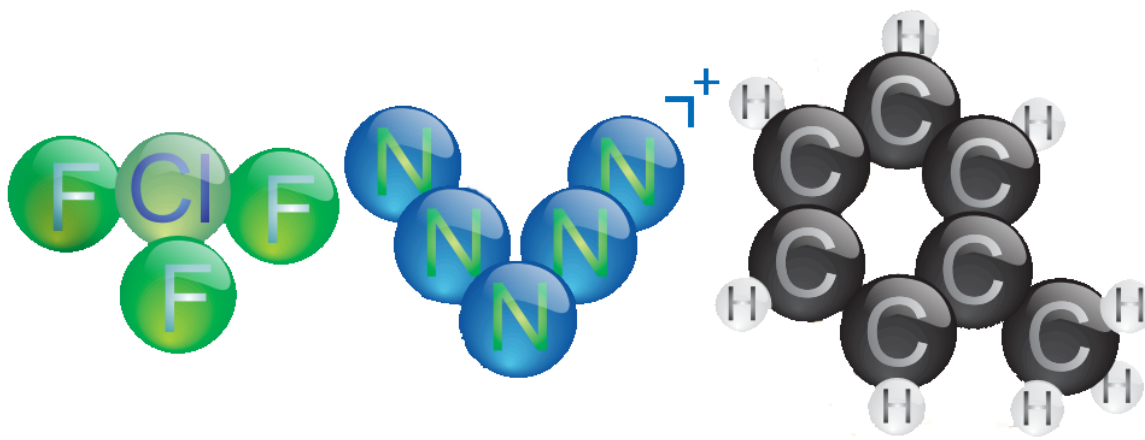


# Gabarito TVQ 2019 - Segunda Fase

---



## Índice

### Química Analítica

1. Reações em Solução Aquosa: pg 1
2. Titulação com EDTA: pg 4

### Química Inorgânica

3. Ordem de Ligação: pg 6
4. Espelho, espelho meu: pg 8

### Química Orgânica

5. NanoPutians: pg 10
6. Merocianina de Brooker: pg 16

### Físico-Química

7. Entropia: Definição Termodinâmica: pg 19
8. Um Gás Muito Improvável: pg 21

**Questão 1. Reações em solução aquosa**

a) Solução 1: AgNO<sub>3</sub>

Solução 2: HCl

Solução 3: KBr

Solução 4: Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Solução 5: NaOH

Solução 6: BaCl<sub>2</sub>

Solução 7: NaNO<sub>2</sub>

Solução 8: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

b)

Combinação	Equação química
1 e 2	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}$
1 e 3	$\text{Br}^-_{(\text{aq})} + \text{Ag}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgBr}_{(\text{s})}$
1 e 4	$2\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3_{(\text{s})}$
1 e 5	$2\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
1 e 6	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}$
1 e 7	$\text{NO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{Ag}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgNO}_{2(\text{s})}$

c)

2 e 4 / 4 e 8	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{S}_{(\text{s})} + \text{SO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
2 e 5 / 5 e 8	$\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
2 e 7 / 7 e 8	$3\text{NO}_2^-_{(\text{aq})} + 3\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{HNO}_{3(\text{aq})} + 2\text{NO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
5 e 6	$\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{BaOH}_{2(\text{s})}$
6 e 8	$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + \text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{BaSO}_{4(\text{s})}$

d)

Uma reação ácido-base realizada em concentrações baixas pode ser monitorada através de duas maneiras: mudança de temperatura e mudança de pH.

Em relação à mudança de temperatura, tem-se que é possível realizar esse monitoramento através do uso de um termômetro antes e logo após a realização da reação. Assim, mesmo com mudanças muito pequenas na temperatura – as quais seriam praticamente impossíveis de se sentir através do tato, técnica mais utilizada nesses casos – ainda vai ser possível observar a mudança de temperatura.

Em relação à mudança de pH, tem-se que é possível realizar esse monitoramento através do uso de pHmetros e indicadores de pH – como a fenolftaleína, o azul de bromotimol e o alaranjado de metila. Desse modo, por meio da medida do pH antes e após a realização da reação, seria possível a observação de uma mudança considerável no pH do sistema.

e)

A titulometria de precipitação, datando de meados de 1800, é uma das mais antigas técnicas analíticas. Esse procedimento é baseado nas reações que produzem os compostos iônicos de solubilidade limitada. Entretanto, em razão da baixa velocidade de formação da maioria dos precipitados, existem poucos agentes precipitantes que podem ser usados em titulometria. Sem dúvida o mais amplamente utilizado e o reagente precipitante mais importante é o nitrato de prata. Os métodos titulométricos com base no nitrato de prata são às vezes chamados métodos argentométricos. Cita-se e detalha-se dois desses, o método de Mohr e o método de Fajans. Porém, foi aceito também o método de Volhard.

O método de Mohr trata-se do uso de cromato de sódio como indicador para as determinações argentométricas de íons cloreto, brometo e cianeto por meio da reação com íons prata para formar um precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) na região do ponto de equivalência. A titulação de Mohr deve ser realizada em pH de 7 a 10 porque o íon cromato é a base conjugada do ácido crômico, o qual é fraco.

O método de Fajans trata-se do uso de um indicador de adsorção, o qual é tipo um composto orgânico que tende a ser adsorvido sobre a superfície do sólido em uma titulação de precipitação. Idealmente, a adsorção ocorre próximo do ponto de equivalência e resulta não apenas em uma alteração de cor, como também em uma transferência de cor da solução para o sólido (ou vice-versa). A fluoresceína é um indicador de adsorção típico, que é útil para a titulação do íon cloreto com nitrato de prata. Em solução aquosa, a fluoresceína se dissocia parcialmente em íons hidrônio e íons fluoresceinato negativamente carregados que

são verde-amarelados. O íon fluoresceinato, na região do ponto de equivalência, forma um sal de prata de cor vermelha intensa.

Procedimento Experimental:

Parte 1 (Método de Mohr): Transferiu-se analiticamente 15mL da amostra para um erlenmeyer de 250 mL. Juntou-se 30mL de água destilada e 0,5 mL da solução 5% (m/v) de cromato de potássio (indicador). Manuseou-se o erlenmeyer sob um fundo branco para facilitar a detecção do ponto final. Titulou-se utilizando uma solução padrão de nitrato de prata ( $0,105 \pm 0,002$ ) mol.L<sup>-1</sup>. O aparecimento de uma leve coloração avermelhada no precipitado, persistindo por mais de 30 s, indicou o final da titulação. Realizou-se o procedimento em triplicata.

Parte 2 (Método de Fajans): Transferiu-se analiticamente 15mL da amostra para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 30 mL de água destilada, 8mL da solução de dextrina 1% (m/v) e 8 gotas de uma solução de fluoresceína 0,1% (m/v). Titulou-se utilizando uma solução padrão de nitrato de prata ( $0,105 \pm 0,002$ ) mol.L<sup>-1</sup>. Manuseou-se o erlenmeyer sob um fundo branco para facilitar a detecção do ponto final. O aparecimento de uma coloração rosa no sistema titulado indica o final da titulação. Realizou-se o procedimento em triplicata.

