

CONSTANTES

Constante de Avogadro = $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday (F) = $9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Volume molar de gás ideal = 22,4L (CNTP)

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

Constante dos gases = $8,21 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 = 62,4 mm Hg . L . K⁻¹ . mol⁻¹

Constante gravitacional (g) = $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

Constante de Planck (h) = $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$

Velocidade da luz no vácuo = $3,0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

DEFINIÇÕES

Pressão de 1 atm = 760 mmHg = 101 325 N.m⁻² = 760 Torr = 1,01325 bar

1 J = 1 N.m = 1 kg.m² .s⁻². ℓn2 = 0,693

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C e 760 mmHg

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

Condições-padrão: 1 bar; concentração das soluções = 1 mol.L⁻¹ (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão.

(s) = sólido. (ℓ) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado. (ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química X em mol L⁻¹.

MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g. mol ⁻¹)
H	1	1,01
He	2	4,00
Be	4	9,01
B	5	10,81
C	6	12,01
N	7	14,01
O	8	16,00
F	9	19,00
Na	11	22,99
Mg	12	24,31
Al	13	26,98
P	15	30,97
S	16	32,06
Cl	17	35,45

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g. mol ⁻¹)
K	19	39,10
Cr	24	52,00
Mn	25	54,94
Fe	29	55,85
Ni	28	58,69
Cu	29	63,55
Zn	30	65,38
Br	35	79,90
Pd	46	106,42
Ag	47	107,87
Xe	54	126,90
Pt	78	131,30
Hg	80	200,59

Questão 1. Pode-se utilizar metais de sacrifício para proteger estruturas de aço (tais como pontes, antenas e cascos de navios) da corrosão eletroquímica. Considere os seguintes metais:

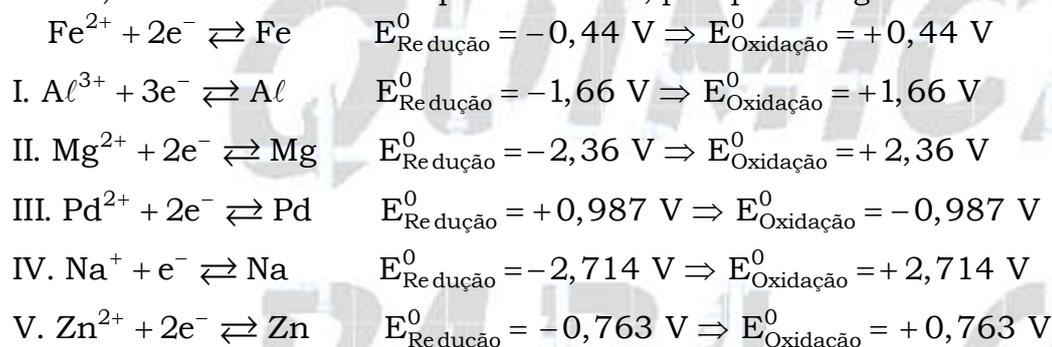
I. Alumínio II. Magnésio III. Paládio IV. Sódio V. Zinco

Assinale a opção que apresenta o(s) metal(is) de sacrifício que pode(m) ser utilizado(s).

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

Resolução: Alternativa A

O alumínio, magnésio e zinco são utilizados como metais de sacrifício devido ao fato de possuírem potenciais de oxidação mais elevados do que o do ferro presente no aço dos cascos dos navios, etc.. O sódio metálico puro é evitado, pois pode reagir violentamente com a água.



Questão 2. A reação do mercúrio metálico com excesso de ácido sulfúrico concentrado a quente produz um gás mais denso do que o ar. Dois terços deste gás são absorvidos e reagem completamente com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, formando 12,6 g de um sal. A solução de ácido sulfúrico utilizada tem massa específica igual a $1,75 \text{ g.cm}^{-3}$ e concentração de 80 % em massa. Assinale a alternativa que apresenta o volume consumido da solução de ácido sulfúrico, em cm^3 .

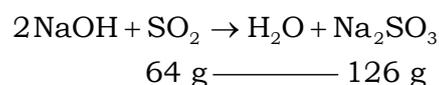
- A () 11
 B () 21
 C () 31
 D () 41
 E () 51

Resolução: Alternativa B

A reação do mercúrio metálico com excesso de ácido sulfúrico concentrado a quente produz dióxido de enxofre (SO_2): $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Hg} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{HgSO}_4$.

De acordo com o enunciado, dois terços deste gás são absorvidos e reagem completamente com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, formando 12,6 g de um sal:

Arredondado os valores : $\text{SO}_2 = 64$; $\text{Na}_2\text{SO}_3 = 126$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98$.



$$\frac{2}{3} \times m_{\text{SO}_2 \text{ (formado)}} \text{ ————— } 12,6 \text{ g}$$

$$m_{\text{SO}_2 \text{ (formado)}} = 9,6 \text{ g}$$



$$2 \times 98 \text{ g} \quad \text{-----} \quad 64 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{utilizada}) \quad \text{-----} \quad 9,6 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{utilizada}) = 29,4 \text{ g}$$

$$c = \tau \times d \Rightarrow \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{utilizada})}{V} = \tau \times d$$

$$\frac{29,4 \text{ g}}{V} = 0,80 \times 1,75 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$V = 21 \text{ cm}^3$$

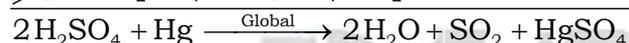
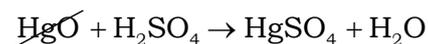
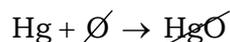
Observação teórica: Metais mais nobres (que apresentam maior potencial de redução, comparativamente) do que o hidrogênio nunca “deslocam” o hidrogênio do ácido, pois são menos reativos do que o hidrogênio. Neste caso o mercúrio é menos reativo do que o hidrogênio.

