

Olimpíada Brasileira do Ensino Superior de Química

FASE I – 2024 DATA: 03/08/2024

INSTRUÇÕES

- 1. Você tem 4 horas para resolver a prova.
- 2. A prova consta de **30** questões do tipo múltipla escolha, cada uma contendo cinco alternativas, das quais somente uma deve ser assinalada.
- 3. A pontuação total desta prova é de 100 pontos.

QUÍMICA GERAL (questões 1 a 6)

Questão 01. (Nível I)

Quando dizemos que os modelos de átomos são prováveis não podemos esquecer que as moléculas que construímos com esses modelos também são modelos prováveis. Fonte: CHASSOT, A. Sobre prováveis modelos de átomos. **Química Nova na Escola**, n. 3, p. 3, 1996. Sobre os modelos atômicos, avalie as seguintes afirmações como verdadeiras ou falsas.

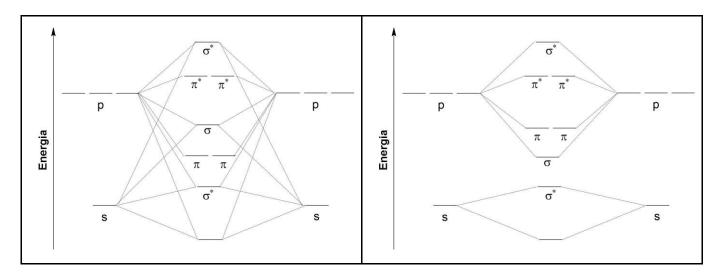
- I. Segundo o modelo atômico de Dalton, o átomo é maciço, indivisível, neutro e infinito.
- II. Bohr adotou a ideia de quantização da energia de Planck para explicar o espectro de linhas do hidrogênio.
- III. O modelo atômico de Rutherford previa a existência de um núcleo carregado positivamente e que continha a maior parte da massa atômica.
- IV. O modelo atômico de Rutherford previa a existência de uma eletrosfera onde os elétrons estariam dispostos em órbitas bem definidas.
- V. Millikan determinou a massa do elétron por meio do experimento da gota de óleo e da razão carga/massa determinada por J. J. Thomson.
- VI. J. J. Thomson propôs que o átomo era constituído de pequenas partículas carregadas negativamente que estavam dispostas em uma esfera carregada positivamente.

As afirmações verdadeiras são:

- a) I, IV e V.
- b) I, III e IV.
- c) II, III e VI.
- d) III, V e VI.
- e) III, IV e V.

Questão 02. (Nível III)

Os diagramas de energia simplificados para as moléculas de F2 e P2 são apresentados abaixo.



Após decidir qual diagrama se aplica a cada molécula, avalie as afirmações que são apresentadas a seguir como verdadeiras ou falsas.

- I. A ordem de ligação da molécula de P₂ é maior que a ordem de ligação da molécula de F₂.
- II. As moléculas de P₂ e F₂ são paramagnéticas.
- III. A energia de ionização da molécula de P_2 é maior do que a energia de ionização do átomo de P.
- IV. A energia de ligação do íon F_2^+ é menor do que a da molécula de F_2 .
- V. O comprimento de ligação do íon P_2^- é maior do que o da molécula de P_2 .
- VI. Os íons F_2^+ e P_2^- são diamagnéticos.

As afirmações falsas são:

- a) I, III e V.
- b) I, II e VI.
- c) II, IV e VI.
- d) II, III e V.
- e) III, IV e V.

Questão 03. (Nível I)

Propriedades como temperatura de fusão e temperatura de ebulição, densidade e tensão superficial podem ser explicadas por meio do uso de conceitos relacionados às interações intermoleculares. Estas interações, por sua vez, dependem da polaridade das partículas envolvidas. Marque a alternativa que apresenta a única espécie química não polar capaz de estabelecer, preferencialmente, interações do tipo forças de London.