## **Questão 2. Titulação com EDTA**

- a) Se o complexo com o indicador fosse o mais estável, o EDTA não conseguiria deslocar o indicador do analito. Visto que a formação do indicador em sua forma livre é o que forma provoca a mudança de cor, se esse não for liberado mesmo chegando ao ponto de equivalência não seria visível uma transição na cor da solução, assim sendo impossível inferir o ponto final da titulação.

b)

$$K = \frac{[[MY]^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

- c) Com a basificação do meio, prevê-se pela lei de Chatelier que mais espécies de EDTA são desprotonadas. Dessa forma, ocorre o consumo de espécies protonadas de EDTA, e a formação de  $Y^{4-}$ , assim aumentando o valor de  $\alpha_{Y^{4-}}$ .

d)

$$K_f' = \frac{[[MY]^{n-4}]}{[M^{n+}] \times C_{EDTA}} = \frac{[[MY]^{n-4}]}{[M^{n+}] \times \frac{[Y^{4-}]}{\alpha_{Y^{4-}}}} \Leftrightarrow$$

$$K_f' = K \times \alpha_{Y^{4-}}$$

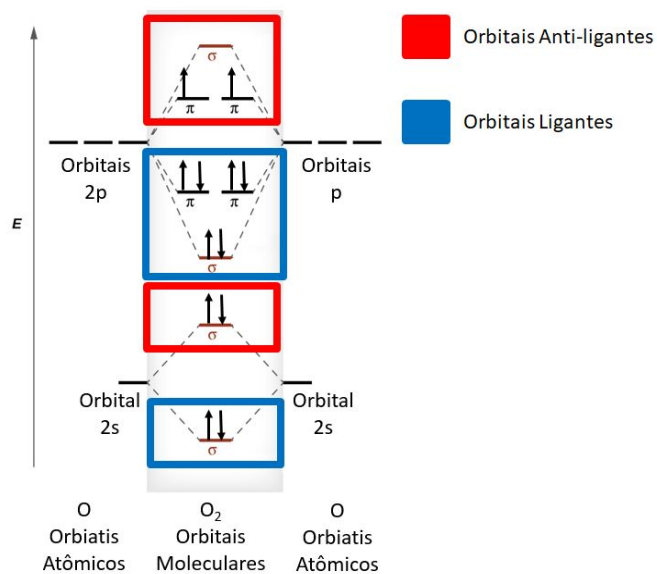
- e) Como o pH mínimo para a titulação de  $Zn^{2+}$  é menor do que para o  $Ca^{2+}$ , entende-se que é necessária uma menor concentração de  $Y^{4-}$  para a formação de complexo com  $Zn^{2+}$  em uma quantidade apreciável. Dessa forma, entende-se o complexo com esse cátion como favorecido, em detrimento do  $Ca^{2+}$ . Conclui-se, portanto que a constante de complexação para o  $Zn^{2+}$  deve ser maior que a do  $Ca^{2+}$ .
- f) Se o pH da titulação for abaixo do indicado, a baixa quantidade da espécie  $Y^{4-}$  causa com que a complexação do analito não ocorra por completo, e uma quantidade ainda significativa do analito estará complexado com o indicador. Dessa forma, mesmo atingindo o ponto de equivalência, a transição de cor não será observada.
- g) Pode-se separar a amostra em duas alíquotas. A alíquota 1 é tamponada a pH 4,5, a alíquota 2 a pH 8. A titulação complexométrica é feita em ambas as alíquotas. Como visto no enunciado, na alíquota a pH 4,5, apenas o  $Zn^{2+}$  será titulado, enquanto na outra, ambos serão titulados. Dessa forma, usa-se a alíquota 1 para determinar a concentração de  $Zn^{2+}$  na amostra, e o resultado da segunda titulação subtraído do resultado da primeira para se determinar a concentração de  $Ca^{2+}$  na amostra.

Uma consideração a ser feita é que esse método pode não ser muito efetivo se a concentração de  $Zn^{2+}$  na amostra for muito alta, comparado a de  $Ca^{2+}$ . Essa situação pode levar com que seja impossível se levar a solução a pH 8 sem a precipitação do

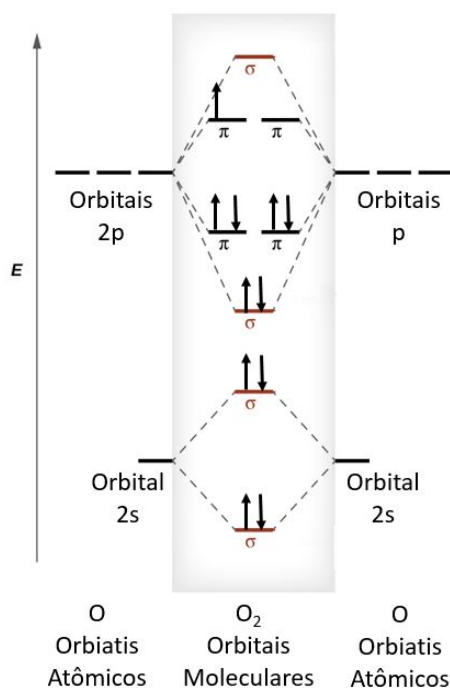
Zn. Isso pode ser contornado usando outras metodologias agentes mascarantes, ou pela precipitação completa do  $Zn^{2+}$ , para a posterior dissolução dessa espécie em uma outra solução ácida.

### Questão 3. Ordem de Ligação

a)



b)



$$c) \quad O_2: O. L. = \frac{n_{lig} - n_{antilig}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

$$O_2^+: O. L. = \frac{n_{lig} - n_{antilig}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2,5$$

d) Uma maior ordem de ligação está associado a uma maior estabilização gerada pela ligação química. Assim, espera-se que para uma maior ordem de ligação, a energia

dessa seja maior (mais energia é necessária para quebrar a ligação), e o comprimento de ligação seja menor. Isso é justamente o que ocorre com os dados experimentais apresentados: O  $O_2^+$  possui ligação mais energética e menor comprimento, ao passo que também possui maior ordem de ligação.

e) Visto que as atribuições  $\sigma$  e  $\pi$  aos orbitais moleculares são feitas com base na simetria dos orbitais, tem-se que tais orbitais possuem simetria distintas. Como é apresentado no enunciado, é preciso que orbitais apresentem simetria adequada para interação, assim explicando a incapacidade desses orbitais de interagirem um com o outro.

f) Como a inversão é fruto da interação entre os orbitais s e p dos átomos, a inversão ocorrer para o  $N_2$ , mas não para o  $O_2$ , é evidência de que os orbitais s e p do N são mais próximos em energia que os orbitais s e p do O.

