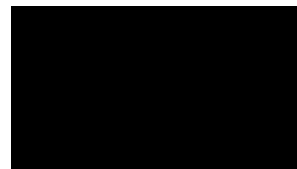


# Instruções

- Esta prova contém um total de **37** páginas, incluindo folhas de resposta, uma cópia da Tabela Periódica, e um conjunto de equações e constantes universais que podem ser úteis.
- Escreva seu nome e código de estudante que lhe foi atribuído na capa da prova.
- Cada problema possui uma capa introdutória na qual, nos casos em que se requer, possui dados necessários para resolvê-los.
- Você tem 5 horas para completar todas as tarefas e registrar os resultados nas caixas de resposta. Você deve parar o trabalho imediatamente após receber o sinal de parada. Uma interrupção de atraso de 3 minutos produz uma penalização.
- Você deve escrever todos os seus resultados nas caixas apropriadas em cada página. Nada do que for escrito noutros lugares serão considerados para a pontuação, mas você pode usar a parte de trás das folhas de resposta como papel de rascunho.
- Escreva seus cálculos nas caixas, conforme necessário. Você receberá a mais alta pontuação apenas se o procedimento para obter o resultado final estiver explícito.
- Use somente a caneta esferográfica fornecida e sua própria calculadora.
- Observe que nos dados numéricos o ponto separa a casa dos milhares e a vírgula separa a parte inteira dos decimais, por exemplo: 6.153,2 se lê: “seis mil cento e cinquenta e três (vírgula) dois”.
- Se você precisar efetuar cálculos de massa molar, use os dados da tabela periódica que está anexada ao exame, e considere apenas três algarismos significativos. Por exemplo, considere o Massa Molar (Cl) = 35,5 e Massa Molar (C) = 12,0.
- Para ir ao banheiro, solicite permissão ao supervisor.
- Após a conclusão do exame e, quando solicitado, entregue as folhas de respostas de acordo com as instruções recebidas do supervisor. Não deixe o recinto do exame sem que seja autorizado.



# Constantes Físicas, Fórmulas e Equações

Constante de Avogadro,  $N = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann,  $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Constante de Universal dos gases,  $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Velocidade da luz,  $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Constante de Planck,  $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Carga do elétron,  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Permissividade no vácuo,  $\epsilon_0 = 8,8541 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$

Massa do elétron,  $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Pressão Padrão,  $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Pressão atmosférica,  $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Zero da escala Celsius,  $273,15 \text{ K}$

1 nanômetro ( $nm$ ) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 picômetro ( $pm$ ) =  $10^{-12} \text{ m}$

1 Angstrom ( $\text{\AA}$ ) =  $10^{-10} \text{ m}$

$\pi = 3,141592$

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

$$A = -\log T$$

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$\%T = 100 \cdot T$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

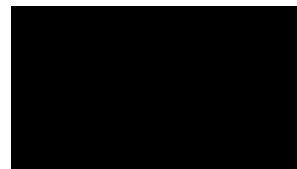
$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$pV = nRT$$

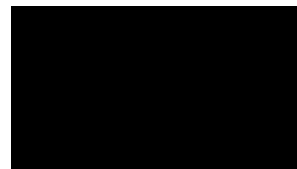
$$V_{\text{cubo}} = a^3$$

$$p_i = y_i P$$

$$y_1 + y_2 + \dots + y_n = 1$$



# Problema 1

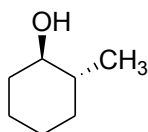


a	b	c	d	e	f	g	h	i	TOTAL	%

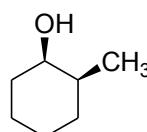
### PROBLEMA 1 (9%)

A desidratação de álcoois é realizada por catálise ácida. Em 1939, E. Price descreveu a desidratação do 2-metil-1-ciclo-hexanol, uma experiência que vem sendo realizada nos laboratórios de ensino de química orgânica ao longo de décadas.

Os ciclohexanos existem em soluço em um equilíbrio conformacional   temperatura ambiente (25  C). Além disso, os compostos 1,2-di-substituídos, tais como o 2-metil-1-ciclo-hexanol, existem como estereois meros. Por exemplo, os *estereois meros* 1 e 2.



*Stereois mero 1*



*Stereois mero 2*

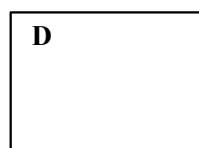
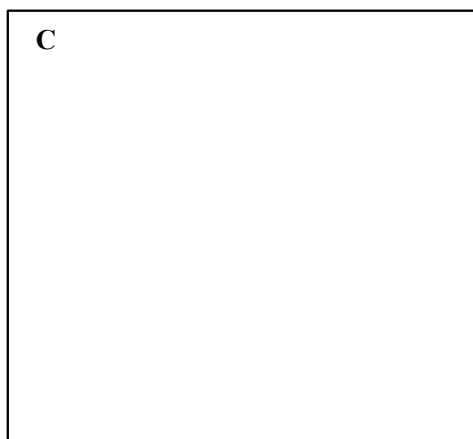
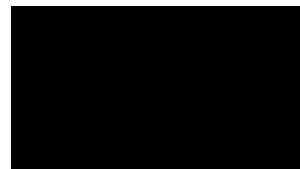
(a) Desenhe a estrutura dos outros *estereois meros* de 1 e 2.

<p><i>Enanti�mero de 1</i></p>	<p><i>Enanti�mero de 2</i></p>
--------------------------------	--------------------------------

(b) Escreva os equil rios conformacionais dos *estereois meros* 1 e 2.

