



IV Olimpíada Brasileira do Ensino Superior de Química

07/08/2022

INSTRUÇÕES

- Você tem 4 horas para resolver a prova.
- A prova consta de **30** questões do tipo múltipla escolha, cada uma contendo cinco alternativas, das quais somente uma deve ser assinalada.
- Cada questão será pontuada considerando os seguintes níveis: **Nível I**, **Nível II** e **Nível III** num total de 100 pontos.
- O prazo mínimo para finalizar a prova é de 1 hora.
- Não é permitido retornar à questão anterior.

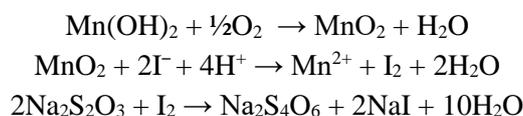
CADERNO DE QUESTÕES

Nível I

01. Os compostos de coordenação têm largo emprego em análises químicas, dentre estas podemos destacar a determinação de íons metálicos por volumetria. Sobre este método de análise podemos afirmar que:

- A) A relativa instabilidade dos complexos é um fator importante para sua aplicação na complexometria.
- B) O método de detecção do ponto final se dá pela precipitação do complexo próximo ao ponto de equivalência da titulação.
- C) Os complexos com EDTA formam compostos de estequiometria variável, sendo este ideal para aplicação na determinação de íons metálicos em solução.
- D) O EDTA, por ser um ácido poliprótico, os complexos M-EDTA sofrem grande influência do pH da solução havendo uma diferença significativa entre a constante de formação absoluta e a constante de formação condicional do complexo formado.
- E) A detecção do ponto final na volumetria de complexação é feita por meio dos indicadores metalocromáticos, assim chamados por apresentarem o íon cromato em sua constituição.

02. O oxigênio molecular dissolvido (OD) é um importante parâmetro na identificação de águas poluídas. A determinação de OD é realizada por meio titulométrico através do método de Winkler modificado pela azida de sódio. A primeira fase consiste na fixação do oxigênio dissolvido da amostra pela adição de sulfato manganoso, MnSO_4 , e da solução álcali-iodeto-azida ($\text{NaOH} + \text{NaI} + \text{NaN}_3$) com conseqüente formação de flocos de MnO_2 . Na segunda fase o iodo molecular é liberado, proporcionalmente à concentração de oxigênio dissolvido, após a adição de ácido sulfúrico. Por fim, o iodo liberado é titulado com tiosulfato de sódio (iodometria). A seqüência de reações de cada etapa pode ser visualizada logo abaixo:



Em uma análise de rotina, um químico gastou 7,3 mL de uma solução de tiosulfato de sódio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ para um volume de amostra de 200 mL. Qual a concentração molar e a concentração em mg L^{-1} de OD nessa amostra?

- A) $9,1 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $29,12 \text{ mg L}^{-1}$
- B) $4,6 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $14,72 \text{ mg L}^{-1}$
- C) $3,3 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $10,56 \text{ mg L}^{-1}$
- D) $2,3 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $7,36 \text{ mg L}^{-1}$
- E) $1,8 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $5,76 \text{ mg L}^{-1}$

03. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um contaminante comumente presente no petróleo cru. Por ser extremamente tóxico sua remoção faz parte dos processos de purificação para utilização do petróleo como fonte de energia. Uma das etapas de tratamento do petróleo cru consiste na remoção

de sulfeto de hidrogênio por destilação. Neste processo o H_2S é coletado em uma solução de $CdCl_2$ e o precipitado formado é convertido a $CdSO_4$ por combustão. Supondo que 80,0 g de petróleo cru foram tratados e que foi obtido 0,155 g de $CdSO_4$, qual o percentual de sulfeto no petróleo cru?

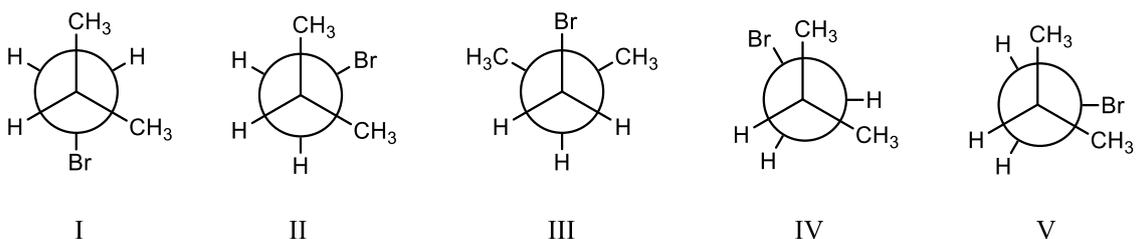
Dados: H = 1,008; S = 32,06; O = 15,999; Cd = 112,41