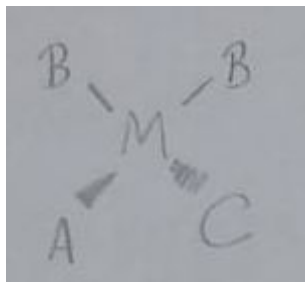
Essa menor proximidade de energia no O pode ser explicado por argumentos de blindagem e penetração dos orbitais s e p. A diferença entre o O, em relação ao N, é a inclusão de um próton no núcleo e um elétron na eletrosfera. Visto a difusividade do elétron adicionado, ele não blindava completamente a carga adicionada, assim aumentando a carga nuclear efetiva nesse átomo. Aliando isso ao fato de que o orbital s possui maior densidade eletrônica próxima ao núcleo que o orbital p, ou seja, o orbital s é mais penetrante que o orbital p, vê-se que a carga nuclear adicional é experienciada mais fortemente pelo orbital s que o orbital p. O resultado final é que se observa uma redução da energia de ambos orbitais s e p ao se aumentar a número atômico dos elementos no segundo período, mas tal redução é mais drástica para o orbital s, de forma que se observa uma maior diferença de energia entre os orbitais s e p em orbitais mais pesados do segundo período.

g) A TOM prevê corretamente a variação na energia e comprimento de ligação ao se ionizar o  $N_2$ . Enquanto este apresenta ordem de ligação 3, o  $N_2^+$  apresenta ordem de ligação 2,5 (a redução na ordem de ligação acontece pela ionização remover um elétron que ocupa um orbital ligante). Sendo assim, o modelo prevê uma energia do  $N_2$  mais energética e mais curta, em contrapartida com seu cátion associado, o que é justamente apresentado no enunciado.

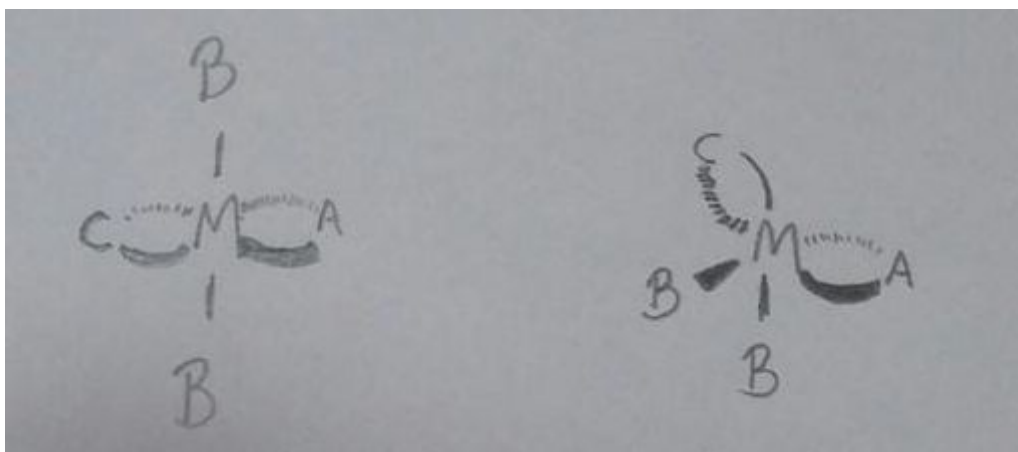


**Questão 4. Espelho, espelho meu**

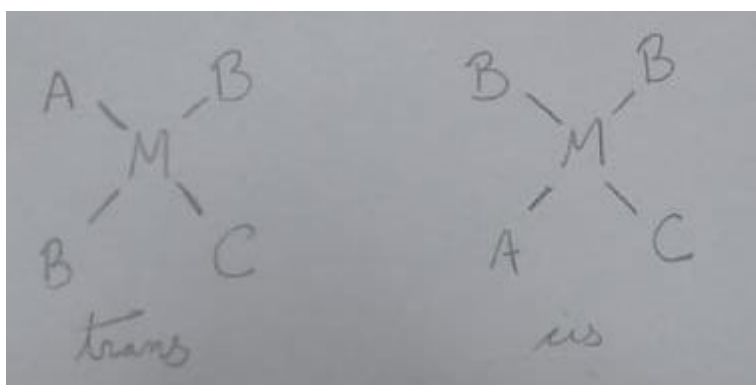
a) Para a estrutura tetraédrica apenas é possível observar uma única maneira de organizar a estrutura espacialmente, logo, diz-se que esta não possui isômeros estruturais:



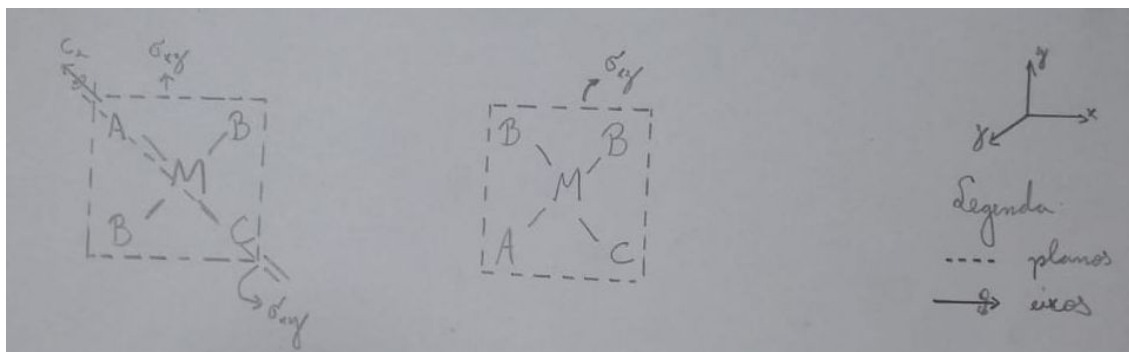
Já a estrutura octaédrica, em que os ligantes A e C são monodentados possuem duas estruturas: em que os átomos B se encontram no mesmo plano e em planos diferentes, conforme mostrado abaixo:



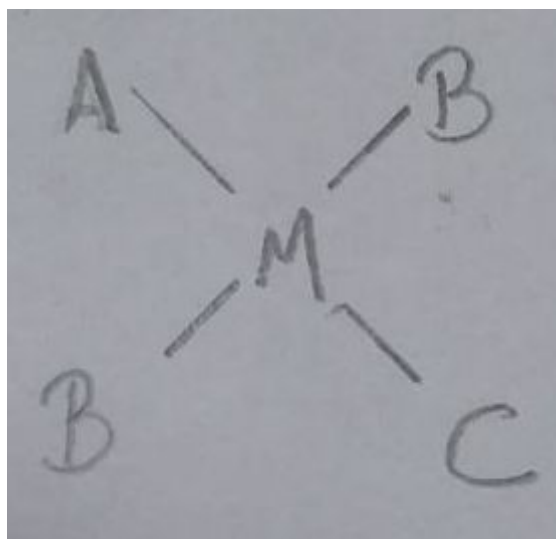
b) Para uma estrutura quadrada, existe o seguinte par de isômeros estruturais, dependendo também da configuração dos átomos B:



c) Ao observar as representações feitas acima, nota-se que a estrutura em que os átomos B se encontram na posição trans possui um plano de simetria a mais que a estrutura cis, tendo em vista que ambas as moléculas são simétricas em relação a um mesmo eixo que passa por todos os átomos da estrutura (denominado “plano da folha” a partir daqui). Este plano é perpendicular ao plano da folha e passa pelos átomos A, M e C, assim como um eixo de rotação  $C_2$ , conforme mostra o esboço a seguir:



d) Com as observações feitas acima, é possível concluir que, considerando apenas as estruturas quadradas, a estrutura verdadeira é a estrutura trans:



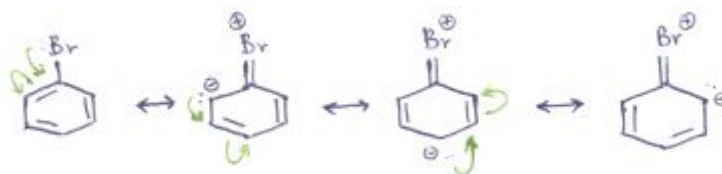
e) Não, pois isômeros óticos, por exemplo, não possuem planos de simetria, como por exemplo, uma molécula tetraédrica de fórmula genérica MABCD não possui planos de simetria, mas possui isômeros, denominados estereoisômeros.

### Questão 5. NanoPutians

O autor da questão entende que existem diferentes níveis de compreensão considerados suficientes relacionados ao conteúdo cobrado em cada item dessa questão. Nesse sentido, o gabarito aqui disponibilizado indica apenas o nível mínimo de complexidade e compreensão esperada na resolução proposta pelos estudantes. Assim, resoluções análogas também são tidas como corretas.

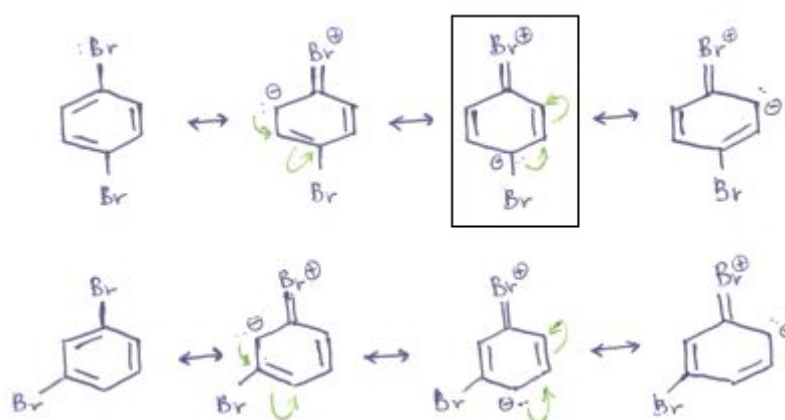
#### Resolução

- a) As estruturas de ressonância são mostradas abaixo.



Pelas estruturas de ressonância fica claro que o bromobenzeno é um orto-para dirigente, já que há uma carga parcial negativa associada a essas posições do anel. Dessa maneira, dado que o anel aromático é reativo como nucleófilo, esperamos que o eletrófilo seja direcionado para as posições orto e para do bromobenzeno (as posições mais ricas em elétrons).

- b) Ficou claro durante a correção deste item que faltou clareza na pergunta para o direcionamento correto à resposta esperada. Esse item em particular admite, portanto, uma gama de respostas consideravelmente diferentes entre si como corretas. A resolução inicial esperada era:



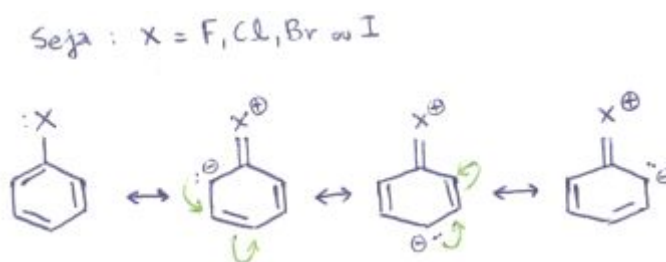
Há uma notável estabilização da carga negativa na estrutura de ressonância do primeiro isômero (marcada) devido à alta força nuclear efetiva associada ao átomo de bromo. Isto é, a proximidade da carga negativa do átomo de bromo torna-a menos energética (mais estável).

Esse tipo de estabilização não é observada no 1,3-dibromobenzeno.

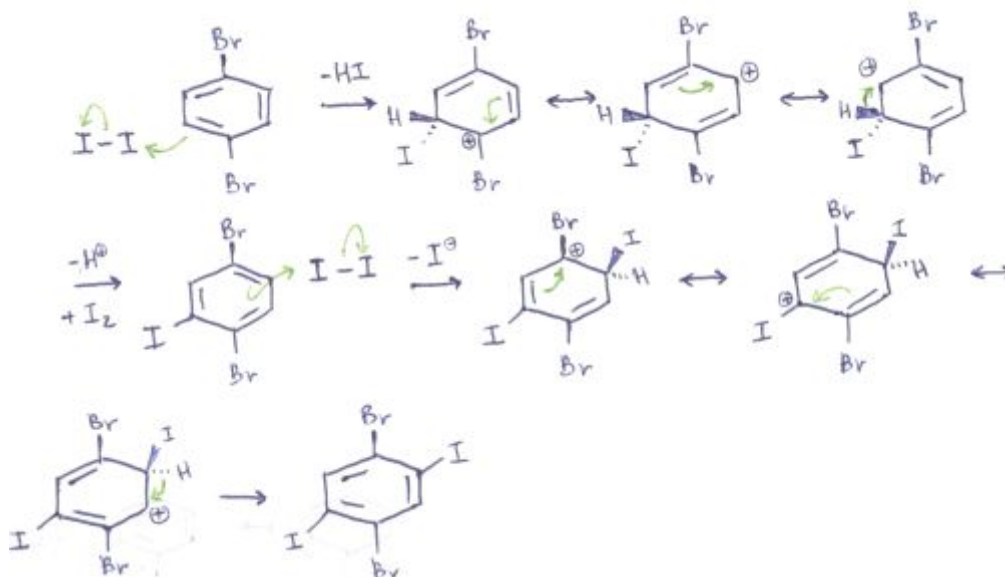
c) São desativadores do anel e orto-para dirigentes.

Embora os halogênios sejam doadores de elétrons o que faz com que sejam orto-para dirigente (conforme pode-se concluir através de suas estruturas de ressonância, mostrada a seguir), esse efeito é mais que compensado pela alta força nuclear efetiva relacionada a esses átomos.