- a) SOF₂
- b) IF₅
- c) SeBr₄
- d) O₃
- e) XeF₂

Questão 04. (Nível II)

A energia de rede é um conceito útil porque ela se relaciona diretamente à estabilidade de um sólido iônico. Considere os seguintes sólidos: nitreto de escândio(III), brometo de potássio, cloreto de lítio, seleneto de estrôncio e óxido de ferro(II). A ordem crescente de energia de rede para essas substâncias é:

- a) KBr < LiCl < SrSe < FeO < ScN.
- b) LiCl < KBr < FeO < SrSe < ScN.
- c) ScN < SrSe < FeO < LiCl < KBr.
- d) FeO < SrSe < ScN < KBr < LiCl.
- e) SrSe < FeO < ScN < LiCl < KBr.

Questão 05. (Nível I)

As propriedades de substâncias sólidas dependem do tipo de interação química que mantém suas partículas constituintes unidas. Considere as seguintes substâncias no estado sólido: óxido de sódio, zinco, sulfeto de carbono, dióxido de silício, sulfato de cálcio. Estes sólidos devem ser classificados, respectivamente, conforme o tipo de interação química, em:

- a) molecular, metálico, iônico, covalente reticulado e iônico.
- b) iônico, metálico, molecular, covalente reticulado e iônico.
- c) covalente reticulado, iônico, covalente reticulado, molecular e metálico.
- d) metálico, covalente reticulado, iônico, molecular e covalente reticulado.
- e) molecular, metálico, iônico, iônico e covalente reticulado.

Questão 06. (Nível I)

O gás cloro (Cl₂) pode ser obtido pela reação que ocorre entre dióxido de manganês sólido (MnO₂), uma solução aquosa de cloreto de sódio e uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄). Além do gás cloro, são gerados água líquida, sulfato de manganês(II) (MnSO₄) e sulfato de sódio, ambos em solução aquosa. Foram obtidos 3,900 g de Cl₂ quando 5,00 g de MnO₂ foram misturados com 25,00 mL de uma solução aquosa de ácido sulfúrico (fração mássica de 50,00% e densidade 1,84 g mL⁻¹) e com 200,0 mL de uma solução aquosa de cloreto de sódio 1,000 mol L⁻¹ (considere desprezível a solubilização do gás cloro na mistura de reação). Considere o quadro abaixo.

Soma dos menores coeficientes estequiométricos inteiros da	
equação iônica simplificada	
Excesso percentual utilizado de ácido sulfúrico	
Rendimento percentual da reação	

Os valores que preenchem corretamente o quadro acima, de cima para baixo, são:

- a) 10 / 104 / 96.
- b) 20 / 51 / 90.
- c) 10/51/96.
- d) 11/51/90.
- e) 11 / 104 / 96.

QUÍMICA INORGÂNICA (questões 7 a 12)

Questão 07. (Nível I)

As afirmações abaixo foram feitas considerando-se um átomo multieletrônico. Leia cada uma delas e julgue-as como verdadeiras ou falsas.

- I. Um elétron de um subnível 3s tem maior energia que um elétron de um subnível 2p.
- II. Elétrons com $\ell = 1$ são mais efetivos na blindagem do que os elétrons com $\ell = 2$.
- III. A carga nuclear efetiva (Z_{ef}) de um elétron no subnível **3s** é menor do que a Z_{ef} de um elétron no subnível **4s**.
- IV. Os elétrons de um orbital **s** são menos efetivos que os elétrons de outros orbitais em blindar da carga nuclear.
- V. A carga nuclear efetiva (Z_{ef}) de um elétron em um orbital \mathbf{p} é menor do que a Z_{ef} de um elétron em um orbital \mathbf{s} do mesmo nível de energia.

O número de afirmações verdadeiras corresponde a:

- a) uma.
- b) duas.
- c) três.
- d) quatro.
- e) cinco.

Questão 08. (Nível I)

Os defeitos em sólidos são importantes para explicar diversas propriedades inerentes a esses materiais, como por exemplo, a condutividade e a atividade catalítica. Leia as afirmações abaixo e julgue-as como verdadeiras ou falsas.