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) reage como oxidante e se decompõe de acordo com a equação:



O metal combina-se com o oxigênio fornecido pelo ácido sulfúrico formando um óxido do metal, que por sua vez, reage com o excesso de ácido sulfúrico formando um sulfato do metal e água.

Então,



Questão 3. Um frasco fechado contém dois gases cujo comportamento é considerado ideal: hidrogênio molecular e monóxido de nitrogênio. Sabendo que a pressão parcial do monóxido de nitrogênio é igual a $\frac{3}{5}$ da pressão parcial do hidrogênio molecular, e que a massa total da mistura é de 20 g, assinale a alternativa que fornece a porcentagem em massa do hidrogênio molecular na mistura gasosa.

A () 4 %

B () 6 %

C () 8 %

D () 10 %

E () 12 %

Resolução: Alternativa D

$$p_{\text{NO}} = \frac{3}{5} \times p_{\text{H}_2} \Rightarrow n_{\text{NO}} = \frac{3}{5} \times n_{\text{H}_2}$$

$$n_{\text{NO}} = \frac{m_{\text{NO}}}{M_{\text{NO}}} = \frac{m_{\text{NO}}}{30} \text{ mol}; \quad n_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} = \frac{m_{\text{H}_2}}{2} \text{ mol}$$

$$m_{\text{NO}} = 9 \times m_{\text{H}_2}$$

$$m_{\text{NO}} + m_{\text{H}_2} = 20 \text{ g}$$

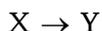
$$9 \times m_{\text{H}_2} + m_{\text{H}_2} = 20 \text{ g} \Rightarrow m_{\text{H}_2} = 2 \text{ g}$$

$$p\%(\text{H}_2) = \frac{2 \text{ g}}{20 \text{ g}} = 0,1 = 10 \%$$

Questão 4. A reação química genérica $X \rightarrow Y$ tem lei de velocidade de primeira ordem em relação ao reagente X. À medida que a reação ocorre a uma temperatura constante, é ERRADO afirmar que

- A** () a constante de velocidade da reação não se altera.
- B** () o tempo de meia-vida do reagente X permanece constante.
- C** () a energia de ativação da reação não se altera.
- D** () a velocidade da reação permanece constante.
- E** () a ordem de reação não se altera.

Resolução: Alternativa D



$$v = k[X]^1 \text{ (Primeira ordem em relação a X)}$$

$$k = A \times e^{\left(\frac{-E_{\text{ativação}}}{R \times T}\right)} \text{ (Equação de Arrhenius)}$$

A = constante

$E_{\text{ativação}}$ = constante

R = constante

T = constante

e = constante

Tempo de meia-vida = constante

À medida que X é consumido sua concentração diminui e, conseqüentemente, a velocidade da reação não permanece constante.

Questão 5. Barreiras térmicas de base cerâmica são empregadas em projetos aeroespaciais. Considere os materiais a seguir:

- I.** BN **II.** Fe_2O_3 **III.** NaN_3 **IV.** Na_2SiO_3 **V.** SiC

Assinale a opção que apresenta o(s) material(is) geralmente empregado(s) como componente(s) principal(is) de barreiras térmicas em projetos aeroespaciais.

- A** () Apenas I e V.
- B** () Apenas II.
- C** () Apenas III.
- D** () Apenas II e IV.
- E** () Apenas V.

Resolução: Alternativa A

Nos sólidos covalentes os átomos posicionados no retículo cristalino estão ligados, entre si, por ligações covalentes formando uma “macromolécula” que se prolonga até as bordas do cristal.

O SiC (Carborundum) e o BN (Nitreto de boro cúbico) se encaixam neste caso e apresentam grande dureza devido ao seu arranjo cristalino, por isso, são usados como abrasivos e tendem a ter pontos de fusão elevados. Não existem íons ou elétrons livres no retículo cristalino, por isso estes sólidos não são condutores elétricos.

Questão 6. A adição de certa massa de etanol em água diminui a temperatura de congelamento do solvente em 18,6 °C. Sabendo que a constante crioscópica da água é de 1,86 °C.kg.mol⁻¹, assinale a porcentagem em massa do etanol nesta mistura.

- A** () 10,0 %. **B** () 18,6 %. **C** () 25,0 %. **D** () 31,5 %. **E** () 46,0 %.

Resolução: Alternativa D

K = constante crioscópica = $1,86 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

W = concentração molal ou molalidade

i = fator de Van't Hoff \Rightarrow Para o etanol: $i = 1$.

$\Delta T = K \times W \times i$

$$W = \frac{\Delta T}{K} = \frac{18,6}{1,86} = \frac{10 \text{ mol (e tanol)}}{\text{kg (água)}}$$

$$m_{\text{e tanol}} = 10 \times 46 = 460 \text{ g}$$

1 kg de água = 1.000 g (água)

$$(460 \text{ g} + 1.000 \text{ g}) \text{ ————— } 100 \%$$

$$460 \text{ g} \text{ ————— } p_{\text{e tanol}}$$

$$p_{\text{e tanol}} = 31,506849 \% \approx 31,5 \%$$

Questão 7. Na figura ao lado são respectivamente apresentadas as curvas de titulação de 50 mL de soluções aquosas $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dos ácidos I, II e III, tituladas com uma solução aquosa $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em NaOH. Baseado nas informações contidas na figura, assinale a opção ERRADA.