- A) 0,0317 %
- B) 0,0298 %
- C) 0,0843 %
- D) 0,0253 %
- E) 0,0238 %

04. Com respeito aos lipídios, assinale a alternativa incorreta:

- A) Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, sendo que o ácido hexadecanoico (ácido palmítico) e o ácido octadecanoico (ácido esteárico) são compostos saturados e o ácido octadec-9-enoico (ácido oleico) é monoinsaturado e o ácido octadeca-9,12-dienoico (ácido linoleico) é poli-insaturado.
- B) Os pontos de fusão dos ácidos graxos saturados aumentam na seguinte sequência: ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico, ácido hexadecanoico e ácido octadecanoico, enquanto para os ácidos graxos insaturados oleico e linoleico, o último é o que apresenta menor ponto de fusão.
- C) As ligações duplas $C=C$ dos ácidos graxos poli-insaturados presentes nos óleos vegetais podem ser reduzidas por hidrogenação catalítica, processo utilizado na fabricação de margarinas. Este processo também pode levar à formação de produtos de isomerização *cis-trans*, resultando na produção das gorduras *trans*.
- D) Os sabões são sais de sódio ou potássio e podem ser obtidos por hidrólise alcalina de gordura animal ou óleos vegetais. Os sabões apresentam uma extremidade polar que é hidrofílica e uma parte apolar hidrofóbica, que quando dispersados em água podem formar agrupamentos esféricos denominados micelas.
- E) Os fosfolipídios são diésteres de ácido fosfórico, sendo um de seus maiores grupos o das esfingomielinas, que apresentam uma estrutura contendo ácido fosfatídico e esfingosina.

05. A rotação livre em torno de uma ligação sigma carbono-carbono pode resultar em diferentes arranjos espaciais. Esses arranjos são denominados conformações. Considerando as projeções de Newman das conformações do brometo de isobutila, representadas abaixo, podemos afirmar que a mais estável é a conformação:

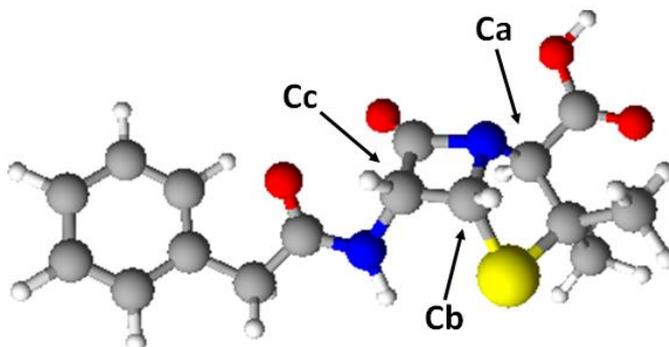


- A) I
- B) II
- C) III
- D) IV
- E) V

06. A acidez dos compostos orgânicos pode ser determinada através da análise das características estruturais da substância. Dessa forma, assinale a alternativa correta:

- A) O fenol reage com bases como o bicarbonato de sódio.
- B) A base conjugada do etanol é mais estável que a base conjugada do etanotiol.
- C) Considerando a estrutura do hexa-1,3-dieno, é possível afirmar que os hidrogênios do carbono 6 são mais ácidos que o hidrogênio do carbono 4.
- D) Na ciclopentanona o hidrogênio do carbono 2 é mais ácido que o hidrogênio do carbono 3.
- E) A base conjugada do fenol é mais estável que a base conjugada do ácido acético uma vez que apresenta um maior número de estruturas de ressonância.

07. A representação de moléculas em 3D permite a visualização de interações intra- e intermoleculares que podem justificar uma série de características das substâncias. Essas estruturas podem ser feitas de acordo com diferentes modelos, um dos mais usados é a representação através de bolas e bastões. Os átomos são representados através de bolas com diferentes cores, onde o carbono é cinza, o hidrogênio é branco, oxigênio é vermelho, nitrogênio é azul e o enxofre é amarelo. Baseando-se nesse padrão de cores e na estrutura tridimensional representada abaixo, podemos afirmar que a configuração absoluta dos centros quirais Ca, Cb e Cc é:



- A) *S, S, R*
- B) *R, R, R*
- C) *S, S, S*
- D) *S, R, R*
- E) *S, R, S*

08. Um fóton de comprimento de onda 7,6267 nm é capaz de promover a transição eletrônica de menor energia a partir do estado fundamental em um sistema hidrogenoide. Considerando para fins de cálculo a constante de Planck = $6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$, assinale a alternativa que corresponde à espécie hidrogenoide na qual é observada essa transição.