<p><i>Stereois�mero 1</i></p>	<p><i>Stereois�mero 2</i></p>
-------------------------------	-------------------------------





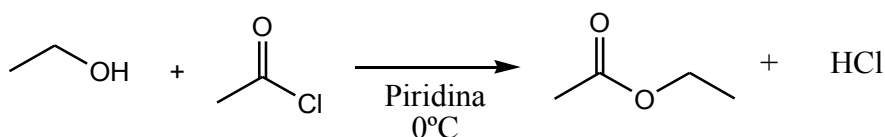
(f) Qual é a relação de estereoisomeria que existe entre os produtos **A** e **B**? Marque com uma cruz (X) as respostas que considera corretas.

- (1) **A** e **B** são enantiômeros       (2) **A** e **B** são isômeros constitucionais
- (3) **A** e **B** são moléculas idênticas

(g) Qual é o mecanismo da reação de desidratação do 2-metil-1-ciclohexanol? Marque com uma cruz (X) a resposta que você considera correta.

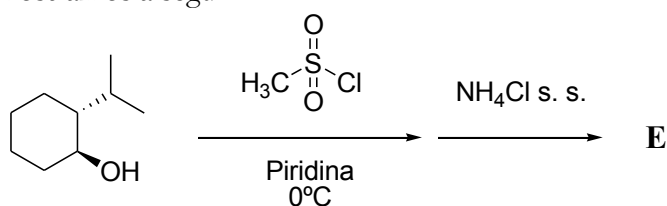
- (1) Mecanismo E<sub>2</sub>       (2) Mecanismo S<sub>N</sub>2
- (3) Mecanismo E<sub>1</sub>       (4) Mecanismo S<sub>N</sub>1

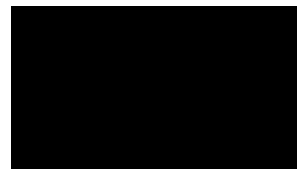
Para transformar um grupo álcool em um éster, reagimos o mesmo com um halogeneto de acila como se mostra a seguir:



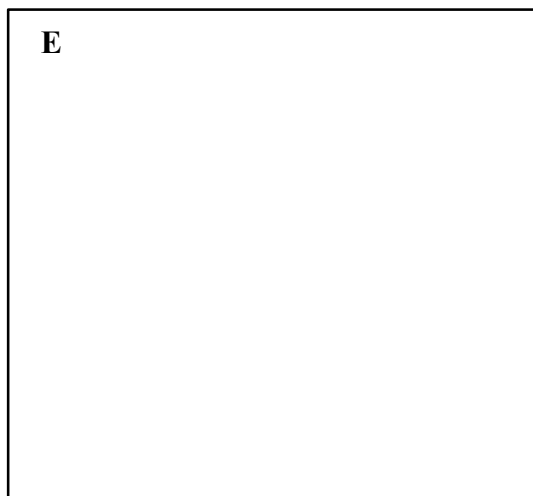
Um reagente utilizado para converter o grupo álcool em um bom grupo de saída é o *cloreto de metansulfonila*, que dá como produto um sulfonato no lugar do éster.

A reação ocorre conforme mostramos a seguir:

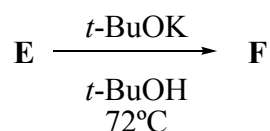




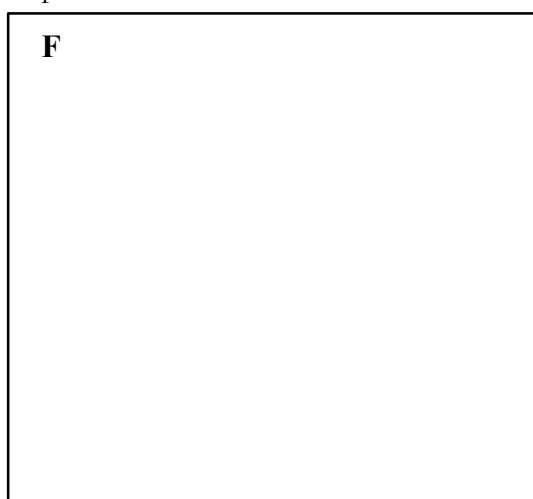
(h) Desenhe a estrutura do confórmero mais estável do composto **E**.

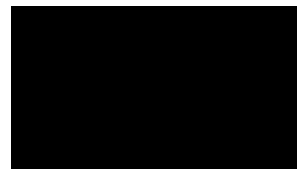


A reação do composto **E** com uma base forte e calor dá um único produto **F**; o mecanismo é concertado e verifica experimentalmente que a velocidade é proporcional à concentração do composto **E** e à concentração da base.



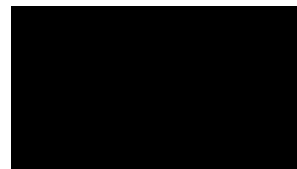
(i) Desenhe a estrutura do composto **F**.





# Problema 2

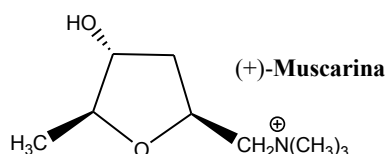




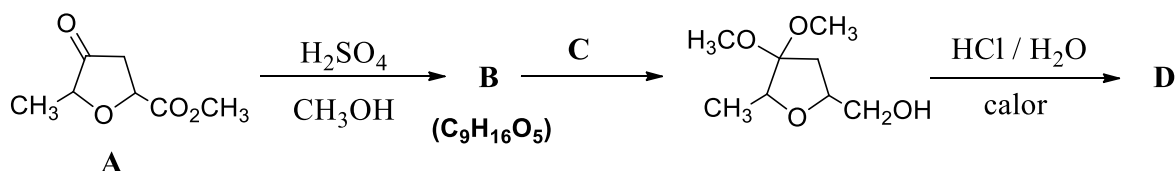
a	b	c	d	e	f	TOTAL	%

### PROBLEMA 2 (7%)

A atividade neurotóxica de **(+)-muscarina** tornou-se assunto de intensa pesquisa direcionada para a síntese de estereoisômeros que permitiram estudar suas reações com os receptores do sistema nervoso. A estrutura desta substância é mostrada abaixo:



No esquema seguinte mostra-se a sequência sintética para a obtenção do precursor da **(+)-muscarina**.