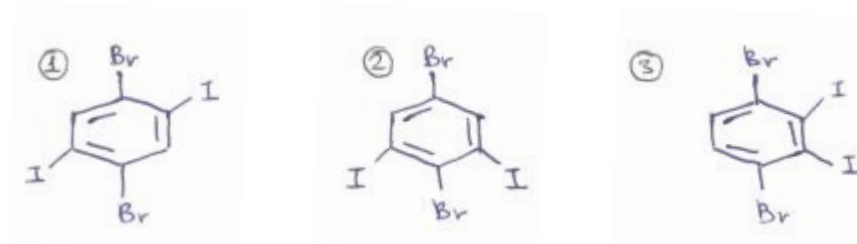
Portanto, os halogênios diminuem a densidade eletrônica no anel aromático logo, são grupos desativadores.



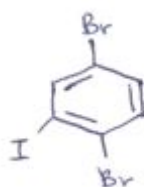
d) O mecanismo é mostrado abaixo.



e) Os isômeros são os seguintes:



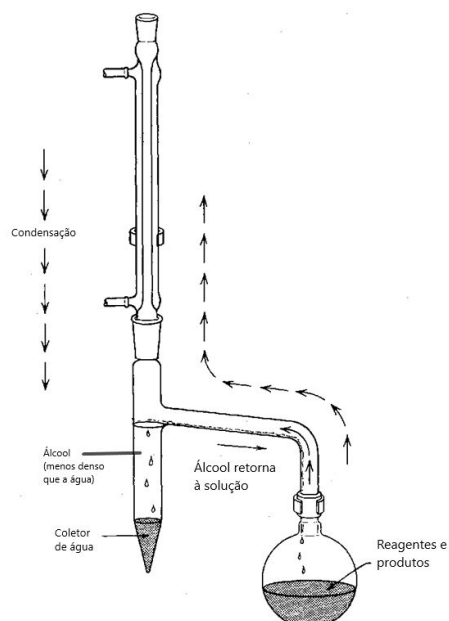
Dada a estrutura precursora desses isômeros:



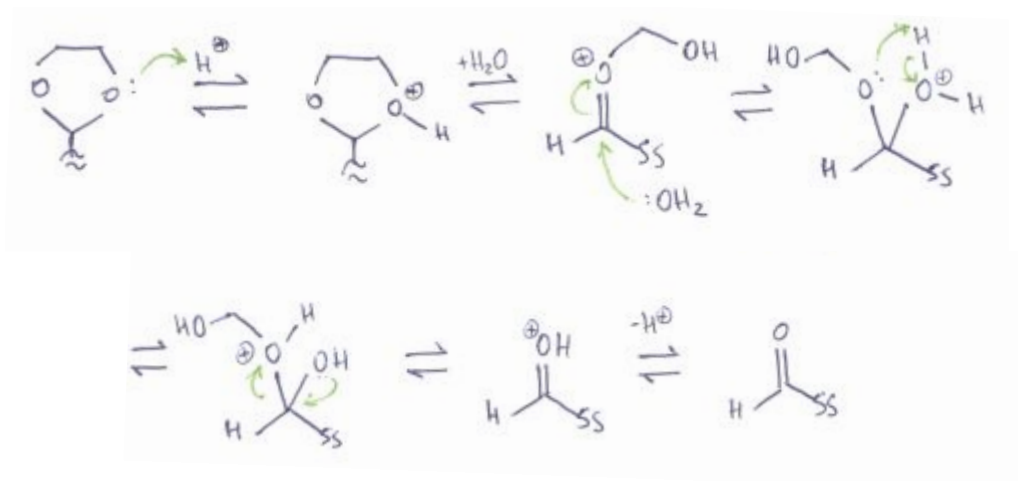
É possível notar que as posições menos pobres em densidade eletrônica são as posições orto e para em relação ao iodo (já que tanto o Bromo como o Iodo são orto-para dirigentes). Além disso, devemos levar em conta a interação estérica razoável entre os halogênios que fará com que eles tendam a ficar o mais afastados possíveis. O conjunto desses dois fatores nos indica que o isômero mais favorecido é, de fato o isômero 1.

- f) A reação de formação de um cetel envolve etapas de equilíbrio. Isto posto, para favorecer a formação do cetel devemos tomar medidas que desloquem o equilíbrio nesse sentido. Desse modo, poderíamos adicionar um excesso de reagente (álcool) e retirando produtos da reação (água) para favorecer a formação do cetel.

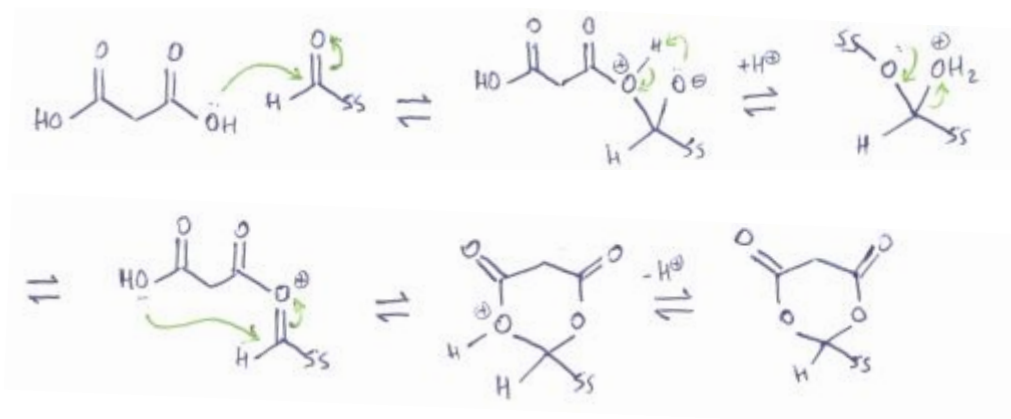
Experimentalmente podemos fazer uso de um aparato Dean-Stark, como sugerido na ilustração que segue.