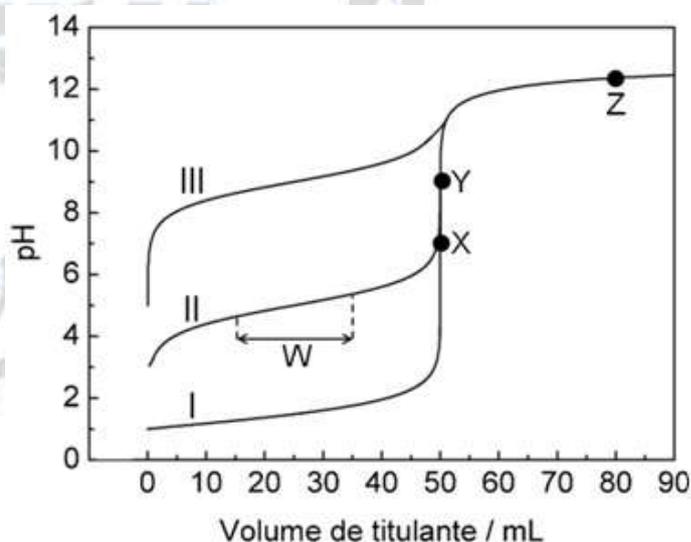
A () A constante de ionização do ácido III é aproximadamente 10^{-9} .

B () A região W da curva de titulação do ácido II é uma região-tampão.

C () No ponto X o pH da solução I é igual ao pK_a do ácido I.

D () O ponto Y é o ponto de equivalência do ácido II.

E () No ponto Z, para todos os ácidos o pH só depende da quantidade em excesso de OH^- adicionada.

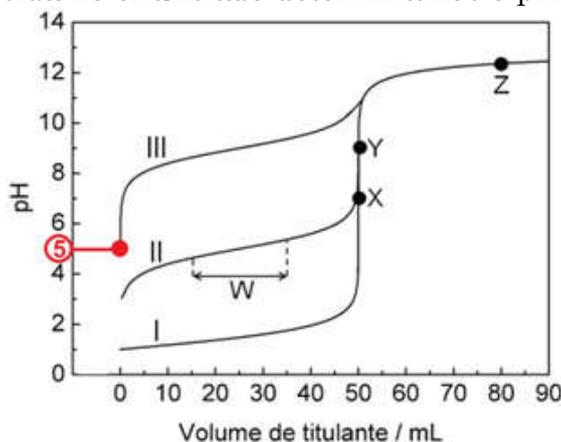


Resolução: Alternativa C

Análise das alternativas:

A. Certa.

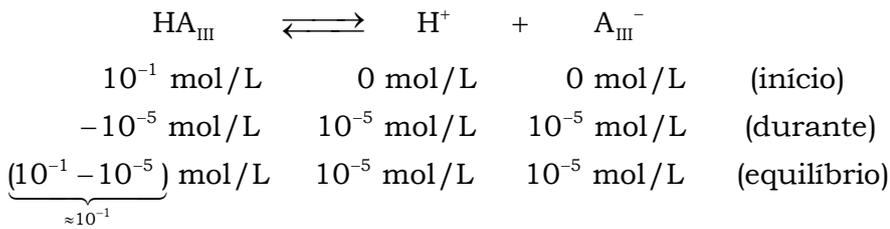
De acordo com a figura fornecida no enunciado determinamos o pH no início da curva III.



$$\text{pH}_{(\text{III})} = 5 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+]_{(\text{III}) \text{ inicial}} = 0,1 \text{ mol/L} = 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Supondo um ácido monoprótico, vem:

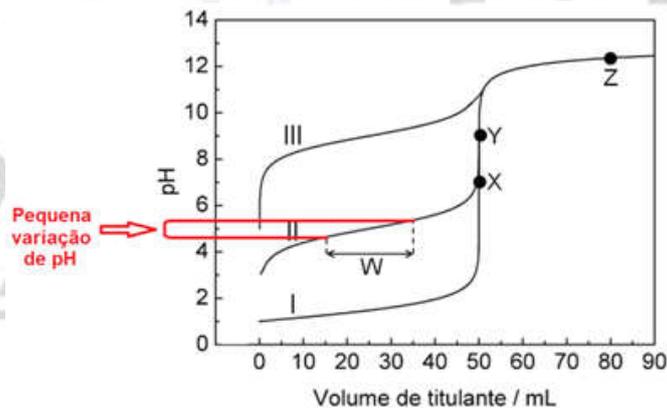


$$K_{\text{III}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}_{\text{III}}^-]}{[\text{HA}_{\text{III}}]} = \frac{10^{-5} \times 10^{-5}}{10^{-1}} = 10^{-9}$$

$$K_{\text{III}} = 10^{-9}$$

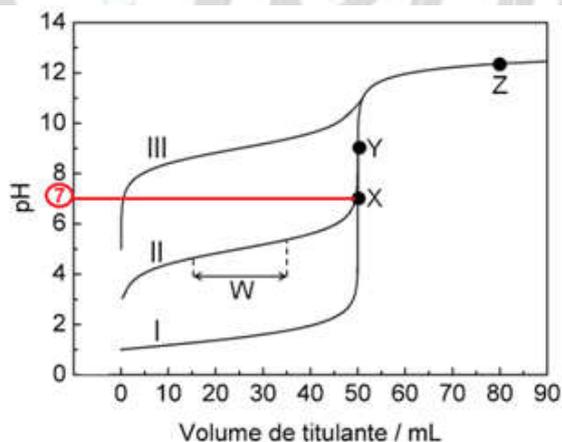
B. Certa.

A região W da curva de titulação do ácido II é uma região-tampão, pois ocorre uma pequena variação de pH, a inclinação é suave. Neste caso existe um sistema ácido fraco - sal de ácido fraco e consequentemente as variações de pH são amenizadas: $\text{A}_{\text{II}}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}_{\text{II}} + \text{OH}^-$.

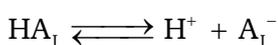


C. Errada.

No ponto X o pH é igual a 7.