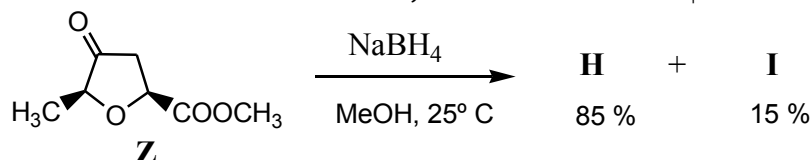
- (a) Desenhe as estruturas do intermediário **B**, a estrutura do produto **D** e escreva o reagente **C**, indicando o solvente da reação, nos correspondentes quadros.

*Intermediario e produto:*

*Reactivo:*

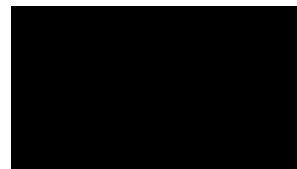
<b>B</b>	<b>D</b>	<b>C</b>
----------	----------	----------

O composto **Z**, que é um de dos estereoisômeros de **A**, é tratado com  $\text{NaBH}_4$  como se mostra no esquema:



- (b) Desenhe as estruturas de **H** e **I** nos correspondentes quadros, sabendo que ambos compostos apresentam a mesma fórmula molecular:  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ .



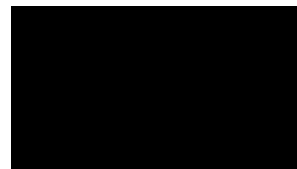


# Problema 3

## DADOS

Espécie	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	$pK_{a4}$
$H_2CO_3$	6,37	10,33		
$H_4Y$ (EDTA)	2,00	2,67	6,27	10,95

$Ca(OH)_2$	$pK_{ps} = 5,30$
$Mg(OH)_2$	$pK_{ps} = 11,25$
$Ag_2CrO_4$	$pK_{ps} = 11,60$



a(i)	a(ii)	b(i)	b(ii)	b(iii)	b(iv)	c(i)	c(ii)	c(iii)	d	e	f	TOTAL	%

### PROBLEMA 3 (13%)

Com uso de técnicas convencionais de análise APHA (2005), foram realizadas análises em uma amostra de água de poço extraída da zona norte da província de Santa Fé, com a finalidade de verificar sua adequação para o consumo humano. Para que a água seja apropriada para o consumo humano, os parâmetros selecionados devem atender aos limites estabelecidos da Lei 11.220.

Neste problema você deve considerar os dados experimentais das determinações realizadas. Na folha de rosto deste problema, você encontrará a informação que poderá ser útil.

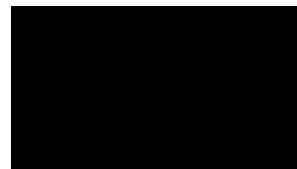
(a) A determinação de cloretos foi feita pelo método volumétrico de Mohr. Para uma alíquota de 100 mL de água gastou 3,80 mL de uma solução de nitrato de prata 0,0500 mol/L até chegar no ponto final do indicador  $K_2CrO_4$ .

- i. Escreva as equações químicas balanceadas que representam tanto a reação de titulação como a reação do indicador.

**Reação da titulação:**

**Reação do indicador:**

- ii. Determine a concentração de cloreto presente na amostra, expressando a mesma em  $mg(Cl) L^{-1}$ .

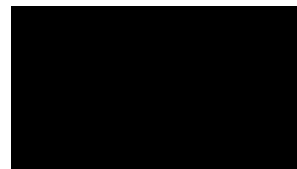


Parâmetro	Unidade	Valor obtido
Cloreto (Cl <sup>-</sup> )	mg(Cl <sup>-</sup> )/L	

(b) A denominada “dureza” da água se deve a presença de sais de cálcio e de magnésio dissolvidos. A “dureza total” representa a soma das concentrações dos cátions cálcio e magnésio, expressa em  $\text{mg}(\text{CaCO}_3) \text{ L}^{-1}$ . Para determinar tanto a dureza total como as concentrações individuais dos referidos cátions, procedeu-se da seguinte forma:

- Uma alíquota de 50,0 mL de água foi ajustada ao  $\text{pH} = 10$  e titulada com solução de EDTA 0,0100 mol/L gastando 11,70 mL até a viragem do indicador NET (Negro de eriocromo T). Neste pH ambos cátions estão complexados ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ).
- ➤ Outra alíquota de 100,0 mL foi ajustada para  $\text{pH} = 12$  (neste pH um dos cátions é precipitado de uma forma seletiva e quantitativamente) e foi titulada com a mesma solução de EDTA, gastando-se 18,60 mL até a viragem do indicador murexida.
  - i. Escreva as equações químicas balanceadas que representam as reações que aconteceram na titulação em  $\text{pH} = 10,0$ . (Pode ser uma ou mais reações!). Considere que uma vez produzida a coordenação, o  $\text{H}_4\text{Y}$  estará sempre em sua forma completamente desprotonada (isto é, coordena como  $\text{Y}^{4-}$ ).

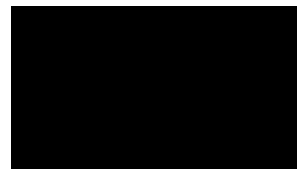
- i. Escreva as equações químicas balanceadas que representam as reações que aconteceram na titulação em  $\text{pH} = 12,0$ . (Pode ser uma ou mais reações!). Considere que uma vez produzida a coordenação, o  $\text{H}_4\text{EDTA}$  estará sempre em sua forma completamente desprotonada (isto é, coordena como  $\text{EDTA}^{4-}$ ).



ii. Determine a dureza total da solução, expressa em  $\text{mg}(\text{CaCO}_3) \text{L}^{-1}$ .

iii. Determine a concentração de cálcio, expressa em  $\text{mg}(\text{Ca}) \text{L}^{-1}$ , e a do magnésio, expressa em  $\text{mg}(\text{Mg}) \text{L}^{-1}$ .