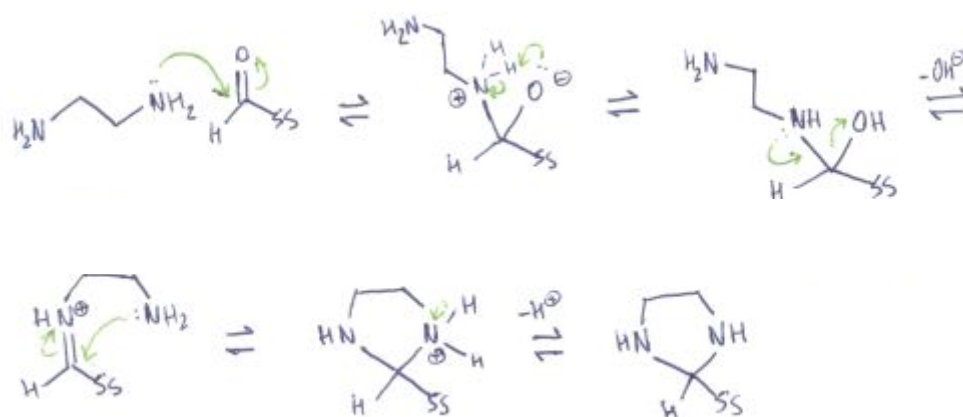
g) O mecanismo é mostrado a seguir.



h) Mecanismo para o ácido malônico:



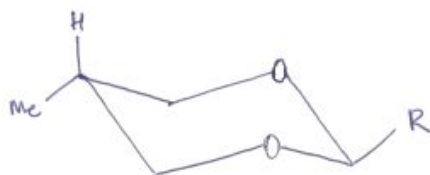
Mecanismo para o etilenodiamina:



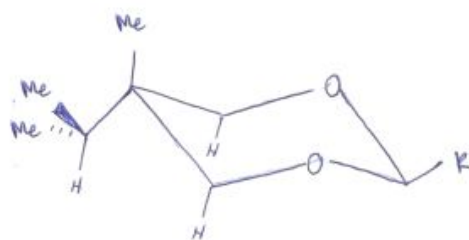
- i) A conformação mais estável para o Nanoatleta trata-se da conformação cadeira, que diminui significativamente a tensão de anel.



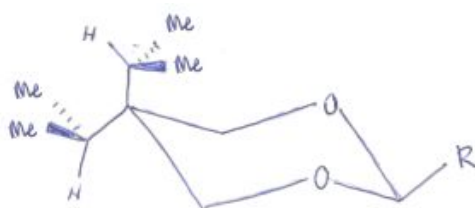
A substituição de uma metila por um hidrogênio faria com que o grupo metila ocupasse a posição equatorial, na qual sofreria menor repulsão advinda de fatores estéricos, sendo portanto a forma menos energética para a essa molécula.



A substituição por um grupo isopropila causaria uma perda de estabilidade da molécula tendo em vista o efeito estérico mais significativo associado ao grupo isopropila em relação ao grupo metila.



A substituição por dois grupos isopropila por sua vez, seguindo a mesma lógica, causaria uma perda ainda maior na estabilidade da molécula.

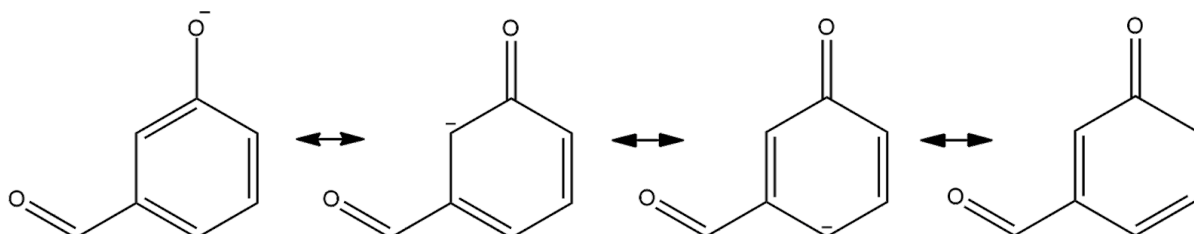




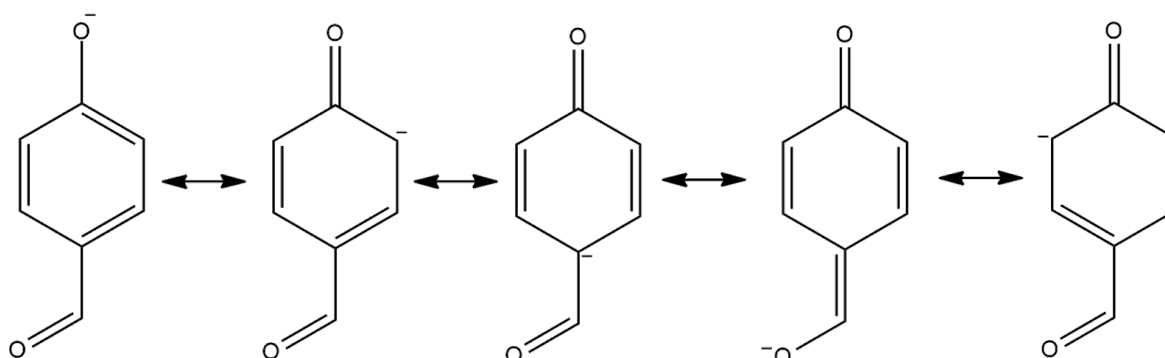
### Questão 6. Merocianina de Brooker

- a) Ao analisar a estrutura das moléculas observamos a presença de uma hidroxila ligada ao anel aromático, que possui um hidrogênio ionizável, que pela definição de Arrhenius e de Brønsted–Lowry caracteriza um ácido. Agora, para ver qual deve ser mais ácido devemos analisar qual das bases conjugadas geradas têm maior estabilidade.

#### Ressonância da base conjugada da 3-hidroxibenzaldeído

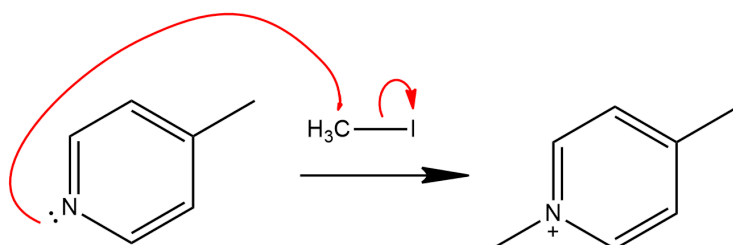


#### Ressonância da base conjugada da 4-hidroxibenzaldeído



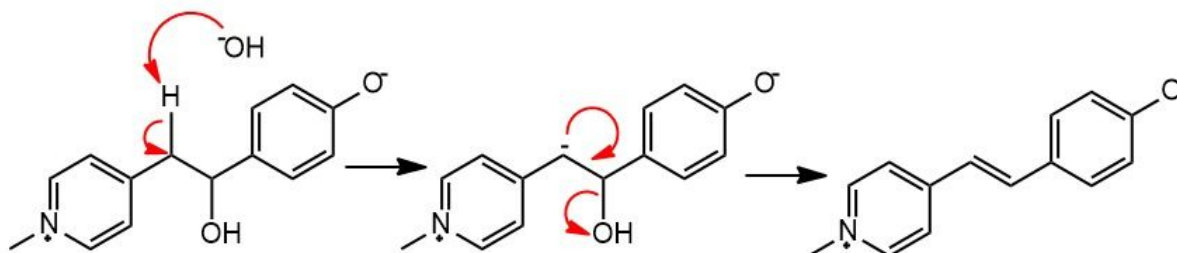
Como existem mais formas canônicas da base do 4-hidroxibenzaldeído conclui-se que a carga está mais deslocalizada nesse caso. Assim, gerando uma maior estabilidade dessa base conjugada. Com isso podemos concluir que as duas moléculas são ácidas e a 4-hidroxibenzaldeído tem um caráter mais ácido que a 3-hidroxibenzaldeído.

