente de atividade ; [espécie iônica] = concentração da espécie iônica em mol L<sup>-1</sup>)

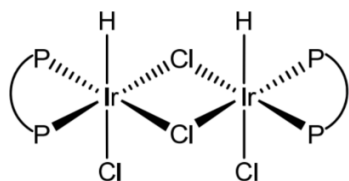
**QI-1)** A hidrazina ( $N_2H_4$ ) é um líquido incolor, inflamável e altamente tóxico. Entre os possíveis usos da hidrazina, destaca-se sua aplicação como combustível de foguete. A hidrazina pode ser produzida pela reação de oxidação da amônia, usando hipoclorito de sódio ( $NaClO$ ) como agente oxidante.

(Obs. Sabe-se que o produto da redução de hipoclorito é cloreto).

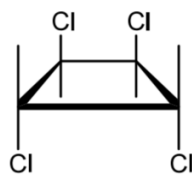
- Escreva a reação química balanceada para a oxidação de hidrazina por hipoclorito de sódio em meio ácido. (Apresente as duas semireações para o processo)
- Escreva a reação química balanceada para a oxidação de hidrazina por hipoclorito de sódio em meio básico. (Apresente as duas semireações para o processo)

**QI-2)** Simetria molecular.

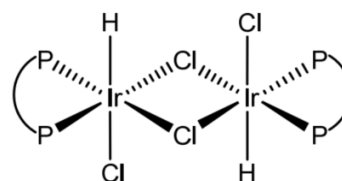
- Uma molécula não pode ser opticamente ativa se a mesma apresenta um eixo impróprio ( $S_n$ ). Assim, identifique entre as moléculas abaixo as opticamente inativas.



**a-1)**

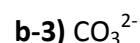
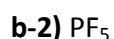
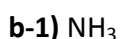


**a-2)**

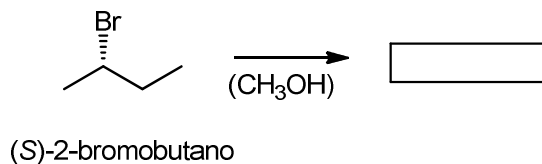


**a-3)**

- Identifique todos os elementos de simetria existente para as moléculas:



**QO-1)** O opticamente ativo (*S*)-2-bromobutano, quando solvolizado em CH<sub>3</sub>OH forneceu um produto opticamente inativo. Escreva o mecanismo detalhado da reação, e explique a ausência de atividade ótica do produto.



**QO-2)** O equilíbrio de **hidratação** de aldeídos e cetonas é proporcional, além de fatores estéricos, a fatores eletrônicos. Ordene os seguintes compostos de acordo com as respectivas  **$K_{eq}$  de hidratação** (ordem *CRESCENTE*). Explique brevemente sua resposta.