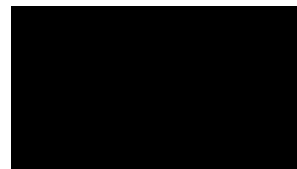
Cálculos de alcalinidade Total:

Parâmetro	Unidade	Valor obtido
Alcalinidade Total	$\text{mg}(\text{CaCO}_3) \text{ L}^{-1}$	
Carbonatos	$\text{mg}(\text{CO}_3^{2-}) \text{ L}^{-1}$	
Hidrogeno carbonatos	$\text{mg}(\text{HCO}_3^-) \text{ L}^{-1}$	

- (d) As espécies nitrogenadas presentes na amostra de água foram determinadas, obtendo-se  $5,60 \text{ mg}(\text{NO}_3^-)/\text{L}$  e  $0,011 \text{ mg}(\text{NO}_2^-) \text{ L}^{-1}$ . Usou-se o método colorimétrico para determinar a concentração de cátions da amônia. A partir de  $50,0 \text{ mL}$  de uma solução padrão de amônia de  $0,500 \text{ mg}$  de amônio (N)/L e  $50,0 \text{ mL}$  de uma amostra de água foi adicionada a cada deles um reagente cromógeno que forma um complexo de cor amarela com a amônia e foram completados até  $100 \text{ mL}$ . As absorvâncias foram lidas num espectrofotômetro em um comprimento de onda de  $425 \text{ nm}$ , utilizando uma cela de  $1,00 \text{ cm}$  de caminho óptico, obteve-se um valor de  $0,392$  para o padrão e  $0,281$  para a amostra. Supondo que a Ley de Beer é obedecida, determine a concentração de amônio na amostra expressa em  $\text{mg}(\text{NH}_4^+) \text{ L}^{-1}$ .

Parâmetro	Unidade	Valor obtido
Amônio	$\text{mg}(\text{NH}_4^+)/\text{L}$	

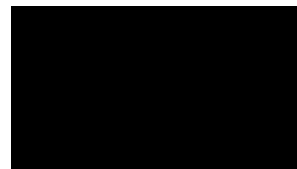




- (e) As águas contêm principalmente os ânions carbonato, hidrogeno carbonato, sulfato e cloreto, e os cátions cálcio, magnésio, sódio e potássio. Faça um balanço de cargas com o qual você estimará a concentração do sódio. *Não é necessário que determine esta concentração numericamente!*

- (f) Com os resultados obtidos em cada um dos pontos anteriores, siga o protocolo que se segue para determinar se a água analisada está apropriada para o consumo humano, de acordo com os limites obrigatórios estabelecidos.

Determinação	Unidade	Valor encontrado	Limite máximo permitido *
pH	Unidades de pH	7,6	Não regulado
Turbidez	U.N.T.	0,55	2
Condutividade	$\mu\text{mhos cm}^{-1}$	710	Não regulado
Resíduos secos	mg/L secado a 180°C	472,5	1500
Alcalinidade	mg(CaCO <sub>3</sub> )/L		Não regulado
Carbonatos	mg(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )/L		Não regulado
Bicarbonatos	mg(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )/L		Não regulado
Dureza Total	mg(CaCO <sub>3</sub> )/L		100 – 500
Cálcio	mg(Ca <sup>2+</sup> )/L		250
Magnésio	mg(Mg <sup>2+</sup> )/L		50
Sódio	mg(Na <sup>+</sup> )/L	77,6	200
Potássio	mg(K <sup>+</sup> )/L	12,3	Não regulado
Sulfato	mg(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )/L	80,1	400
Cloreto	mg(Cl <sup>-</sup> )/L		400
Nitratos	mg(NO <sub>3</sub> )/L	5,6	45
Nitritos	mg(NO <sub>2</sub> )/L	0,011	0,1
Amônio	mg(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )/L		0,5

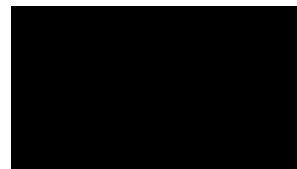


A água analisada é apropriada para consumo?

SIM

NÃO

\* Limites exigidos pela Lei 11.220, Serviços de Saúde Agência Reguladora da Província de Santa Fe.



# Problema 4

## DADOS

➤ Propriedades do propano:

Temperatura de ebulição a 1 atm:  $T_{eb}(1 \text{ atm}) = -42,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Densidade no estado líquido: 0,5 kg/L

➤ Propriedades da água:

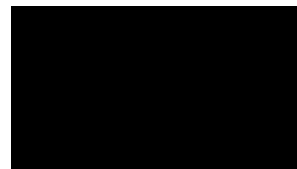
Pressão de vapor a 25 °C:  $p^*(25^\circ\text{C}) = 0,0311 \text{ atm}$ .

➤ Para a reação em fase gasosa:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{H}_2$ , a dependência da constante de equilíbrio com a temperatura é:  $\ln(K) = 2,0352 - 4304,12/T(K)$

➤ Considerar que toda fase gasosa se comporta como gás ideal.

Entalpias de formação a 25°C:

Substância	$\Delta_f H_m^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
$\text{C}_3\text{H}_8$ (gás)	-83,991
$\text{O}_2$ (gás)	0
$\text{H}_2\text{O}$ (líquido)	-286,043
$\text{CO}_2$ (gás)	-386,221



a	b	c	de	dii	ei	eii	eiii	Eiv	ev	F	g	TOTAL	%

#### PROBLEMA 4 (10%)

Na Argentina existe uma rede de gás natural que abastece deste combustível uma proporção considerável da população do país. Não obstante, para aqueles onde não ha acesso a rede de gás natural em seus domicílios, a comercialização e feita através do gás engarrafado em cilindros. Os maiores, de 90 litros, contem 45 quilogramas de propano a 14 atm. e 25 °C.