Supondo o ácido forte monoprótico HA_1 , vem:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}_1^-]}{[\text{HA}_1]}$$

$$K_a = [H^+] \times \frac{[A_1^-]}{[HA_1]}$$

$$-\log K_a = -\log \left([H^+] \times \frac{[A_1^-]}{[HA_1]} \right)$$

$$\underbrace{-\log K_a}_{pK_a} = \underbrace{-\log[H^+]}_{pH} - \log \frac{[A_1^-]}{[HA_1]}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[A_1^-]}{[HA_1]}$$

Para HA_1 forte no ponto X: $[An^-] \gg [HAN]$, pois tem-se apenas a auto- ionização da água.

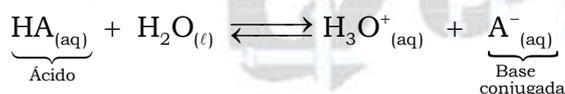
Conclusão: $pK_a \neq pH$.

Observação teórica: Como o ácido I é forte e a base (NaOH) é forte, não ocorre um tampão no ponto X, pois não existe hidrólise do sal.

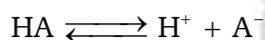
Numa solução tampão o pH é praticamente constante quando ocorrem pequenas adições de um ácido ou de uma base.

Em um tampão a concentração do ácido é igual à concentração de sua base conjugada.

Exemplo:



$$\underbrace{[HA]}_{\text{Concentração do ácido}} = \underbrace{[A^-]}_{\text{Concentração da base conjugada}} = x$$



Como calculamos anteriormente :

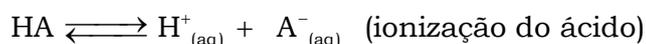
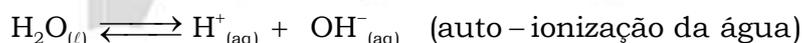
$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{x}{x} \Rightarrow pK_a = pH - \log 1$$

$$pK_a = pH - \underbrace{\log 10^0}_0$$

$$pK_a = pH$$

Outra abordagem, supondo uma solução aquosa de um ácido fraco:

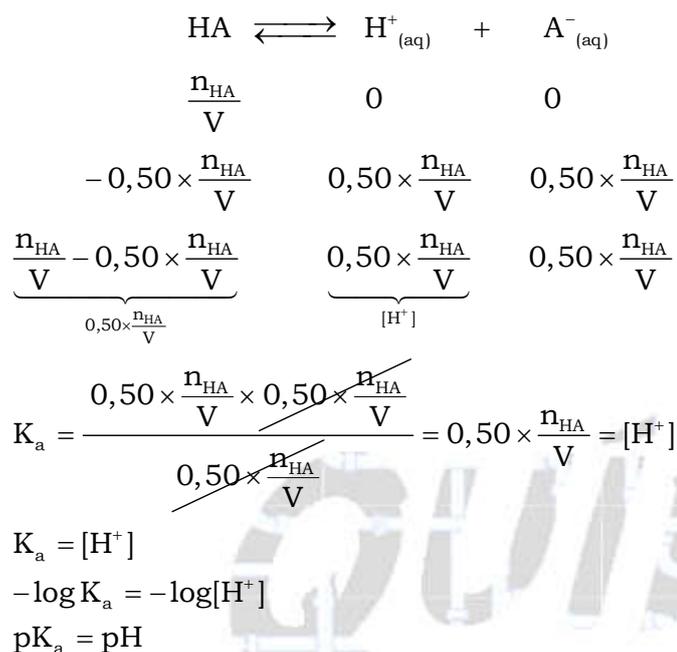


Quando uma base forte (NaOH) é adicionada, ela se dissocia totalmente na solução aquosa produzindo ânions OH^- que se combinarão com os cátions H^+ liberados pelo ácido formando água (H_2O). Esta reação consome os cátions H^+ presentes na solução.

De acordo com o princípio de Le Chatelier o equilíbrio $HA \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$ será deslocado para a direita e um novo equilíbrio entre o ácido (HA) e sua base conjugada será atingido.

Conforme ânions OH^- (derivados da base forte) são acrescentados, cada vez mais o equilíbrio $HA \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$ é deslocado para a direita.

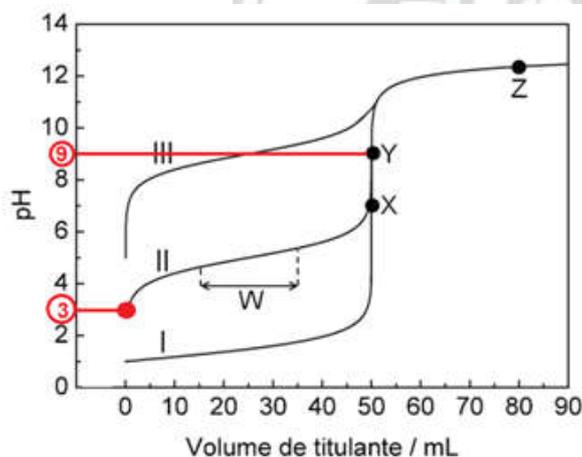
Atinge-se um ponto em que metade da quantidade inicial do ácido sofreu ionização e formou sua base conjugada (A^-), ou seja, o volume da solução de NaOH é igual à metade do valor do volume no ponto de equivalência e o valor do pH é igual ao valor do pK_a .



Na questão, o volume inicial do ácido é de 50 mL, logo $pK_a = pH$ para a metade deste volume (25 mL). O ponto X ocorre para 50 mL de NaOH. Conclusão: $pK_a \neq pH$.

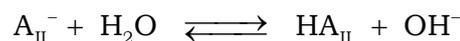
D. Certa.

No ponto Y o pH é igual a 9. Trata-se do ponto de equivalência do ácido II.



O valor do pH no início da curva II é igual a 3.