- A) He^+
- B) Li^{2+}
- C) Be^{3+}
- D) C^{4+}
- E) B^{3+}

09. A dependência direta da constante de velocidade de uma reação com a temperatura foi proposta por Svant Arrhenius no final do século XIX através de sua famosa equação:

$$k = A \times e^{-E_a/RT}$$

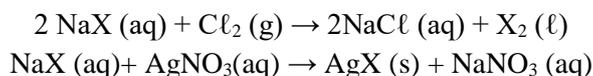
onde k é a constante de velocidade da reação, A o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura. Sobre essa equação, o significado de seus termos e sua relação com as teorias das colisões e do complexo ativado é correto afirmar:

- A) O fator A associa-se apenas à concentração dos reagentes, sendo independente de T .
- B) E_a é a energia mínima necessária para que os reagentes se convertam em produtos na reação.
- C) Mantendo-se as demais variáveis fixas, o efeito esperado sobre k ao se reduzir E_a de uma reação pela metade é o mesmo que o de se dobrar o valor de T .
- D) Mantendo-se as demais variáveis fixas, dobrar o valor de A de uma reação equivale a aumentar a barreira energética reacional, enquanto dobrar E_a equivale a aumentar a fração de moléculas com energia mínima para reagir.
- E) Quanto maior a fração de colisões efetivas na reação, menor o valor esperado para E_a .

10. Uma certa massa de CO_2 , em um estado caracterizado pela temperatura T_1 , pressão p_1 e volume V_1 , sofre um processo I que leva o gás ao estado T_2 , p_2 e V_2 . A seguir, o gás sofre um processo II, que o traz de volta ao seu estado inicial. A respeito dos processos I e II, pode-se afirmar que independente do caminho:

- A) o calor trocado no processo I é necessariamente igual ao trocado no processo II.
- B) o calor trocado no processo global (I + II) é nulo.
- C) o trabalho trocado no processo I é necessariamente igual ao trocado no processo II.
- D) o trabalho trocado no processo global (I + II) é nulo.
- E) a energia interna do gás no processo global (I + II) não sofre variação.

11. Um determinado halogênio X submetido à seguinte reação:



Sabendo que a primeira reação forma um líquido laranja insolúvel em água e que a segunda reação forma um precipitado creme, é possível afirmar que X é:

- A) F
- B) Cl
- C) Br
- D) I
- E) As

12. Um átomo X tem os seguintes valores de energia de ionização:

Ionização	1ª E. I. (Kj mol ⁻¹)
1ª	577
2ª	1817
3ª	2745
4ª	11.578
5ª	14.842

A partir destes valores de EI é possível concluir que ao reagir com dióxigênio gera um óxido de fórmula:

- A) X₂O
- B) XO
- C) X₂O₃
- D) XO₂
- E) X₂O₅

13. Sobre os íons N₂²⁺ e O₂²⁺, marque a alternativa correta:

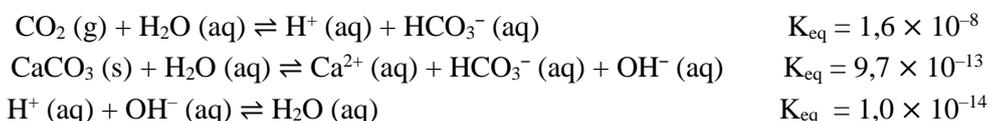
- A) N₂²⁺ possui ordem de ligação superior ao O₂²⁺
- B) N₂²⁺ possui comprimento de ligação superior à do O₂²⁺
- C) O orbital HOMO do O₂²⁺ corresponde a um orbital σ_{2p}
- D) O orbital LUMO do N₂²⁺ corresponde a um orbital π_{2p}
- E) Ambos são paramagnéticos.