- (a) Das opções listadas, marque com um (X) a que corresponde ao estado de agregação do propano dentro do cilindro nestas condições e a correspondente justificativa da sua escolha.

Gás, na temperatura de 25 °C e maior que a temperatura de ebulição (-42,1 °C a 1 atm.).

Líquido, o propano se liquefaz a  $p > 1$  atm nessa temperatura.

Líquido, em que o volume corresponde ao que ocupa essa massa de propano nesse estado.

Equilíbrio líquido-vapor, o volume do cilindro e menor do que o correspondente para o propano nessa fase gasosa (1785 L).

- (b) Para dispor de um dado combustível em uma residência se realiza uma instalação de canos que distribui o propano gasoso para os locais de uso ( cozinha, aquecedores). O cilindro se localiza em um local bem ventilado e no exterior da residência e esta conectado a uma tubulação através de um regulador de pressão que controla a expansão do propano, o qual ocorre quando se abre a válvula de gás no lugar de uso. Indique com um (X) o que se pode esperar que aconteça enquanto ocorre a troca de calor com o meio ambiente durante este processo de descompressão isotérmica.

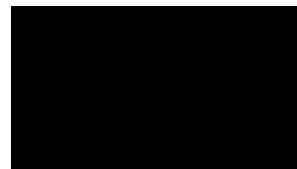
O propano cede calor ao meio ambiente (processo exotérmico).

O propano recebe calor do meio ambiente (processo endotérmico).

O propano não troca calor com o meio ambiente sem trabalho.

O propano não troca calor nem trabalho com o meio ambiente.

Nenhuma destas opções.

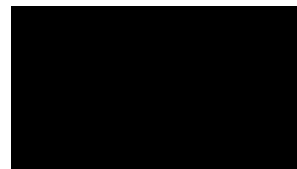


- (c) Nas residências se utiliza o propano para se obter energia em forma de calor, para o qual se produz a combustão completa com o oxigênio do ar. Escreva a equação balanceada da reação de combustão.

- (d) Supondo que o ar está formado somente por  $O_2$  e  $N_2$ , sendo a fração molar de  $O_2$  igual a 0,2 e que  $C_3H_8$  e  $O_2$ , reagem em quantidades estequiométricas, responda o seguinte:

- i. Que massa de ar é necessária para consumir totalmente o propano contido no cilindro?

- ii. Supondo-se que o ar se comporta como um gás ideal, que volume (expresso em  $m^3$ ) ocuparia a dita massa a 1 atm e  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ?



(e) Se a combustão do item (d) se processa completamente e em quantidades estequiométricas de reagentes, a temperatura constante de 25 °C e pressão constante de 1 atm., responda:

i. Das opções seguintes, indique com um (X) que compostos estarão presentes no sistema final.

CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

Nenhuma das opções anteriores.

ii. Levando em conta que parte da água produzida se condensa, qual será a pressão parcial da água no sistema final? Marque com um (X) a resposta que considera correta.

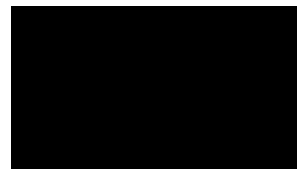
$p(H_2O) = \left( \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{CO_2}} \right) p = \left( \frac{4}{7} \right) p = 0,571 atm$

$p(H_2O) = \left( \frac{n_{H_2O}}{n_{N_2} + n_{H_2O} + n_{CO_2}} \right) p = \left( \frac{4}{27} \right) p = 0,148 atm$

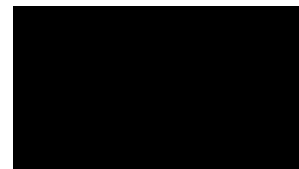
$p(H_2O) = \left( \frac{n_{H_2O}}{n_{N_2} + n_{H_2O} + n_{CO_2}} \right) p_{H_2O}^*(25^\circ C) = 0,0046 atm$

$p(H_2O) = p_{H_2O}^*(25^\circ C) = 0,0311 atm$

Nenhuma das opções anteriores é correta.



- (f) Quanta energia se transfere como calor na combustão de 1,00 mol de propano a 25 °C e 1 atm? Para este cálculo podes desprezar a quantidade de água em fase gasosa e supor que 1 atm  $\approx$  1 bar.

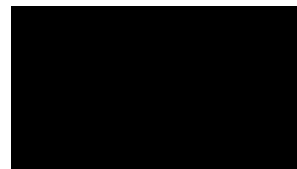


Devido a problemática do aquecimento global, se avalia a possibilidade de reciclar o  $\text{CO}_2$  através da previa separação dos gases que o acompanham..

Para isso se planeja transforma-lo novamente em combustível (ácido fórmico) por redução com  $\text{H}_2$  em fase gasosa e em quantidades estequiométricas a 10 atm, mediante a reação catalisada:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{H}_2$ , a qual alcança o equilíbrio rapidamente.

(g) Calcule a temperatura desejada para que a fração molar de ácido fórmico seja igual a 0,25.



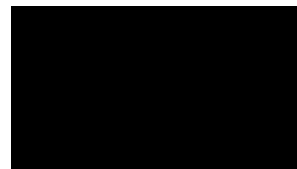


# Problema 5

## DADOS

- Considerar  $\Delta H_{form}^0$  e  $\Delta S_{form}^0$  de reação independentes de T.
- Considerar que a fase gasosa se comporta como ideal.