No ponto Y o valor de pH é igual a 9, $pH > 7$, trata-se de uma curva de titulação de ácido fraco (HA_{II}) com base forte (NaOH). Neste caso o sal formado, por hidrólise, gera uma solução básica.



E. Certa.

No ponto Z a neutralização de todos os ácidos já ocorreu, conseqüentemente, o pH só depende da quantidade em excesso de OH^- adicionada.

Questão 8. Considere duas soluções, X e Y, de um mesmo soluto genérico. A solução X tem 49 % em massa do soluto, enquanto a solução Y possui 8 % em massa do mesmo soluto. Quer-se obter uma terceira solução, que tenha 20 % em massa deste soluto, a partir da mistura de um volume V_X da solução X com um volume V_Y da solução Y. Considerando que todas as soluções envolvidas exibem comportamento ideal, assinale a opção que apresenta a razão V_X/V_Y CORRETA.

- A () 12/29.
 B () 29/12.
 C () 19/12.
 D () 12/19.
 E () 8/49.

Resolução: Alternativa A

Porcentagem em massa/volume: p % (m/v) equivale a p g de soluto por 100 mL de solução.

$$\left. \begin{array}{l} \% (m/v)_X = 49\% \\ \frac{m_X}{V_X} = 0,49 \end{array} \right\} m_X = 0,49V_X \text{ (I)}$$

$$\left. \begin{array}{l} \% (m/v)_Y = 8\% \\ \frac{m_Y}{V_Y} = 0,08 \end{array} \right\} m_Y = 0,08V_Y \text{ (II)}$$

$$\left. \begin{array}{l} \% (m/v)_{\text{Terceira solução}} = 20\% \\ \frac{m_X + m_Y}{V_X + V_Y} = 0,20 \end{array} \right\} m_X + m_Y = 0,20(V_X + V_Y) \text{ (III)}$$

Substituindo I e II em III, vem:

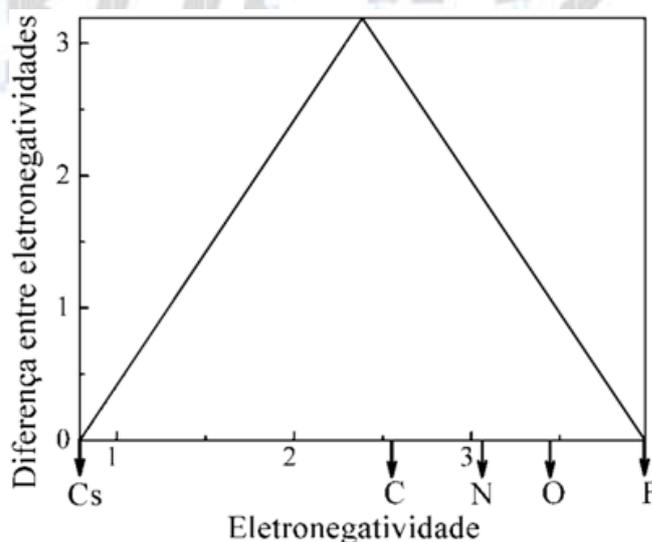
$$0,49V_X + 0,08V_Y = 0,20(V_X + V_Y)$$

$$0,49V_X + 0,08V_Y = 0,20V_X + 0,20V_Y$$

$$0,29V_X = 0,12V_Y$$

$$\frac{V_X}{V_Y} = \frac{0,12}{0,29} = \frac{12}{29}$$

Questão 9. O diagrama de van Arkel-Ketelaar apresenta uma visão integrada das ligações químicas de compostos binários, representando os três tipos clássicos de ligação nos vértices de um triângulo. Os vértices esquerdo e direito da base correspondem, respectivamente, aos elementos menos e mais eletronegativos, enquanto o vértice superior do triângulo representa o composto puramente iônico. Com base no diagrama, assinale a opção que apresenta o composto binário de maior caráter covalente.

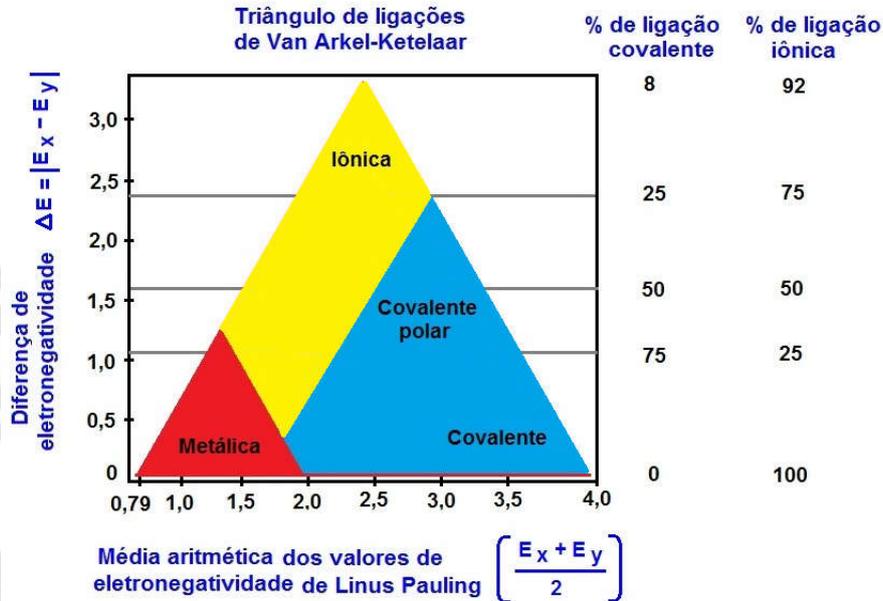


- A () CCl_4
 B () C_3N_4
 C () CO_2
 D () NO
 E () OF_2

Resolução: Alternativa E

Comentário: no diagrama da prova consta no eixo das “abscissas” a palavra eletronegatividade. Na verdade trata-se da média aritmética dos valores de eletronegatividade, por isso a questão levou a vários equívocos nas respostas dos candidatos.