14. Dentre os compostos de coordenação octaédricos [X(NH₃)₆], e considerando a amônia como ligante de campo forte, o que se deve esperar uma maior assimetria entre os comprimentos de ligação é aquele onde o centro metálico é o íon:

- A) Cr³⁺
- B) Fe²⁺
- C) Co³⁺
- D) Ni²⁺
- E) Cu²⁺

Nível II

15. A química ácido-base de muitos corpos d'água naturais é dominada pelo sistema CO_2 /carbonato. Ele é decorrente do equilíbrio oriundo da dissolução de CO_2 e da dissolução de rochas calcárias (CaCO_3) em água de forma que um sistema tampão é formado e o pH das águas naturais se mantém relativamente constante mesmo com a adição de pequenas quantidades de substâncias ácidas ou básicas. As reações desse sistema, bem como, as constantes de equilíbrio, podem ser observadas abaixo:



Equação global: $\text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{HCO}_3^- (\text{aq})$

Com base nas informações acima, podemos afirmar:

- A) Os íons cálcio produzidos na reação global são os íons responsáveis pelo tamponamento do meio e, conseqüentemente, manutenção do pH.
- B) A constante de equilíbrio da equação global é dada pela razão entre a constante de equilíbrio da dissolução do CO_2 e a constante de equilíbrio da dissolução do carbonato de cálcio.
- C) O íon bicarbonato é um íon básico, isto é, aumenta o pH do meio e, portanto, é o íon responsável pela manutenção do pH do meio.
- D) A produção de íons bicarbonato a partir da dissolução do CO_2 não é inibida pelos íons bicarbonato gerados na dissolução do carbonato de cálcio, e vice-versa, pois os íons H^+ da primeira reação são consumidos pelos íons OH^- da segunda.
- E) A dissolução do CO_2 em água tem um efeito sinérgico no equilíbrio de precipitação do carbonato de cálcio, e vice-versa, reduzindo, portanto, a solubilidade de ambos em água.

16. A concentração de K^+ de uma solução foi determinada por medições com um eletrodo seletivo de íons de potássio. O sistema de eletrodos desenvolveu um potencial de $-0,3462 \text{ V}$ quando imerso em $15,0 \text{ mL}$ da solução de concentração desconhecida. Após adição de $1,00 \text{ mL}$ de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de KCl , o potencial mudou para $-0,1994 \text{ V}$. A concentração de potássio na solução original é:

- A) $4,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- B) $1,46 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
- C) $1,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
- D) $4,07 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
- E) $4,07 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

17. A preparação de álcoois a partir de alcenos pode ocorrer através de diferentes reações orgânicas. Leia as afirmações sobre alguns métodos de obtenção de álcoois mostrados a seguir e assinale a alternativa incorreta.

- A) A reação do 1-metilciclo-hexeno com acetato de mercúrio (II), na presença de tetrahidrofurano aquoso fornece um produto intermediário que após tratamento com boroidreto de sódio resulta na formação do 1-metilciclo-hexanol.
- B) Na reação de oximercuriação de alcenos, a etapa inicial é a adição eletrofílica de Hg^{2+} com formação do íon mercurínio que na presença de água resulta num produto de substituição nucleofílica.
- C) Um álcool pode ser obtido por reação de hidroboração de um alceno utilizando BH_3 em tetraidrofurano resultando num intermediário organoborano que após reação de oxidação com peróxido de hidrogênio fornece um produto de adição *sin* anti-Markovnikov.
- D) No mecanismo de hidroboração de 1-metil-ciclo-hexeno, o carbocátion mais estável é formado pela adição do hidrogênio ao carbono menos impedido estericamente.
- E) Um *trans*-1,2-diol pode ser obtido por reação de abertura de epóxido com água em meio ácido, enquanto um *cis*-1,2-diol, por reação de alceno com tetróxido de ósmio, seguido por reação com bissulfeto de sódio aquoso.

18. As reações de hidrocarbonetos insaturados funcionam como uma excelente ferramenta na modificação estrutural de compostos orgânicos, de acordo com algumas dessas reações é correto afirmar que:

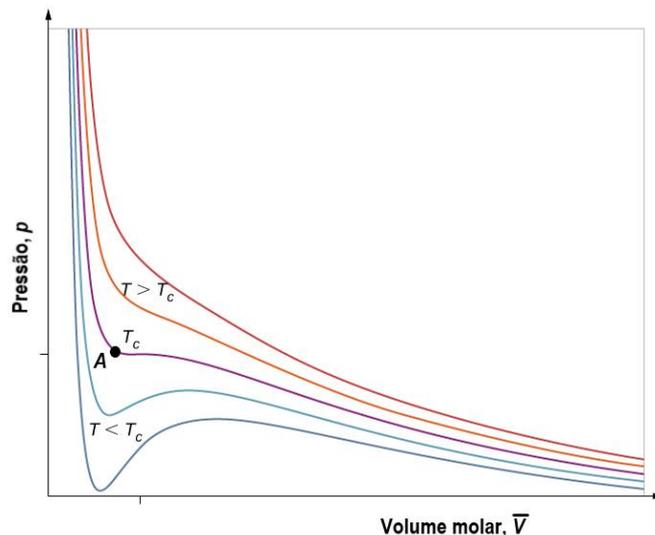
- A) A redução de etino a eteno pode ser realizada através de uma reação de hidrogenação catalítica.
- B) A oxidação do etilbenzeno em meio básico forma o ácido benzóico
- C) Quando HBr é adicionado a um alceno na presença de peróxido há a formação de um intermediário bromônio.
- D) O fenol sofre reação de substituição nucleofílica aromática mais lentamente que a metilfenilcetona
- E) O 1-metilciclo-hexeno pode ser convertido no 5-oxohexanal através de uma reação de ozonólise.