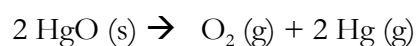
Composto	$\Delta_f H_m^0 (J.mol^{-1})$	$\Delta_f S_m^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})$
Hugo (sólido)	-90374,0	-107,5
O <sub>2</sub> (gás)	0	0
Hg (gás)	60798,0	132,7



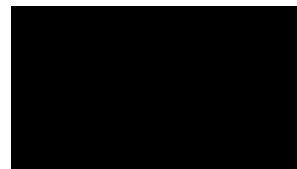
a(i)	a(ii)	a(iii)	a(iv)	a(v)	b(i)	b(ii)	TOTAL	%

### PROBLEMA 5 (7%)

Em um sistema fechado rígido, previamente evacuado, cujo volume é de 980 litros se colocam 7,5 quilogramas de óxido de mercúrio. A temperatura é elevada a 350 °C e mantida constante por uma fonte externa. Nesta temperatura se processa a decomposição do óxido de mercúrio para dar oxigênio e mercúrio.

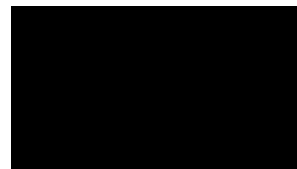


- (a) Considerando que se alcança o equilíbrio químico e que as únicas substâncias presentes na fase gasosa são aquelas formadas na decomposição do óxido, calcule:
- A composição da fase gasosa, em fração molar.



ii. A constante de equilíbrio da reação na temperatura do sistema.

iii. A pressão do sistema (em atmosferas).



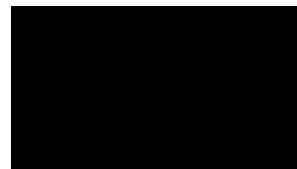
iv. A pressão parcial (em atmosferas) de cada um dos componentes

Define-se o grau de avanço ( $\xi$ ) de uma reação da seguinte maneira:

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

Aqui,  $n_i$  e o número de mols da espécie  $i$ ,  $n_i^0$  e o número de mols iniciais da espécie  $i$ , e  $\nu_i$  e o coeficiente estequiométrico da espécie  $i$  na reação estudada ( $\nu_i$  está definido como negativo para reagentes e positivo para produtos)

- v. Calcule o número de mols de mercúrio e a conversão a conversão (porcentual) de óxido de mercúrio no equilíbrio.



**(b)** Caso se coloque inicialmente  $N_2$  em um sistema sob as mesmas condições de temperatura do ponto **(a)**,

**i.** Indique com um **(X)** o que se espera que ocorra com número de mols de Hg no equilíbrio.

- Duplica

- Aumenta, já que aumenta o número de mols em fase gasosa

- Diminui, porque a reação é com aumento do número de mols na fase gasosa

- Não se modifica porque só depende da temperatura

**ii.** Indique com um **(X)** o que se espera que ocorra com a pressão total do sistema.

- Aumenta, já que aumenta o número de mols na fase gasosa

- Não se modifica, porque o nitrogênio é um gás inerte

- Diminui, porque diminui a conversão

- Não se modifica porque a pressão do sistema ficara definida pelo valor da constante de equilíbrio

# Problema 6

## DADOS

➤ Dados do NiO (Óxido de Níquel (II)):

$$r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ \AA}$$

$$r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$$

$$A = 1,7476 \text{ (constante de Malungo)}$$

$$n = 8 \text{ (expoente de Born)}$$

$$\Delta H_f(\text{NiO}) = -239,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

➤ Dados de Ni (Níquel metálico):

$$r(\text{Ni}) = 1,25 \text{ \AA}$$

$$EI_1(\text{Ni}) = 736,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (primeira energia de ionização)}$$

$$EI_2(\text{Ni}) = 1752,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (segunda energia de ionização)}$$

$$\Delta H_{\text{atôm}}(\text{Ni}) = 430,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (Entalpia de Atomização, associada ao processo de sublimação do metal)}$$

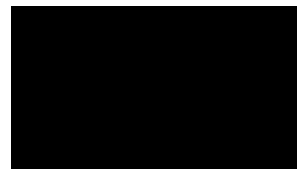
➤ Dados do O (oxigênio atômico):

$$AE_1(\text{O}) = -141,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (primeira afinidade eletrônica)}$$

$$AE_2(\text{O}) = 844,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (segunda afinidade eletrônica)}$$

➤ Dados do O<sub>2</sub> (oxigênio molecular):

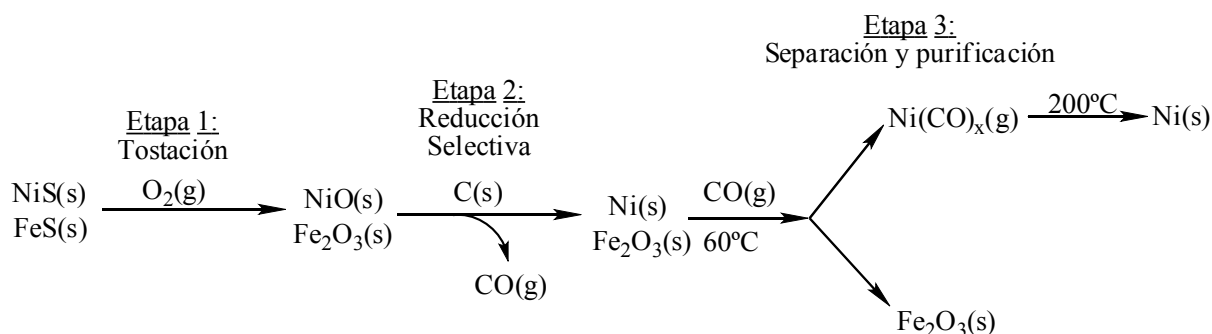
$$D(\text{O}_2) = 496,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (Energia de Dissociação da molécula de O}_2\text{)}$$



a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	TOTAL	%

### PROBLEMA 6 (14%)

O esquema apresentado abaixo é um resumo (de forma simplificada) dos principais processos envolvidos na obtenção e purificação de Níquel a partir de NiS, mineral que se encontra na natureza impurificado principalmente com espécies de ferro.



Buscando analisar os diferentes passos desse processo, responda as seguintes perguntas:

ETAPA 1: Formação de Óxidos (Tostação):

- (a) Descreva o processo de combustão dos sulfetos metálicos de ferro e níquel usando equações químicas balanceadas.