- b) O mecanismo é  $S_N2$  e acontece da seguinte forma:



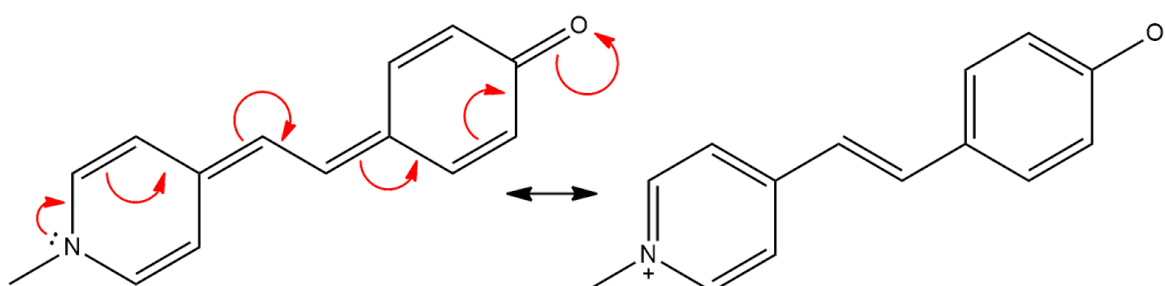
Em que a o ataque do nucleófilo (metilpiridina ) ocorre simultaneamente à saída do grupo abandonador (iodeto).

c) O mecanismo é E1cB e acontece da seguinte forma:



Onde o  $\text{OH}^-$  ataca um hidrogênio ligado ao carbono vicinal ao grupo hidroxila sendo retirado. Após esse ataque a ligação C-H é quebrada, transferindo os elétrons da ligação para o carbono e formando um carbânion. Esse par de elétrons então forma uma ligação  $\pi$ , instantaneamente quebrando a ligação  $\sigma$  C-O, passando o par de elétrons dessa ligação para o oxigênio.

d)



e) Primeiramente é necessário entender que o MOED existem na solução do solvente como um híbrido de ressonância, tendo a forma A apresentando uma coloração azul/roxa e a forma B uma cor amarela. Nenhuma das duas formas existe por completo na solução, mas o que aparece é uma forma intermediária entre as duas formas canônicas que muda a participação de cada forma no híbrido de acordo com a composição do solvente.

Logo, a mudança de cor da merocianina acontece devido a mudança da participação de cada forma canônica no híbrido de ressonância. Assim em solventes que estabilizam a separação de cargas do zwitterion (solventes polares), o híbrido de ressonância ficará com maior participação da forma B, fazendo com que a solução possua uma coloração mais próxima do amarelo ou laranja. E em solventes pouco polares a forma sem cargas é mais estável, assim a forma A terá maior participação no

híbrido de ressonância, fazendo com que a solução tenha uma coloração para o lado do azul/roxo.

- f) Os solventes próticos são aqueles que possuem o hidrogênio ligado a um átomo muito eletronegativo, podendo assim fazer ligações de hidrogênio e possivelmente ionizar esse hidrogênio. Como esses solventes são capazes de doar ligações de hidrogênio esse solvente poderá fazer ligações de hidrogênio com o oxigênio da merocianina. Com essas interações intermoleculares, a carga presente no oxigênio poderá ser doada em parte para os hidrogênios próximos, assim estabilizando mais a forma do zwitterion, já que as cargas então mais dispersas.

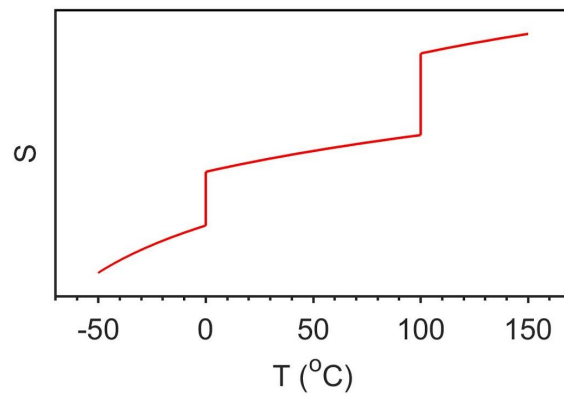
No caso do ácido acético além de ocorrer as ligações de hidrogênio que ajudam a estabilizar o zwitterion, ainda haverá hidrogênio ionizado na solução, que vem do fato do ácido acético liberar  $H^+$ , que poderá reagir com o MOED de forma a se ligar com o oxigênio negativo formando uma nova molécula que é basicamente o MOED original com um hidrogênio ligado ao oxigênio. Com essa ligação no oxigênio haverá um grande favorecimento da forma B, já que para voltar a forma A devemos ficar com um oxigênio positivo fazendo 3 ligações. Como a forma B é bem mais presente, a solução fica mais amarela do que o esperado contando apenas a polaridade do solvente. Assim o ácido acético torna a solução uma cor amarelada mais forte do que a água, que é consideravelmente mais polar que ele.

- g) Apesar dos grupos terc-butila aumentarem a cadeia carbônica e aumentarem a disponibilidade de elétrons no anel, a adição desse radical não gera uma mudança significativa na ressonância da molécula. O fator que mais influencia na mudança da coloração é o impedimento estérico.

Como a terc-butila é um grupo muito volumoso, a interação dos solventes próticos com o oxigênio da MOED será dificultado. Assim será mais difícil de estabilizar a forma do zwitterion, fazendo com que a forma A participe mais na formação do híbrido de ressonância, desta forma deixando o MOED com a cor mais parecida com a forma A. O novo corante em propanol deve passar de um vermelho forte para uma cor mais próxima do azul ou roxo.