Observação teórica: O triângulo de ligações de Van Arkel-Ketelaar prevê o caráter iônico, metálico e covalente de uma ligação química. Quanto mais acima, mais iônico será o caráter da ligação, quanto mais abaixo e à direita, mais covalente e quanto mais à esquerda e abaixo, maior será o caráter metálico da ligação.



Valores atualizados de eletronegatividade de Linus Pauling para os átomos presentes nas moléculas: C = 2,55; Cl = 3,16; N = 3,04; O = 3,44; F = 3,96.

Cálculo do módulo da diferença de eletronegatividade ($\Delta E = |E_x - E_y|$) por molécula:

$$CCl_4 : \Delta E = |E_C - E_{Cl}| = |2,55 - 3,16| = 0,61$$

$$C_3N_4 : \Delta E = |E_C - E_N| = |2,55 - 3,04| = 0,49$$

$$CO_2 : \Delta E = |E_C - E_O| = |2,55 - 3,44| = 0,89$$

$$NO : \Delta E = |E_N - E_O| = |3,04 - 3,44| = 0,40$$

$$OF_2 : \Delta E = |E_O - E_F| = |3,44 - 3,96| = 0,52$$

Cálculo da média aritmética dos valores de eletronegatividade de Linus Pauling $\left(\Delta E = \left(\frac{E_x + E_y}{2} \right) \right)$

por molécula:

$$CCl_4 : \frac{E_C + E_{Cl}}{2} = \frac{2,55 + 3,16}{2} = 2,885$$

$$C_3N_4 : \frac{E_C + E_N}{2} = \frac{2,55 + 3,04}{2} = 2,795$$

$$CO_2 : \Delta E = \frac{E_C + E_O}{2} = \frac{2,55 + 3,44}{2} = 2,995$$

$$NO : \Delta E = \frac{E_N + E_O}{2} = \frac{3,04 + 3,44}{2} = 3,240$$

$$OF_2 : \Delta E = \frac{E_O + E_F}{2} = \frac{3,44 + 3,96}{2} = 3,700$$

Coordenadas para as moléculas das alternativas:

CCl_4 : 0,61; 2,885

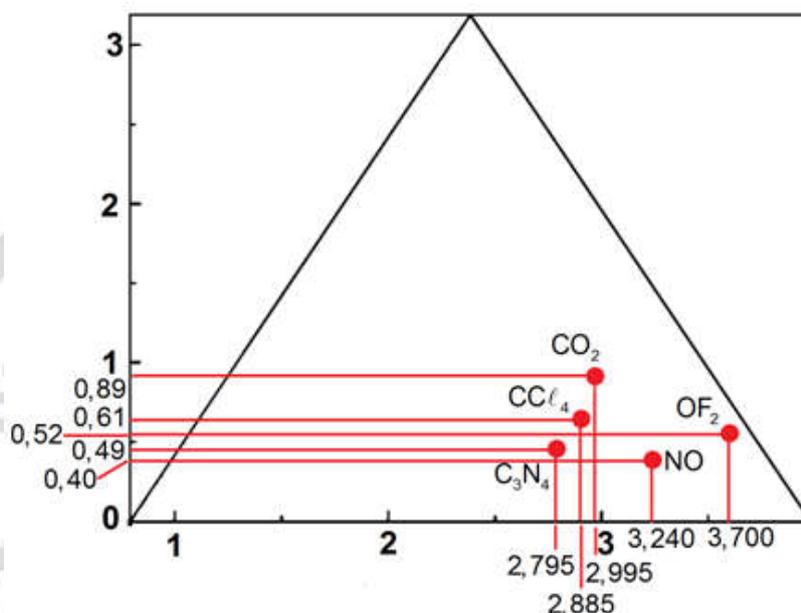
C_3N_4 : 0,49; 2,795

CO_2 : 0,89; 2,995

NO : 0,40; 3,240

OF_2 : 0,52; 3,700

Aplicando os valores obtidos no diagrama fornecido no enunciado, vem:



Conclusão: com base no diagrama, o composto binário de maior caráter covalente é o OF_2 , pois está localizado mais a direita dentro do triângulo de Van Arkel-Ketelaar.

Questão 10. São feitas as seguintes proposições a respeito de reações químicas orgânicas:

I. Etanoato de etila com amônia forma etanamida e etanol.

II. Ácido etanóico com tricloreto de fósforo, a quente, forma cloreto de etanoíla.

III. n-Butilbenzeno com permanganato de potássio, a quente, forma ácido benzóico e dióxido de carbono.

Das proposições acima, está(ão) CORRETA(S)

A () apenas I.

B () apenas I e II.

C () apenas II.

D () apenas II e III.

E () I, II e III.

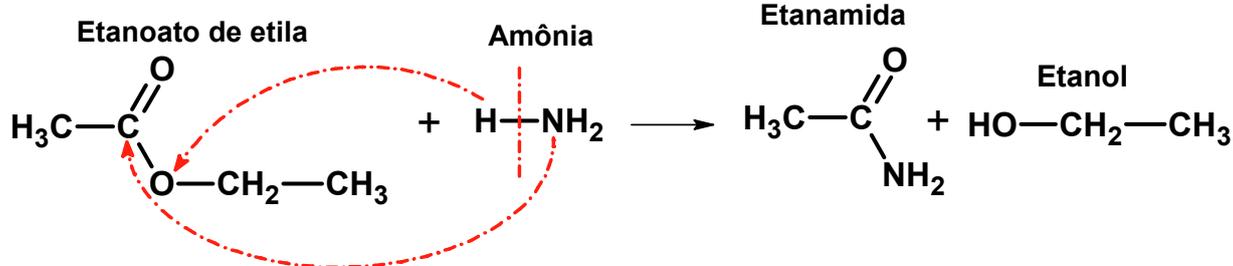
Resolução: Alternativa E

Equacionando as reações descritas no enunciado da questão, vem:

I. Correta.

Etanoato de etila com amônia forma etanamida e etanol.