- I. Os defeitos de Frenkel são pontuais e caracterizados pela ocorrência de partículas em sítios intersticiais da estrutura cristalina da substância.
- II. Os defeitos de Schottky são intrínsecos e caracterizados pela presença de vacâncias na estrutura cristalina da substância.
- III. A dopagem de um cristal pode levar à formação de vacâncias na sua estrutura cristalina, caracterizando defeitos pontuais extrínsecos.
- IV. Os defeitos de Frenkel são comuns em substâncias com elevado caráter iônico, enquanto os defeitos de Schottky são comuns em substâncias com elevado caráter covalente.
- V. Os óxidos dos elementos representativos formam compostos não estequiométricos com maior facilidade que os óxidos dos elementos de transição.

O número de afirmações falsas corresponde a:

- a) uma.
- b) duas.
- c) três.
- d) quatro.
- e) cinco.

Questão 09. (Nível II)

O efeito Jahn-Teller é frequentemente encontrado em complexos de metais de transição octaédricos. Esses complexos são distorcidos ao longo de um dos eixos. O teorema Jahn-Teller não prediz a direção da distorção, apenas a presença de uma geometria instável. Entre os seguintes sais complexos, assinale aquele que mais provavelmente apresenta o efeito Jahn-Teller.

- a) cloreto de hexa-aquaferro(III) spin alto
- b) hexacianetorutenato(II) de sódio
- c) cloreto de hexa-amin-níquel(II)
- d) cloreto de hexa-amincobalto(II)
- e) hexacloretocromato(III) de sódio

Questão 10. (Nível I)

As equações abaixo apresentam informações sobre a formação de dois complexos de cádmio, a partir do íon tetra-aquacadmio(II). Dica: en corresponde ao ligante etilenodiamina - H₂NCH₂CH₂NH₂.

$$[Cd(H_2O)_4]^{2+}(aq) + 4 \ MeNH_2(aq) \rightarrow [Cd(MeNH_2)_4]^{2+}(aq) + 4 \ H_2O(l) \ \Delta H = -57,3 \ kJ \ mol^{-1} \ \Delta S = -67,3 \ J \ mol^{-1} \ K^{-1}$$

$$[Cd(H_2O)_4]^{2+}(aq) + 2 \quad en(aq) \rightarrow [Cd(en)_2]^{2+}(aq) + 4 \quad H_2O(l) \quad \Delta H = -56,5 \quad kJ \quad mol^{-1} \\ \Delta S = +14,1 \ J \ mol^{-1} \ K^{-1}$$

A formação de um desses complexos é termodinamicamente favorecida em relação ao outro. O efeito que é responsável por essa observação experimental é o:

- a) efeito quelato.
- b) efeito macrocíclico.
- c) efeito Jahn-Teller.
- d) efeito entrópico.
- e) efeito entálpico.

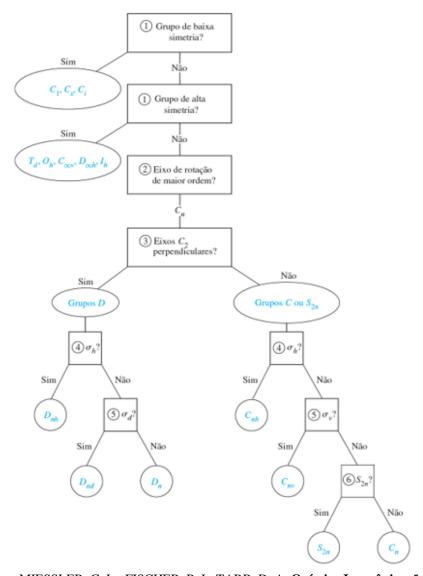
Ouestão 11. (Nível III)

Considere um complexo octaédrico de Co³⁺ constituído por dois ligantes cloreto e dois ligantes bidentados: 2-aminoetilfosfina (H₂NCH₂CH₂PH₂) e um derivado do 2-sulfaniletan-1-ol (-OCH₂CH₂S-). O número total de isômeros possíveis para esse complexo é:

- a) dois.
- b) quatro.
- c) seis.
- d) oito.
- e) dez.