19. Um dos pioneiros no estudo dos gases reais foi o físico Johannes Diderik van der Waals (1837 – 1923) e sua formulação matemática com ajustes na equação do gás ideal para incluir desvios da idealidade. Para um gás real, van der Waals propôs:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - a \left(\frac{1}{\bar{V}} \right)^2$$

onde p (pressão), T (temperatura) e \bar{V} (volume molar) são os mesmos da condição ideal, R é a constante universal dos gases e a ; b são constantes relacionadas à natureza do gás real.

As isotermas construídas para um gás descrito por tal equação relacionando p e \bar{V} possuem o perfil indicado na figura abaixo, onde cada curva corresponde a uma temperatura diferente, sendo T_c a isoterma na temperatura crítica do gás.



Adaptado de https://www.jobilize.com/physics2/test/pv-diagrams-molecular-model-of-an-ideal-gas-by-openstax#CNX_UPhysics_19_01_Isotherms. Acesso: 26/07/2022.

Sobre as propriedades do gás real, a equação de van der Waals e as isothermas indicadas na figura, é possível afirmar:

- I – As constantes a e b se associam às forças atrativas e ao volume molar das próprias moléculas, respectivamente.
- II – Para as maiores temperaturas analisadas, as isothermas indicam um comportamento mais distante ao de um gás ideal.
- III – O ponto A sobre a isoterma T_c corresponde ao ponto crítico, cujas coordenadas nos eixos \bar{V} (abscissas) e p (ordenadas) são dependentes do gás analisado.
- IV – A liquefação do gás real só é possível em isothermas com $T > T_c$.
- V – Quanto maiores forem as constantes a e b , menores tendem a ser os desvios da idealidade de um gás.

Estão corretas as afirmativas:

- A) I, II e IV
- B) I, III e V
- C) I e III
- D) II e IV
- E) III e V

20. A decomposição da amônia em seus gases formadores H_2 e N_2 conforme equação



é desprezível a temperatura ambiente de 298 K, dado que $K_c \approx 0$. No entanto, a 500 K, o grau de dissociação da amônia alcança valores da ordem de 31,0 % de modo que a formação dos produtos gasosos no sistema precisa ser levada em conta. Considere um sistema hermético de volume fixo 5,00 L contendo em seu interior inicialmente 0,200 mol de amônia a temperatura ambiente. Ao

submeter o sistema a aquecimento de 500 K qual será a pressão parcial exercida pela amônia?
Admita o comportamento ideal dos gases.

- A) 0,138 atm
- B) 0,262 atm
- C) 2,13 atm
- D) 1,12 atm
- E) 1,64 atm

21. Um determinado fluoreto (AF_n) apresenta as seguintes características:

- I. Não possui centro de inversão (i)
- II. Possui momento de dipolo resultante igual à zero
- III. Apresenta plano de simetria horizontal

A partir dessas informações A e n podem ser, respectivamente:

- A) B e 3
- B) C e 4
- C) N e 3
- D) S e 6
- E) P e 4

22. Dados os seguintes compostos:

Composto	Fórmula
Formamida	$HCONH_2$
Hidroxilamina	$HONH_2$
Amônia	NH_3
Hidrazina	NH_2NH_2
Metilamina	CH_3NH_2

A base mais fraca e a base mais forte, são respectivamente:

- A) $HONH_2$ e NH_3
- B) $HCONH_2$ e CH_3NH_2
- C) $HONH_2$ e CH_3NH_2
- D) NH_2NH_2 e NH_3
- E) $HCONH_2$ e $HONH_2$

Nível III

23. A dissociação de ácidos polipróticos ocorrem em etapas de equilíbrio que apresentam constantes individuais. Considerando uma solução de H_3AsO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ analise as seguintes afirmações:

Dados: $\text{pK}_{a1} = 2,19$; $\text{pK}_{a2} = 6,77$; $\text{pK}_{a3} = 11,53$.

