

CÓDIGO DO(A) CANDIDATO(A): _____

Questão 4A. Um processo reversível é aquele em que o sistema está sempre infinitesimalmente próximo do equilíbrio, e uma mudança infinitesimal das condições pode reverter o processo para restaurar tanto sistema quanto vizinhança aos seus estados iniciais. Uma amostra de 1,0 mol de gás ideal, a 27°C, se expande isotermicamente da pressão inicial de 3,0 atm até a pressão final de 1,0 atm, de duas maneiras:

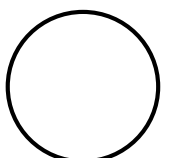
- (a) reversivelmente;
- (b) contra uma pressão externa constante de 1,0 atm.

Para cada caso, (letras a e b), calcule para o gás (sistema) os valores de calor(q), trabalho (w) e variação da energia interna (ΔU). Determine também, para cada caso, os valores de variação de entropia do sistema, ΔS_{sist} , a variação de entropia na vizinhança do gás, ΔS_{viz} , e a variação de entropia total (sistema + vizinhança) ΔS_{tot} .

Desenvolva seus cálculos no quadro a seguir e **adicione** suas respostas na tabela em seguida:

Tipo de Processo	q/J	w/J	$\Delta U/J$	$\Delta S_{\text{sist}}/J.K^{-1}$	$\Delta S_{\text{viz}}/J.K^{-1}$	$\Delta S_{\text{tot}}/J.K^{-1}$
(a) reversível						
(b) contra $P_{\text{externa}} = 1,0 \text{ atm}$						

(c) Justifique, para cada caso acima, ((a) e (b)), os valores encontrados para ΔS_{tot} em termos da espontaneidade do processo.



Questão 4B. Um dos protocolos experimentais seguidos para a extração de DNA a partir de células é baseado no método descrito por Isola et al.¹, como representado na **Figura 1**. Uma das etapas desse procedimento envolve o processo de extração líquido-líquido, que utiliza uma mistura de fenol, clorofórmio e água e é baseada nas diferentes solubilidades das moléculas individuais em dois diferentes líquidos imiscíveis. Nessa extração, aminoácidos das proteínas mais hidrofóbicos se solubilizam na fase orgânica que contém clorofórmio e as moléculas de DNA se mantêm na fase aquosa que contém fenol e água completamente miscíveis. Posteriormente o DNA é separado por centrifugação. O sistema **fenol-água**, sob determinadas condições de concentração e temperatura forma uma **mistura parcialmente miscível**, cujo diagrama de fases é mostrado na **Figura 2**.

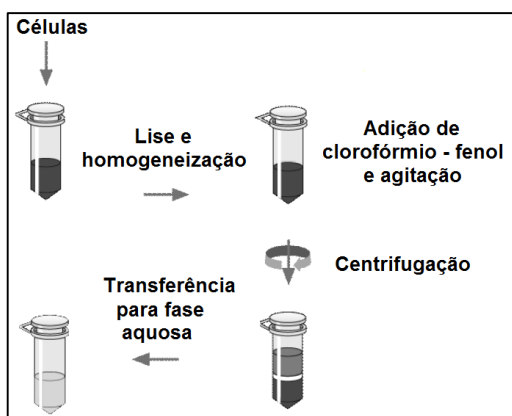


Figura 1. Procedimento para extração de DNA utilizando a mistura fenol-clorofórmio.

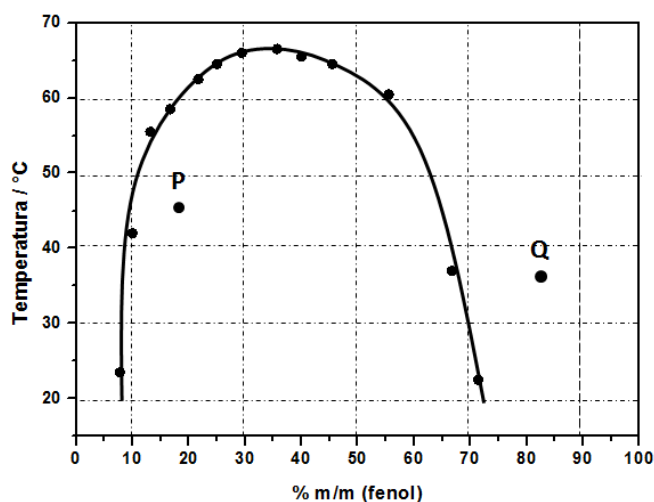


Figura 2. Diagrama de fases para o sistema água-fenol a 1,0 bar.

1. ISOLA, J.; DE VRIES, S.; CHU, L. et al. Analysis of changes in DNA sequence copy number by comparative genomic hybridization in archival paraffin-embedded tumor samples. *Am J Pathol*, v. 145, n. 6, p. 1301-1308, 1994.