Questão 12. (Nível I)

A borazina, $B_3N_3H_6$, é uma substância chamada de benzeno inorgânico, devido à sua estrutura hexagonal semelhante, mas com átomos de B e N alternados em lugar dos átomos de carbono. Considerando o diagrama do método de atribuição de grupo de pontos apresentado abaixo, indique qual é o grupo pontual da borazina.



Fonte da Figura: MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química Inorgânica**. 5 ed. Pearson Universidades, 2014. 664 p.

- a) D_{3h}
- b) D₃
- c) C_{3v}
- d) C₃
- e) C_s

QUÍMICA ORGÂNICA (questões 13 a 18) Questão 13.

Uma substância A apresenta o pico do íon molecular de razão m/z 86 e os fragmentos com m/z (%) 71, 57, 43 e 29 no espectro de massa, e pode ser obtida por hidrogenação catalítica (H₂, Pd/C) de B. A reação de C com excesso de iodometano seguido de aquecimento com óxido de prata, fornece a substância B como um produto de eliminação de Hofmann com rendimento de cerca de 60%. Assinale a alternativa que indica corretamente as substâncias A, B e C, respectivamente.

- a) hexano, hex-2-eno e hexanol
- b) pentano, pent-1-eno e pentanamina
- c) hexano, hex-1-eno e 1-metilpentilamina
- d) hex-1-eno, hexano e hexanamida
- e) 2-metilpentano, hex-2-eno, hexano

Questão 14.

Uma técnica de RMN ¹³C muito útil na determinação estrutural de substâncias orgânicas é denominada por DEPT – intensificação sem distorção por transferência de polarização, do nome em inglês *Distortionless enhancement by polarization transfer*. Nesta técnica pode-se identificar a multiplicidade do átomo de carbono na molécula, ou seja, se é CH₃, CH₂, CH ou se é carbono não-hidrogenado, a partir dos picos observados nos espectros DEPT 45, 90 ou 135 comparados com os sinais do espectro de RMN ¹³C desacoplado (BB ou CPD) da substância analisada.

Para o monoterpeno citronelol, mostrado abaixo, quantos picos podem ser observados no espectro DEPT 90 desta substância?

- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) 4
- e) 10

Questão 15.

Os isômeros ciclo-hexanos trissubstituídos a seguir foram submetidos à reação de eliminação empregando base forte, sob condições E2.

Com relação aos produtos destas reações, assinale a alternativa correta.

- a) Sob condições E2, não são formados produtos nestas reações.
- b) São esperados os mesmos produtos nas duas reações.
- c) Ambas levarão a produtos de Zaitsev (alceno mais estável).
- d) Apenas a reação do isômero I formará o produto de Zaitsev.
- e) Apenas a reação do isômero II formará o produto de Zaitsev.

Questão 16.

Marque a alternativa que apresenta a ordem correta das substâncias que participam das reações envolvidas na transformação abaixo:

Obs.: considere que os isômeros *orto* e *para* possam ser separados.

- a) 1. NaOH, H₂O; 2. CH₃Cl, AlCl₃; 3. HNO₃, H₂SO₄; 4. Fe, H₃O⁺.
- b) 1. Fe, H₃O⁺; 2. CH₃Cl, AlCl₃; 3. HNO₃, H₂SO₄; 4. NaOH, H₂O.
- c) 1. CH₃Cl, AlCl₃; 2. Fe, H₃O⁺; 3. NaOH, H₂O; 4. HNO₃, H₂SO₄.
- d) 1. HNO₃, H₂SO₄; 2. NaOH, H₂O; 3. CH₃Cl, AlCl₃; 4. Fe, H₃O⁺.
- e) 1. HNO₃, H₂SO₄; 2. Fe, H₃O⁺; 3. CH₃Cl, AlCl₃; 4. NaOH, H₂O.