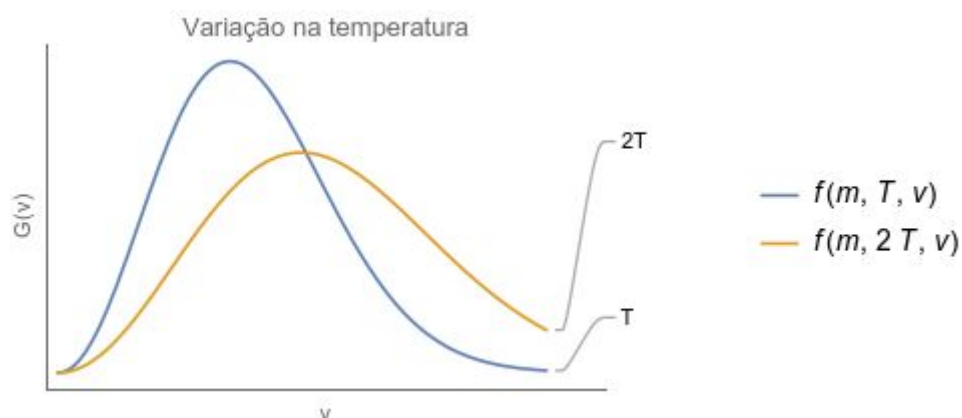
### **Questão 7. Entropia: Definição Termodinâmica**

- a) Admitindo que o calor foi transferido do gás 1 para o gás 2, o incremento de entropia do gás 1 é  $\frac{-x}{T_1}$ , e o incremento de entropia no gás 2 é de  $\frac{x}{T_2}$ .
- b)  $dS = \frac{x}{T_2} - \frac{x}{T_1}$
- c) Se o calor sempre passa do corpo quente para o corpo frio, então o valor de  $x$  da equação apresentada no item b) será positivo. Dessa forma,  $dS = \frac{x}{T_2} - \frac{x}{T_1}$  sempre será positivo, visto que  $T_2 < T_1$ . Pode-se expandir tal resultado para a máxima de que sempre que um processo envolver transferência de calor entre espécies de temperaturas diferentes, a entropia do sistema como um todo irá aumentar.
- d) Vamos supor que um equilíbrio de fases ocorra com cada fase a uma temperatura. Uma flutuação nas energias do sistema fazem com que uma quantidade infinitesimal de calor seja transferida de uma fase para outra. Por meio da expansão do resultado do item b) para o nosso sistema, essa transferência envolveria um incremento não nulo na entropia do sistema, já que as temperaturas das fases são distintas. Dessa forma, a transferência em um dos sentidos (do mais quente para o mais frio) seria espontâneo, enquanto a transferência no sentido contrário não seria. Em outras palavras, uma transferência de calor nessas condições seria irreversível, entrando em contradição com a assunção de o sistema se encontra em equilíbrio. Dessa forma, conclui-se que se o sistema se encontra em equilíbrio, as fases não podem apresentar temperaturas distintas.
- e) 1g de gelo equivalem a  $\frac{1}{18} = 0,556$  mol de água. Dessa forma, o calor de fusão do gelo é de  $\frac{350}{0,556} = 6,3$  kJ. Mol<sup>-1</sup>. Admitindo que durante a fusão tanto o gelo quanto a água se encontrava à temperatura constante de 0°C (273 K), e que todo o calor foi suficiente para fusão total do gelo, e não foi consumido em qualquer outro processo (esquentar o gelo, água, calorímetro o vizinhança, etc...), então a entropia molar de fusão do gelo é de  $\frac{6,3}{273} = 23,1$  J. mol<sup>-1</sup>.
- f) A seguinte figura esboça o perfil da entropia da água a 1 atm, entre -50°C e 150°C. Visto que a água (independentemente de sua fase) está sendo esquentada, sua entropia deve necessariamente aumentar em todo o processo. Durante a fusão (0°C) e ebulição (100°C), é fornecido calor apesar de não se observar aumento na temperatura do composto. Dessa forma, nessas temperaturas observa-se uma reta vertical, indicando o incremento de entropia à temperatura constante.



### Questão 8. Um Gás Muito Provável

- a) Ao dobrar a temperatura a distribuição de velocidades irá se deslocar para valores mais positivos, porém, como diz no enunciado, para manter a área sob a curva constante, a variância deve aumentar, causando, de forma simples, um achatamento do pico. (os alunos podiam fazer uma descrição qualitativa quanto quantitativa, e colocar uma figura comprovando a explicação.)



- b) De forma contrária aquela explicada no item A., um aumento na massa causa um deslocamento para valores menores de velocidade, e uma diminuição da variância, causando um afinamento do pico.



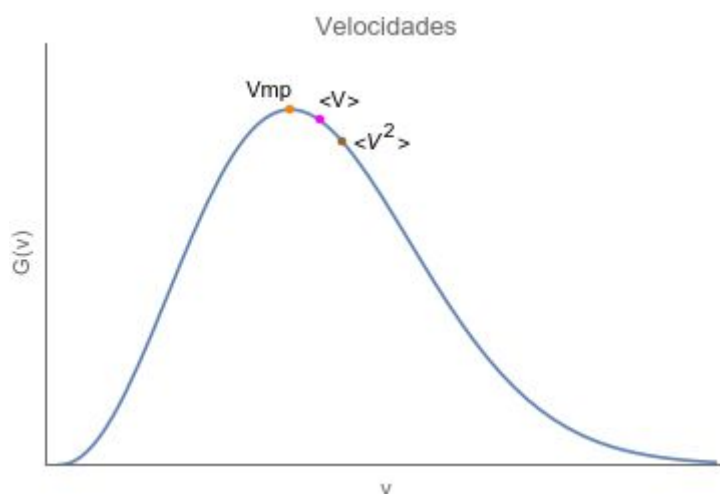
- c) Ao substituir  $2m$  e  $2T$  na equação fornecida, é muito notável que a função de densidade de probabilidade será exatamente igual aquela que possui massa  $m$  e temperatura  $T$ . Isso leva ao fato de que para um gás de massa  $2m$ , para obter uma mesma distribuição a velocidade deverá ser maior que para um gás de massa  $m$ , o que implica em uma dependência da razão massa/temperatura.
- d)  $V_{mp}$  (velocidade mais provável): Valor onde a função é máxima (pico). Representa estatisticamente, o valor onde de maior probabilidade.

$\langle v \rangle$  (velocidade média): Valor calculado a partir da média integrada, (já que estamos assumindo que  $v$  é uma variável contínua).

$\langle v^2 \rangle$  (velocidade média quadrática): Valor calculado pela média integrada dos quadrados da velocidade. De forma a melhorar a comparação, pode-se tirar a raiz desse valor e obter  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ .

(OBS: na prova foi colocado a raiz da velocidade médias quadráticas, porém isso não altera em nada a resolução da questão)

- e) Pelas relações fornecidas, vemos que o termo  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  é igual em todas, portanto a ordem dos valores é:



- f) Utilizando  $\langle E \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}$  e a equação fornecida no enunciado, chega-se à relação:  
 $E = (3/2)k_B T$
- g) Averiguando o gráfico que compara a mudança de velocidade e a equação obtida no item F. percebe-se que para um temperatura maior maior a energia cinética do gás, e somado ao fato de que para um certo valor  $V$  de velocidade, em uma temperatura maior a distribuição possui maior área sob a curva.  
 (Alguns grupo fizeram a substituição de velocidade para uma função dependente da energia cinética, que fica mais claro ainda essa dependência.)
- h) De forma geral, a resposta esperada era relacionar o conceito de temperatura com a energia cinética e a não dependência da massa. Além disso, o conceito fundamental de que há uma distribuição de velocidades/energias cinéticas associadas às partículas também era esperada na resposta. Caso o grupo tenha falado apenas em grau de agitação da partícula a nota fora reduzida.