- I- O pH da solução é igual a 2.
- II- A concentração de AsO_4^{3-} em equilíbrio é aproximadamente $6,2 \times 10^{-17} \text{ mol L}^{-1}$.
- III- Após a completa neutralização da solução com NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ o pH da solução é alcalino.
- IV- Os valores de pK_a para o ácido em questão mostram que a terceira ionização é a mais completa.

Assinale a alternativa que corresponda somente a(s) afirmação(ões) verdadeira(s):

- A) I
- B) II
- C) II e III
- D) III e IV
- E) II, III, IV

24. Um químico deseja estimar o volume de um reservatório de água com formato irregular. Para isso, o químico usa uma solução de $2,00 \text{ L}$ de um corante que possui absorvância de $0,640$ quando medida em uma cubeta de $1,00 \text{ mm}$, em um comprimento de onda de 450 nm . Em seguida, despeja toda essa solução no reservatório, que é preenchido completamente com água, e após misturada completamente, uma alíquota é coletada para análise. Nesta amostra é medida uma absorvância de $0,213$ em uma cubeta de $5,00 \text{ cm}$ em um comprimento de onda de 450 nm . Qual é o volume do reservatório e quais suposições são feitas durante a análise?

- A) 300 L . Supõe-se que a dissolução do corante ocorre de forma uniforme e que nenhum outro soluto absorve de forma significativa no comprimento de onda utilizado.
- B) 550 L . Supõe-se que a dissolução do corante ocorre de forma uniforme e que nenhum outro soluto absorve de forma significativa no comprimento de onda utilizado.
- C) 300 L . Supõe-se que a dissolução do corante é infinita e a absorção da radiação é independente do comprimento de onda.
- D) 550 L . Supõe-se que a dissolução do corante é infinita e a absorção da radiação é independente do comprimento de onda.
- E) 300 L . Supõe-se que a dissolução do corante é infinita e que nenhum outro soluto absorve de forma significativa no comprimento de onda utilizado.

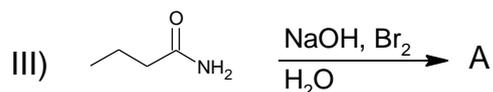
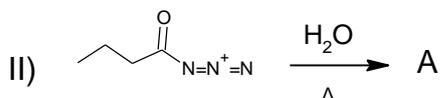
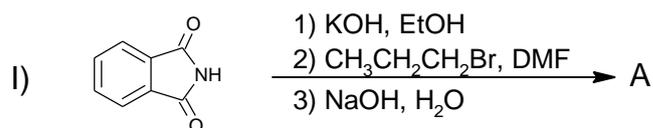
25. O ácido crotônico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$) apresenta fórmula estrutural com uma ligação dupla *trans*-dissubstituída. No espectro de RMN ^1H deste composto podem ser observados 4 sinais com deslocamentos químicos em δ $1,92$; $5,86$; $7,10$ e $12,2 \text{ ppm}$, sendo que os valores das constantes de acoplamento (J em Hz) observadas para os sinais acoplados são $J = 15,59$; $7,05$ e $1,80 \text{ Hz}$. Assinale a alternativa que indique corretamente, para cada hidrogênio, respectivamente o

deslocamento químico (Hidrogênio, multiplicidade; constantes de acoplamento), bem como a notação de Pople para o sistema acoplado.

Dados: d = dubleto, dd = dubleto de dubletos, dq = dubleto de quartetos, sl = singlete largo e t = tripleto.

- A) 1,92 (H-2; dd; 7,05; 1,80), 5,86 (H-4; dq; 15,59; 1,80), 7,10 (H-3; dq; 15,59; 7,05); AM₃X.
 B) 1,92 (H-4; dd; 7,05; 1,80), 5,86 (H-3; dq; 15,59; 7,05), 7,10 (H-4; dq; 15,59; 1,80); AMX₃.
 C) 1,92 (H-1; dd; 7,05; 1,80), 5,86 (H-3; dq; 15,59; 1,80), 7,10 (H-2; dq; 15,59; 7,05); AMX.
 D) 1,92 (H-4; dd; 7,05; 1,80), 5,86 (H-2; dq; 15,59; 1,80), 7,10 (H-3; dq; 15,59; 7,05); AMX.
 E) 1,92 (H-4; dd; 7,05; 1,80), 5,86 (H-2; dq; 15,59; 1,80), 7,10 (H-3; dq; 15,59; 7,05); AMX₃.