Questão 17.

As reações de substituição eletrofílica em aromáticos estão entre as principais vias de modificação de substâncias orgânicas, uma vez que são responsáveis pela geração de importantes blocos de construção para a síntese orgânica. Para as substâncias aromáticas abaixo, o item que apresenta a ordem decrescente de reatividade perante uma substituição eletrofílica aromática é:

- a) 2,4-dinitrobenzenol > 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno > 2,4-dinitro-metilbenzeno.
- b) 4-metilbenzenol > 1,4-dimetilbenzeno > metilbenzeno > benzeno.
- c) benzenol > ácido benzoico > propilbenzeno.
- d) *p*-cloro-metilbenzeno > 2-cloro-4-nitro-metilbenzeno > *p*-nitro-metilbenzeno.
- e) etilbenzeno > metoxibenzeno > clorobenzeno > nitrobenzeno.

Questão 18.

Considerando os conceitos associados aos ácidos e bases orgânicos, é correto afirmar que:

- a) entre as substâncias CH₃MgBr (I), CH₃NHNa (II) e CH₃NH₂ (III) a ordem decrescente de basicidade é III > II > I.
- b) a fenilamina é uma base mais forte que a ciclo-hexilamina.
- c) na substância *N*-metil-3-(metilamino)propanamida, o próton ligado ao nitrogênio da amina é o mais ácido.
- d) o pKa do benzenol é maior que o pKa do ciclo-hexanol.
- e) entre as substâncias *N*-metiletanamina (I), butano (II), but-1-eno (III) e *N*-metilet-1-enamina (IV) a substância IV é a mais ácida.

QUÍMICA ANALÍTICA (questões 19 a 24)

Ouestão 19

O teor de íons Ca²⁺ numa amostra de urina pode ser determinado através da precipitação na forma de oxalato de cálcio, Ca(C₂O₄), seguido de lavagem do precipitado para eliminar o oxalato livre. O precipitado é dissolvido, a 60 °C, e titulado com KMnO₄ 0,02 mol L⁻¹, em meio ácido.

Uma amostra de 4,0 mL de urina teve seu cálcio precipitado. O precipitado foi titulado da forma descrita e foram gastos 4,8 mL da solução de KMnO₄.

Considere a equação não balanceada abaixo para determinar a concentração, em g L^{-1} , de íons cálcio nessa amostra.

$$KMnO_4 + H_2SO_4 + Ca(C_2O_4) \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

- a) 24
- b) 12
- c) 48
- d) 60
- e) 36

O teor de íons Cr^{3+} em uma amostra sólida foi determinado através da complexação com EDTA (ácido etileno diamino tetra-acético) e titulação do excesso de EDTA com solução 0,01 mol L^{-1} de $ZnCl_2$. Uma amostra de 3,54 mg do sólido foi dissolvida e adicionada a 6,00 mL de solução 0,01 mol L^{-1} de EDTA. Em seguida, o excesso de EDTA foi titulado com 1,60 mL de solução 0,01 mol L^{-1} de $ZnCl_2$. Qual o teor aproximado em massa (% m/m) de Cr^{3+} na amostra analisada?

- a) 30
- b) 40
- c) 50
- d) 60
- e) 70

Questão 21

O SO_2 presente na atmosfera pode levar à formação de chuva ácida e é precursor dos sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis (MP_{10}). As concentrações médias anuais de SO_2 no ar atmosférico variam de 20 a 60 μ g m⁻³ (0,007-0,021 ppm), com média diária acima de 125 μ g m⁻³ (0,044 ppm), de acordo com a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), 2012. A determinação da concentração de SO_2 em amostras atmosféricas pode ser realizada borbulhando a amostra de ar em um *trap* contendo H_2O_2 , resultando na formação de H_2SO_4 , cuja concentração pode ser determinada por titulação com NaOH.