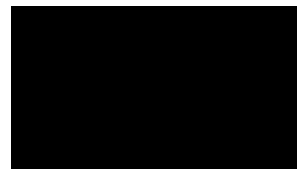
Combustão do NiS:

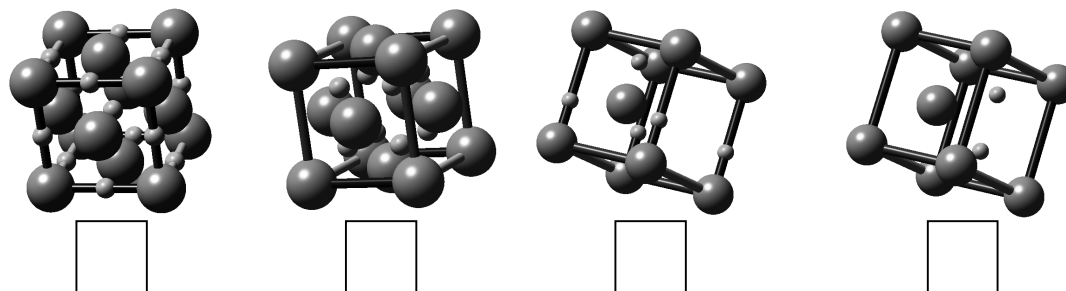
Combustão do FeS:

O NiO cristaliza em uma estrutura cúbica compacta de íons  $\text{O}^{2-}$ . Empregando um modelo eletrostático simples e possível determinar o tipo de buraco que ocupam os cátions na rede a partir do parâmetro  $\rho = c^{\text{cátion}} / a^{\text{ânion}}$ .

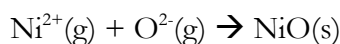
Razão de raios	Buraco
$0,225 < \rho < 0,414$	Tetraédrico
$0,414 < \rho < 0,732$	Octaédrico
$\rho > 0,732$	Cúbico



(b) Marque com um (X) a unidade da célula que representa de maneira razoável a estrutura NiO.



Para realizar uma análise energética que permita elucidar sobre o tipo de interações presentes na rede do óxido de Níquel, e muito importante poder estimar a Energia Reticular do mesmo ( $U_{ret}$ ), o que estas a variação energético da seguinte reação:



Em uma primeira aproximação, a energia reticula pode ser pensada como composta dos termos:

$$U_{ret} = E_{el} + E_{cov}$$

Aqui,  $E_{el}$  e a contribuição puramente eletrostática da energia reticular, e está originada pela interação de cargas em torno da simetria da rede cristalina.

$E_{cov}$  e a contribuição da estabilização da rede dada por interações covalentes presentes no sólido, que são responsáveis de certa forma pela de localização eletrônica.

Uma forma muito empregada para estimar a contribuição eletrostática ( $E_{el}$ ) e conhecido como o modelo de Born-Landé. Nesse modelo, supõe-se uma interação puramente eletrostática entre os íons da rede, e considera-se os mesmos esferas rígidas.

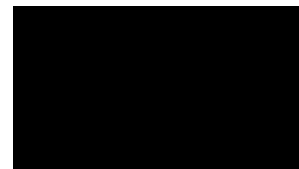
A equação que representa este modelo e a seguinte:

$$U_{ret}^{BL} = \frac{NAz^+|z^-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = E_{el}$$

Aqui,  $N$  e o Número de Avogadro,  $A$  e a chamada Constante de Madelung,  $z^+$  e  $z^-$  são as cargas do cátion e do ânion respectivamente,  $e$  e a carga do elétron,  $\epsilon_0$  e a permissividade no vácuo,  $n$  e o chamado expoente de Born, e  $r_0$  e a soma dos raios do ânion e do cátion na rede.

(c) Determine a Energia Reticular do NiO (em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) empregando o modelo de Born-Landé.





além do uso de modelos teóricos, a energia reticular não pode ser determinada experimentalmente de maneira direta. Outra forma de determiná-la é empregando dados experimentais determinados para espécies relacionadas (energias de ionização, afinidades eletrônicas, entalpias de formação, etc), usando os mesmos para calculá-la indiretamente.

(d) Calcule a  $U_{\text{ret}}$  (em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para o NiO indiretamente, empregando informações experimentais conhecidas das espécies que considera conveniente.

(e) A partir de dados obtidos em (c) e (d), marque com um (X) a(s) afirmação(es) que considere correta(s). Se não puder calcular  $U_{\text{ret}}$  em (c) e (d), empregue os valores  $U_{\text{ret}} = -6800,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $-6870,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente.

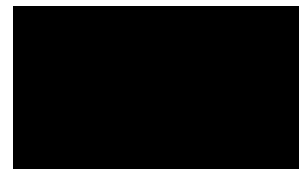
No NiO as interações eletrostáticas são predominantes e por tanto as interações covalentes podem ser desconsideradas..

No NiO as interações covalentes são de grande magnitude e são mais importantes. Que as interações eletrostáticas, e contribuem significativamente na medida da  $U_{\text{ret}}$ , por tanto a predição de B-L não combina com o valor real de  $U_{\text{ret}}$ .

No NiO as interacciones covalentes são da mesma ordem de magnitude que as interações eletrostáticas.