26. Aminas primárias podem ser preparadas através de diferentes tipos de reação. Abaixo são representados alguns tipos de reação de preparação da amina A. Assinale a alternativa correta que indique o nome do composto A e os nomes das reações I, II e III, respectivamente.

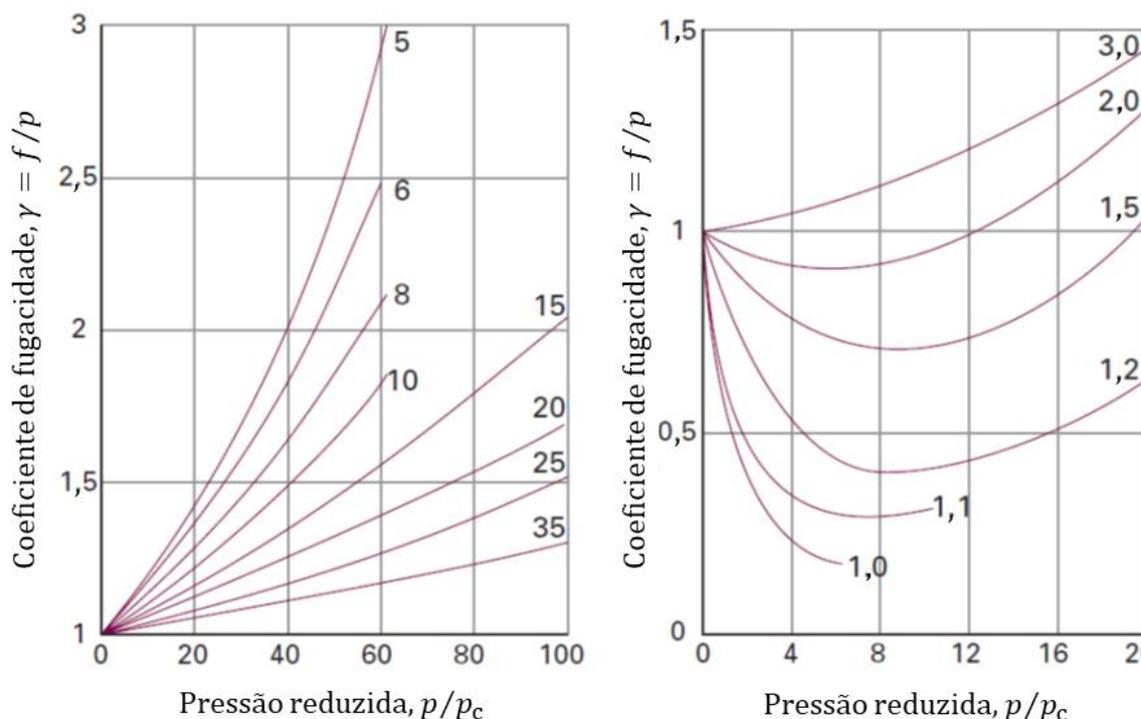


- A) butan-1-amina, Reação de Friedel-Crafts, Síntese de amina de Gabriel, Rearranjo de Hofmann.
 B) butan-2-amina, Rearranjo de Curtius, Aminoação redutiva, Reação de Sandmeyer.
 C) pentan-1-amina, Reação de Friedel-Crafts, Rearranjo de Curtius, Eliminação de Hofmann.
 D) propan-1-amina, Síntese de amina de Gabriel, Rearranjo de Curtius, Rearranjo de Hofmann.
 E) propan-2-amina, Síntese de amina de Gabriel, Rearranjo de Hofmann, Rearranjo de Curtius.

27. A energia de Gibbs de formação padrão do gás amônia, NH₃(g), vale -16,5 kJ mol⁻¹ em qualquer temperatura. Considere a reação de síntese da amônia: N₂(g) + 3H₂(g) → 2NH₃(g) em 400 K, em que foram empregadas as seguintes pressões parciais 300,0 bar, 400,0 bar e 500,0 bar dos gases N₂, H₂ e NH₃, respectivamente. Os valores das constantes críticas para esses gases são:

	N ₂	H ₂	NH ₃
p _c (atm)	33,54	12,8	111,3
T _c (K)	126,3	33,23	405,5

e abaixo estão os gráficos dos valores do coeficiente de fugacidade em função da pressão reduzida (eixo das ordenadas) e da temperatura reduzida (números ao lado ou sobre as curvas).



(Figura adaptada de P. W. Atkins, J. De Paula, Physical Chemistry, 9th Ed., W. H. Freeman and Company, New York, 2010).