Uma amostra de ar passou por um *trap* contendo peróxido de hidrogênio a uma taxa de 1,25 L min⁻¹ por 60 min e o volume gasto na titulação com solução de NaOH 0,0244 mol L⁻¹ para atingir o ponto final com a fenolftaleína foi de 10,08 mL. Sabendo que a densidade do SO₂ na temperatura da amostra de ar é 2,86 mg mL⁻¹, calcule a concentração de SO₂ na amostra de ar.

- a) 36,7 µL L⁻¹
- b) 50,6 µL L⁻¹
- c) 73,4 µL L⁻¹
- d) 70,2 μL L⁻¹
- e) $25.3 \mu L L^{-1}$

A espectroscopia de absorção no UV-VIS tem ampla aplicação em laboratórios de análises e pesquisas físicas, químicas, bioquímicas, farmacológicas etc. Inúmeras vantagens contribuem para sua popularidade. A principal é o fato de ser uma técnica espectroscópica quantitativa. Aliado a isto, a técnica tem baixo custo operacional, é de fácil utilização e produz resultados de interpretação geralmente bastante simples (Nota técnica. **Química Nova**, v. 32, n. 2, 2009).

A exatidão de um espectrofotômetro pode ser avaliada preparando uma solução de 60,06 ppm de $K_2Cr_2O_7$ em H_2SO_4 0,0050 mol L^{-1} e medindo sua absorbância em um comprimento de onda de 350 nm. Usando uma célula com comprimento de caminho de 1,00 cm, a absorbância obtida é 0,640. Qual é a absortividade molar de $K_2Cr_2O_7$ nesse comprimento de onda?

- a) 3134 L mol⁻¹ cm⁻¹
- b) 12536 L mol⁻¹ cm⁻¹
- c) 783,5 L mol⁻¹ cm⁻¹
- d) 1567 L mol⁻¹ cm⁻¹
- e) 6268 L mol⁻¹ cm⁻¹

Questão 23

A titulação amperométrica é considerada o método mais preciso para a determinação de cloro livre ou combinado, pois ele é pouco afetado por agentes oxidantes comuns, variações de temperatura, turbidez e cor, mas não é tão simples como os métodos colorimétricos. (**Semina Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 37, n. 1, p. 119, 2016). Por esse motivo, o método iodométrico é bastante empregado para a medição das concentrações de cloro total superiores a 1,0 mg L⁻¹. Sobre a determinação de cloro na água sanitária são feitas as seguintes proposições.

- I. O cloro residual total consiste em Cl₂, HClO e ClO⁻e o cloro residual combinado consiste em NH₂Cl, NHCl₂ e NCl₃.
- II. O cloro residual total é determinado através do poder oxidante do cloro que converte I⁻em I₃⁻.
- III. Um agente oxidante pode interferir na análise, convertendo I⁻ em I₃⁻, subestimando o resultado de cloro residual total.
- IV. Um agente redutor pode interferir na análise, reduzindo parte do I_3^- para I^- , superestimando o resultado de cloro residual total.

Quais proposições estão corretas?

- a) Apenas I e II.
- b) Apenas I e III.
- c) Apenas II e IV.
- d) Apenas III.
- d) Apenas IV.

A concentração de sódio é facilmente determinada empregando a técnica analítica de emissão atômica com chama (fotometria de chama), considerada uma alternativa instrumental de baixo custo. Uma amostra foi preparada colocando aproximadamente 10,0077 g de um sal contendo sódio em 10 mL de HCl 3 mol L⁻¹ e 100 mL de água destilada. Depois de dissolvida, ela foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e diluída até o volume com água destilada. Uma série de adições de padrão foi preparada colocando alíquotas de 25 mL da amostra diluída em balões volumétricos de 50 mL, acrescentando a cada um deles uma concentração conhecida de uma solução padrão de Na⁺ de aproximadamente 10 ppm e diluindo até o volume final de 50 mL. Depois de zerar o instrumento com um branco apropriado, o instrumento foi otimizado em um comprimento de onda de 589,0 nm enquanto aspira a solução padrão de Na⁺. A intensidade de emissão foi medida para cada uma das amostras de adição de padrão, obtendo-se os dados mostrados na tabela a seguir. A regressão linear forneceu a equação

$$y = 1,37 x + 1,97.$$

Concentração adicionada de sódio (ppm)	Emissão
0,000	1,79
0,420	2,63
1,051	3,54
2,102	4,94
3,153	6,18

Qual é a concentração de sódio na amostra de sal analisada?