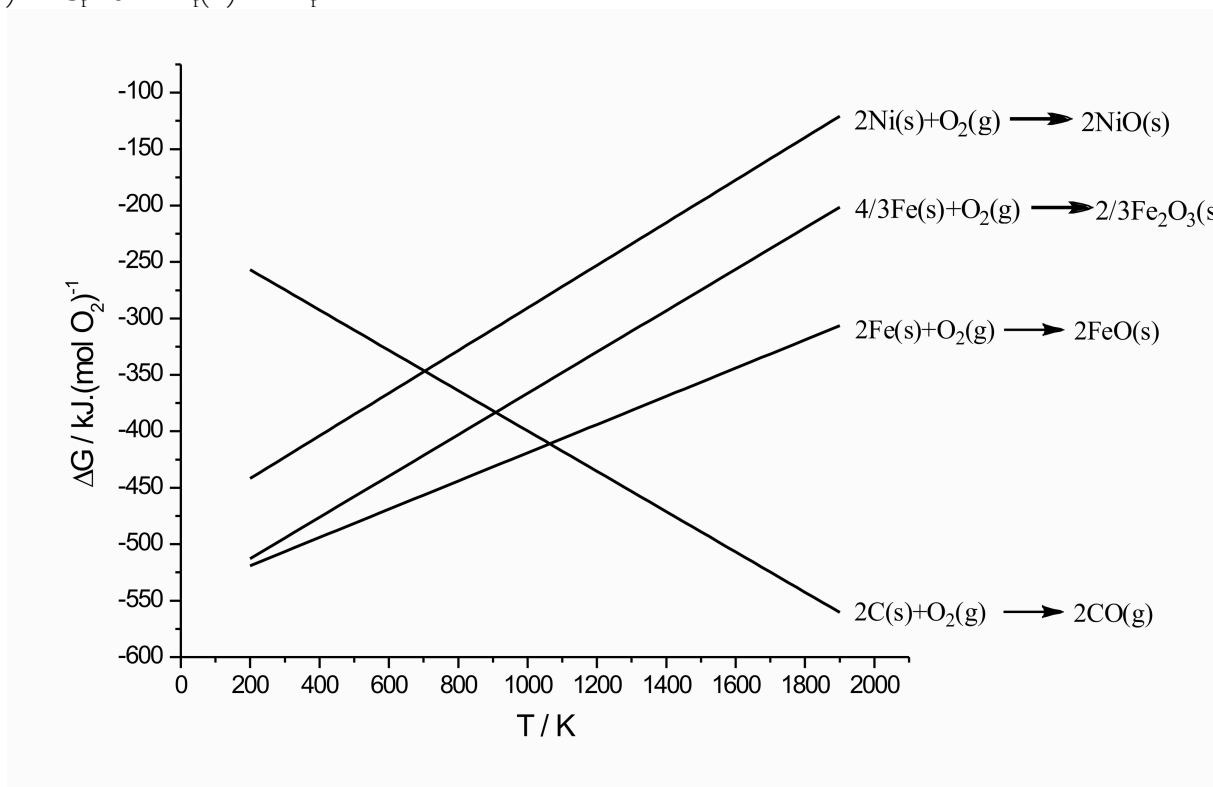
No NiO as interações eletrostáticas são de ordens de magnitude menores que a eventual covalência presente no sistema, o que podemos concluir que o modelo do sólido pode ser considerado como o modelo de B-L.

Nenhuma das anteriores é correta.



ETAPA 2: Redução seletiva do NiO

No diagrama abaixo se mostra a dependência de  $\Delta G$  com a temperatura para as reações de formação de diferentes óxidos (padronizados por mol de  $O_2$ ). A construção do mesmo implica aproximar que  $\Delta S_f(T) = \Delta S_f^0$  e  $\Delta H_f(T) = \Delta H_f^0$ .



(f) Em que faixa de temperaturas é possível realizar a redução seletiva de NiO a partir da mistura de óxidos? Marque com um (X) a resposta que você considera correta.

Em qualquer  $T > 200K$

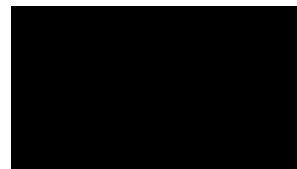
Em qualquer  $T < 820K$

Para  $700K < T < 1100K$

Para  $700K < T < 900K$

Para qualquer temperatura

<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>



(g) Por que, no diagrama anterior, a reta associada ao processo  $2C(s)+O_2(g)\rightarrow 2CO(g)$  esta em declive em relação aos outros processos? Marque com um (X)a(s) resposta(s) que considera correta(s):

Porque  $\Delta S_f^\circ(CO,g)<0$  implica que para os óxidos metálicos  $\Delta S_f^\circ>0$ .

Porque  $\Delta S_f^\circ(CO,g)>0$  implica que para os óxidos metálicos  $\Delta S_f^\circ<0$ .

Porque  $\Delta H_f^\circ(CO,g)>0$  implica que para os óxidos metálicos  $\Delta H_f^\circ<0$ .

Porque  $\Delta H_f^\circ(CO,g)<0$  implica que para os óxidos metálicos  $\Delta H_f^\circ>0$ .

Nenhuma esta correta.

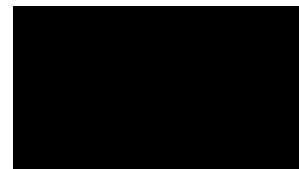
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>

ETAPA 3: Separação e Purificação do Ni

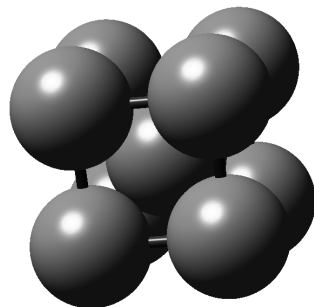
Uma vez produzida a redução seletiva do níquel, o mesmo se purifica e se separa do óxido de ferro fazendo circular uma corrente de  $CO(g)$  a  $60^\circ C$ , gerando um composto de coordenação volátil, que por aquecimento posterior, dissocia os ligantes recristalizando o metal puro. Realizou-se uma análise elementar do complexo  $Mi(CO)_x$ , e o mesmo apresentou o seguinte resultado:

%C
28,1

(h) Calcule o valor de x.



A temperatura ambiente, o Níquel metálico cristaliza em uma estrutura cúbica de corpo centrado.



(i) Determine a densidade do Níquel metálico.