Esquemáticamente, vem:

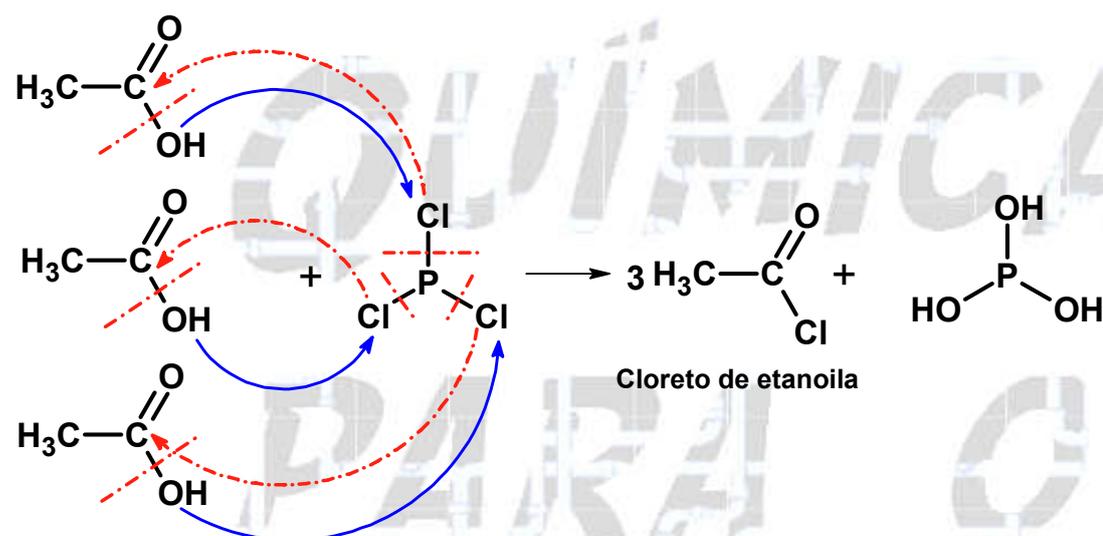


II. Correta.

Ácido etanoico com tricloreto de fósforo, a quente, forma cloreto de etanoila.

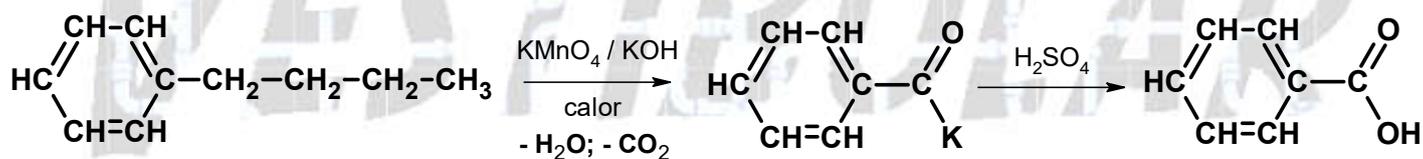
Esquemáticamente, vem:

Ácido etanoico

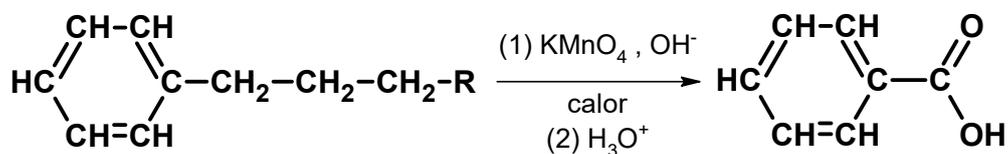


III. Correta.

n-Butilbenzeno com permanganato de potássio, a quente, forma ácido benzóico e dióxido de carbono. Este tipo de oxidação apresenta grande complexidade, uma das possíveis representações esquemáticas é:



Observação teórica: O anel benzênico não é reativo na presença de agentes oxidantes como o $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e o KMnO_4 , contudo estas substâncias numa primeira etapa extraem o hidrogênio do carbono benzílico (carbono ligado diretamente ao anel) e posteriormente a oxidação continua formado o grupo carboxila ($-\text{COOH}$), ou seja, produzindo ácido benzóico. Posteriormente, ocorrem várias etapas nas quais os átomos de carbono remanescentes da cadeia lateral são liberados. Esquemáticamente:



Questão 11. Em relação às funções termodinâmicas de estado de um sistema, assinale a proposição ERRADA.

A () A variação de energia interna é nula na expansão de n mols de um gás ideal a temperatura constante.

B () A variação de energia interna é maior do que zero em um processo endotérmico a volume constante.

C () A variação de entalpia é nula em um processo de várias etapas em que os estados inicial e final são os mesmos.

D () A variação de entropia é maior do que zero em um processo endotérmico a pressão constante.

E () A variação de entropia é nula quando n mols de um gás ideal sofrem expansão livre contra pressão externa nula.

Resolução: Alternativa E

Análise das alternativas:

A. Correta.

Uma transformação isotérmica é aquela que ocorre à temperatura constante. Ela pode ser feita se colocarmos o gás em contato térmico com um segundo sistema de grande capacidade calorífica e à mesma temperatura do gás. Um sistema de grande capacidade térmica é um reservatório térmico, ou seja, sua capacidade calorífica é tão grande que ele pode ceder ou receber calor do gás, sem que seja percebida modificação na sua temperatura.

Admitindo um reservatório térmico de capacidade calorífica infinita, sua temperatura permanece constante.