Baseando-se nas informações fornecidas e sabendo que fenol é mais denso que a água, responda os itens abaixo.

(a) (i) Apresente o **número de fases** presentes nos pontos P e Q representados no diagrama de fases da Figura 2. (ii) Determine também o **número de graus de liberdade** e quais são as **variáveis intensivas** que podem mudar independentemente, sem alterar o número de fases presentes nos pontos P e Q.

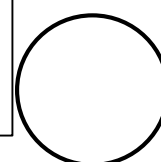
Ponto	Número de fases	Número de graus de liberdade	Variáveis intensivas
P			
Q			

(b) (i) Supondo que sejam misturados 50,0 g de fenol e 50,0 g de água a 30°C em um recipiente sob agitação, determine qual será a **quantidade relativa das duas fases** formadas (α e β) após o estabelecimento do equilíbrio entre elas? Considere que a fase α é a fase rica em fenol. (ii) Represente no recipiente abaixo a proporção volumar entre as fases. Considere que essa proporção seja similar à proporção em quantidade de matéria, já que a densidade dos líquidos é bem próxima. (iii) Determine também a **composição** de cada fase presente.



Fase	Composição
α	
β	

(c) (i) Que mudanças em termos de **volume e composição** são observadas para a fase α com a adição gradual de fenol a esse sistema da letra (b), à temperatura de 30°C? (ii) Qual **quantidade de matéria** de fenol deve ser adicionada para que ocorra a miscibilidade completa entre os dois componentes, a 30°C? (iii) O que se pode dizer sobre o que ocorre com a solubilidade mútua de fenol e água com o aumento de temperatura? Dado: $M(\text{fenol})=94 \text{ g mol}^{-1}$



Questão 4C. O glicerol, conhecido também como 1,2,3-propanotriol, possui ampla aplicação industrial, com destaque na fabricação de resinas sintéticas, remédios, cosméticos e pastas de dentes. Esse composto é utilizado em grandes quantidades no processamento de tabaco e alimentos. A **Figura 1** mostra o gráfico que relaciona as constantes de velocidade k para a reação de decomposição do glicerol a várias temperaturas. Esse experimento foi acompanhado durante 500 segundos. Sabendo que a velocidade de decomposição do glicerol segue uma cinética de primeira ordem, pede-se:

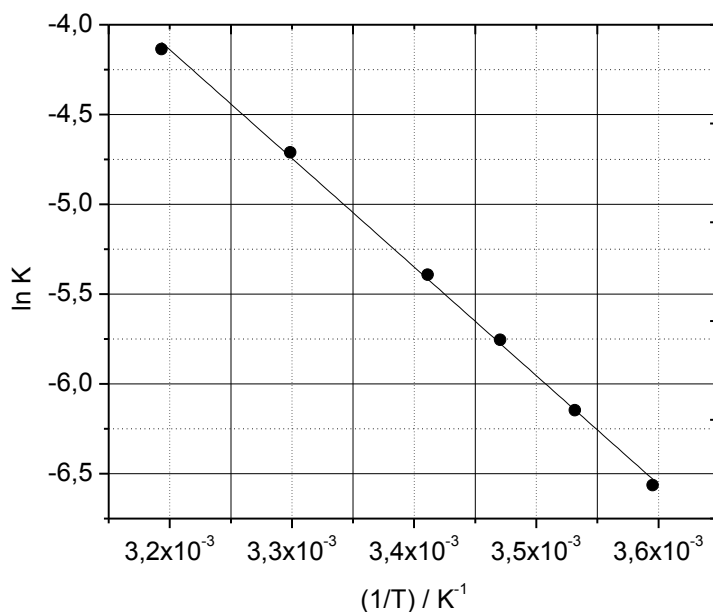


Figura 1: Gráfico da linearização da equação de Arrhenius obtida a partir da constante da velocidade da reação de decomposição do glicerol.

(a) (i) Estimar o valor da **energia de ativação** dessa reação nas condições do experimento. (ii) Estimar o valor do **fator pré-exponencial** da equação de Arrhenius para essa reação.

Resposta para o item (i)

Resposta para o item (ii)

(b) (i) Estimar o valor da **constante de velocidade** dessa reação, a 25°C. (ii) Julgue se a frase “A constante de velocidade de uma reação sempre aumenta com o aumento da temperatura” é verdadeira sob quaisquer condições. Justifique sua resposta.

Resposta para o item (ii)

() Verdadeira

() Falsa

(c) (i) Faça o desenvolvimento matemático adequado para obtenção da equação cinética de 1ª ordem para essa reação utilizando a **Lei de Velocidades Integradas**. (ii) Estime o **tempo de meia-vida** na temperatura de 10°C. Deixe todos os seus passos matemáticos indicados, explicitando assim seu raciocínio.