A partir destes dados, são feitas as seguintes afirmações:

- I. A energia de Gibbs de reação padrão da síntese da amônia vale $-16,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- II. Considerando gases perfeitos, a energia de Gibbs de reação da síntese da amônia nas condições especificadas é maior que sua energia de Gibbs de reação padrão.
- III. A inclusão dos efeitos da fugacidade torna a reação de síntese da amônia mais espontânea.
- IV. Considerando gases perfeitos, a energia de Gibbs de reação da síntese da amônia nas condições especificadas vale aproximadamente -70 kJ mol^{-1} .
- V. A síntese da amônia nas condições especificadas não é espontânea.

Assinale a opção que contém somente afirmações verdadeiras:

- A) I, II e IV
- B) II, III e V
- C) IV e V
- D) III e IV
- E) I e III

28. Considere que a água do mar apresenta força iônica de $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$. Nestas condições e em $25 \text{ }^\circ\text{C}$, os coeficientes de atividade dos íons cálcio e carbonato são $0,41$ e $0,37$, respectivamente. O produto de solubilidade do carbonato de cálcio em água é $4,47 \times 10^{-9}$ em $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Dados: densidade da solução (água do mar) é $1004,6 \text{ kg m}^{-3}$ em $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e densidade da água pura é $997,0480 \text{ kg m}^{-3}$ em $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir destes dados e desconsiderando as reações dos íons cálcio e carbonato com a água, analise as afirmações a seguir:

- I. A equação química que descreve o equilíbrio de solubilidade é $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^-(\text{aq})$.
- II. A concentração do íon cálcio é $6,7 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$.
- III. A concentração em mol L^{-1} do íon cálcio é ligeiramente maior que sua concentração em mol kg^{-1} .
- IV. O produto de solubilidade é expresso como o produto da atividade do íon cálcio e da atividade do íon carbonato.
- V. A concentração do íon carbonato é $0,17 \text{ mmol kg}^{-1}$.

Assinale a opção que contém apenas as afirmações corretas:

- A) I, II e IV
B) II, IV e V
C) III, IV e V
D) II, III e IV
E) I e III

29. Dados os hidretos dos elementos do grupo 15: NH_3 , PH_3 , AsH_3 e SbH_3 . Analise as seguintes afirmações:

- I. Todos têm caráter básico em meio aquoso, por apresentarem pares de elétrons livres.
- II. Apresentam geometria molecular piramidal trigonal.
- III. À medida que o número atômico aumenta, decresce o caráter s da hibridação.
- IV. A combustão tanto da amônia e da fosfina leva à formação de óxidos.
- V. O orbital HOMO da amônia corresponde a um orbital de representação reduzida E, duplamente degenerado.

São verdadeiras apenas as afirmativas:

- A) I e V
B) II e III
C) II e V
D) II e IV
E) I, II e V

30. Sobre os íon complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{FeCl}_6]^{4-}$ e $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ marque a alternativa correta.

- A) O que possui maior valor de Δ_0 é o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.
- B) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ são paramagnéticos.
- C) A EECL para o $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ é de $-0,4 \Delta_0$.
- D) O cloreto é um ligante π -aceptor e o CN é um ligante π -doador.
- E) As transições eletrônicas d-d nos íons $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ e $[\text{FeCl}_6]^{4-}$ são proibidas por spin.

FORMULÁRIO			
Gás de van der Waals	$p = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}^2}$	$T_B = \frac{a}{Rb}$	$T_C = \frac{8a}{27Rb}$
Transição Eletrônica	$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$		
Eletroquímica	$\Delta G = -nFE$	$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q$	
1ª Lei da Termodinâmica	$U = w + q$	$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ $\cong \frac{\Delta T}{\Delta p}$	$q = \int_{T_i}^{T_f} nC(T)dt$
	$U = q_v$	$H = q_p$	
Potencial químico (μ)	$\mu = \bar{V}dp - \bar{V}SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dn$	$\mu = \mu^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$	
Leis integradas de velocidade	1º ordem $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$	2º ordem $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	
Equação de Arrhenius (adaptada)	$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$		
Relações da atividade	$a_1 = \gamma_1 M_1$		
Lei de Raoult	$P_1 = P_1^{Puro} a_1$ ou $P_1 = P_1^{Puro} x_1$ (Solução ideal)		
Ebulioscopia	$\Delta T_{Eb} = i K_{Eb} W_1$		
Constante de Planck (h)	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$		
Constante e Rydeberg (R_H)	$1,097 \cdot 10^7 m^{-1}$		
Constante dos Gases Ideais (R)	$0,08206 \cdot atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 8,314 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$		