- a) 71,9 ppm
- b) 0,29 ppm
- c) 35,9 ppm
- d) 0,58 ppm
- e) 1,43 ppm

FÍSICO-QUÍMICA (questões 25 a 30)

Questão 25.

Estudou-se a cinética da reação: $A + B \rightarrow C + D$. Para experimento em tempos curtos, determinou-se a velocidade (v) de produção de C para diversas condições iniciais, como mostrado na tabela:

[A]inicial / mol L ⁻¹	[B]inicial / mol L ⁻¹	v (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
0,15	0,10	0,011
0,25	0,10	0,031
0,15	0,20	0,011

Qual a equação de velocidade que melhor descreve este processo?

a) $v = 0.5[A]^2$

b) v = 0.5[A][B]

c) v = 1,0[A][B]

d) $v = 0.5[A]^3$

e) $v = 0.5[B]^2$

Questão 26.

A tabela abaixo apresenta os dados termodinâmicos das espécies químicas envolvidas na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio a 25 °C.

$$2 H_2O_2(1) \rightarrow 2 H_2O(1) + O_2(g)$$

Espécie	ΔH° m (kJ mol ⁻¹)	S°m (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$H_2O_2(l)$	-187,78	109,6
H ₂ O(l)	-285,83	109,6
$O_2(g)$	0	205,14

Assinale a alternativa que apresenta corretamente os valores de ΔS^o e de ΔG^o para essa reação e a condição de temperatura que garante a espontaneidade termodinâmica para essa reação.

a) ΔS° = -165,45 J $K^{\text{-1}}$; ΔG° = -147,3 kJ; espontânea em qualquer temperatura

b) $\Delta S^{\circ} = +165,45~\mathrm{J~K^{-1}}$; $\Delta G^{\circ} = -147,3~\mathrm{kJ}$; T \geq 592,3 K

c) $\Delta S^{\circ} = -125,76 \text{ J K}^{-1}$; $\Delta G^{\circ} = -233,6 \text{ kJ}$; $T \le 1559,3 \text{ K}$

d) $\Delta S^{\circ} = +165,45 \text{ J K}^{-1}$; $\Delta G^{\circ} = +233,6 \text{ kJ}$; T \geq 1185,2 K

e) ΔS° = +125,76 J $K^{\text{-}1}$; ΔG° = -233,6 kJ; espontânea em qualquer temperatura

Questão 27.

Para um gás ideal, o fator de compressibilidade, Z = PVm/RT, é igual a 1. Qual das afirmações abaixo é verdadeira, em geral, para gases reais?

- a) Z = 1 para qualquer valor de pressão.
- b) Z < 1 em pressões baixas e Z < 1 em pressões altas.
- c) Z > 1 em pressões baixas e Z < 1 em pressões altas.
- d) Z < 1 em pressões baixas e Z > 1 em pressões altas.
- e) Z > 1 em pressões baixas e Z > 1 em pressões altas.

Questão 28.

A bateria níquel-cádmio é um exemplo clássico das chamadas baterias recarregáveis. É uma tecnologia antiga, proposta em 1899 pelo sueco W. Jungner (1869-1924). Ela tem baixo custo, é robusta (vida útil bastante longa), embora seja suscetível ao efeito memória, e divide-se basicamente em dois tipos distintos: a portátil (selada) e a para aplicações industriais e propulsão (não selada) (**Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 712-717, 2007).

Esta célula galvânica é formada por eletrodos de níquel e de cádmio, cujas semirreações podem ser representadas assim:

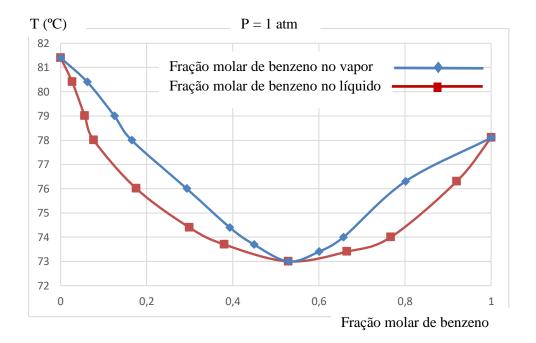
$$Ni^{2+}(aq) + 2 e^{-} \rightarrow Ni(s) E^{\circ} = -0.28 V$$

 $Cd^{2+}(aq) + 2 e^{-} \rightarrow Cd(s) E^{\circ} = -0.40 V$

Assinale a alternativa correta a respeito desta célula, quando opera reversivelmente no estado padrão, a 25 °C.

- a) A célula gera uma força eletromotriz de 0,68 V, quando nela ocorre a oxidação do cádmio e a redução do níquel.
- b) Quando opera reversivelmente, o trabalho útil gerado pela célula é de aproximadamente 11,58 kJ.
- c) Supondo que para essas condições a força eletromotriz da célula tenha coeficiente de variação $(\delta E/\delta T)_P = -4.8 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$, o calor gerado pela célula quando opera reversivelmente é de aproximadamente -92.6 kJ.
- d) A variação de entalpia que corresponde à reação de oxirredução que ocorre nesta célula é de aproximadamente 50,75 kJ.
- e) O calor gerado quando a célula opera reversivelmente é de aproximadamente 50,75 kJ.

O diagrama a seguir corresponde às composições do líquido e do vapor em equilíbrio para o sistema formado por benzeno e acetonitrila, a várias temperaturas e sob pressão total de 1 atm.



Assinale a afirmativa correta sobre esse sistema, com base no diagrama, sob pressão de 1 atm.

- a) Acetonitrila pura é um líquido mais volátil que o benzeno puro.
- b) Este sistema apresenta um desvio negativo acentuado do comportamento de soluções ideais.
- c) Quando 20 mols de benzeno e 80 mols de acetonitrila são misturados em um frasco fechado, a 77 °C, sob pressão total de 1 atm, o número de mols de líquido e de vapor em equilíbrio são iguais.
- d) Um resíduo de laboratório contém benzeno e acetonitrila no qual a fração molar de benzeno é 0,80. A acetonitrila presente neste resíduo pode ser recuperada fazendo-se sua destilação fracionada, em uma coluna de destilação.
- e) Se uma mistura de ambos os líquidos, com fração molar de acetonitrila igual a 0,70, for destilada em coluna de destilação fracionada, é possível obter acetonitrila pura, mas não benzeno puro.

As pressões de vapor do benzeno e do metilbenzeno, puros, a diversas temperaturas são dadas pela expressão:

$$\ln P(N m^{-2}) = -\frac{0.1203 A}{T} + B$$

As constantes A e B têm os seguintes valores:

	A	В
Benzeno	32295	22,522
Metilbenzeno	39198	24,287

Considerando que as soluções de benzeno e metilbenzeno tenham comportamento ideal, analise as seguintes afirmativas.

- I A entalpia molar de vaporização do metilbenzeno puro é de 32,3 kJ mol⁻¹.
- II Na temperatura de 30 °C, a pressão total de vapor de uma solução formada por 100 g de benzeno e 100 g de metilbenzeno é de 11640 N m $^{-2}$.
- III A fração molar de benzeno no vapor em equilíbrio com a solução mencionada no item II é de aproximadamente 0,757 a 30 °C.

Quais afirmativas estão corretas?

- a) Apenas I
- b) Apenas II
- c) Apenas III
- d) Apenas I e II
- e) Apenas II e III