A energia interna (U) de um sistema formado por gases ideais monoatômicos não é medida diretamente. Porém, a variação de energia interna (ΔU) pode ser determinada apenas pela variação da energia cinética de translação das moléculas.

Supondo:

Energia cinética molecular inicial (E_i):

$$E_i = \frac{3}{2}(n \times R \times T_i)$$

Energia cinética molecular final (E_f):

$$E_f = \frac{3}{2}(n \times R \times T_f)$$

Variação da energia cinética molecular:

$$\Delta U = \Delta E = E_f - E_i$$

$$\Delta U = \Delta E = \frac{3}{2}(n \times R \times T_f) - \frac{3}{2}(n \times R \times T_i)$$

$$\Delta U = \frac{3}{2}(n \times R)(T_f - T_i)$$

$$\Delta T = T_f - T_i = T$$

$$\Delta U = \frac{3}{2}(n \times R) \times (T - T) = \frac{3}{2}(n \times R) \times 0$$

Conclusão : $\Delta U = 0$.

B. Correta.

De acordo com a primeira lei da termodinâmica:

$$Q = \Delta U + W$$

Q: calor fornecido ou recebido pelo sistema ou reação química.

ΔU : energia interna.

W: trabalho.

Como o calor (Q) fornecido ou recebido pelo sistema (ou reação química) pode ser medido pela variação de entalpia ($\Delta H = H_{\text{PRODUTOS}} - H_{\text{REAGENTES}}$), também podemos escrever:

$$Q = \Delta U + W$$

$$Q = H_{\text{Produtos}} - H_{\text{Reagentes}}$$

$$Q = \Delta H$$

Então, a volume constante, vem:

$$W = P \times \underbrace{\Delta V}_{\text{zero}} = 0$$

$$\Delta H = \Delta U + W \text{ ou } \Delta U = \Delta H - W$$

$$\Delta U = \Delta H - 0$$

$$\Delta U = \Delta H$$

$$\Delta H > 0 \Rightarrow \Delta U > 0$$

C. Correta.

Segundo a Lei de Hess, a variação de entalpia é dada por: $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$, ou seja, depende apenas dos estados finais e iniciais do sistema.

$$H_{\text{final}} = H_{\text{inicial}} = x$$

$$\Delta H = x - x = 0.$$

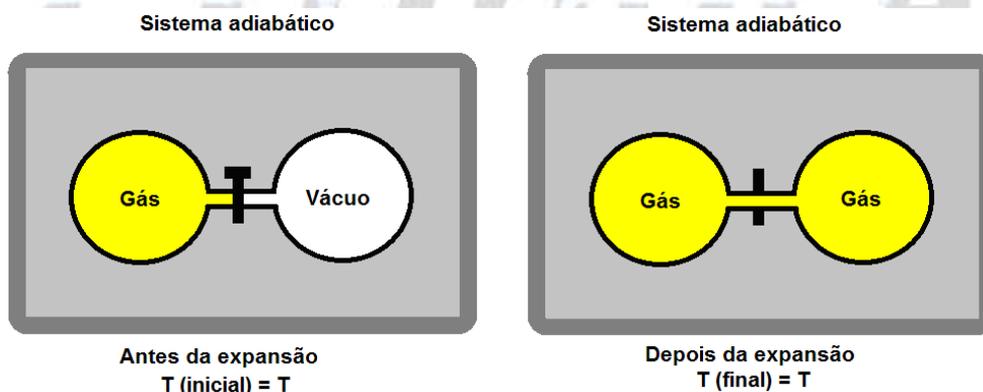
D. Correta.

Processo endotérmico $\Delta H^0_{\text{sistema}} > 0$	⇒	Menos ordem $\Delta S^0_{\text{sistema}} > 0$
---	---	--

E. Incorreta.

Numa expansão livre, não ocorrem trocas de calor, pois o sistema é adiabático, ou seja, $\Delta Q = 0$.

Como não ocorrem colisões entre as moléculas do gás e um êmbolo móvel, que levariam à variação da energia cinética, não há realização de trabalho.



De acordo com a primeira Lei da termodinâmica:

$$Q = 0$$

$$W = 0$$

$$\underbrace{\Delta U}_{\text{Variação da energia interna}} = \underbrace{Q}_{\text{Calor}} + \underbrace{W}_{\text{Trabalho}} \Rightarrow \Delta U = 0 + 0 = 0$$

$$\Delta U = 0$$

$$U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} = 0$$

Então,

$$T_{\text{inicial}} = T_{\text{final}}$$

Contudo não se trata de uma expansão isotérmica.

Considera-se um gás em equilíbrio termodinâmico quando suas variáveis de estado, como pressão, volume e temperatura são definidas e neste caso pode-se aplicar $P \times V = n \times R \times T$. Porém, durante o processo de expansão livre o gás apresenta movimento caótico e imprevisível, ou seja, não possui variáveis de estado uniformes, em outras palavras, a equação $P \times V = n \times R \times T$ não é válida e a entropia aumenta.

Questão 12. A 25 °C, o potencial da pilha descrita abaixo é de 0,56 V. Sendo $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$, assinale a opção que indica aproximadamente o valor do pH da solução.



A () 6,5

B () 5,7

C () 3,7

D () 2,0

E () 1,5

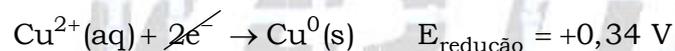
Resolução: Alternativa C

$$E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$$

$$E_{\text{pilha descrita}} = +0,56 \text{ V}$$

Então,

$$+0,34 \text{ V} > 0,00 \text{ V}$$



$$\Delta E = E_{\text{redução}} + E_{\text{oxidação}} = +0,34 \text{ V} + 0,00 \text{ V} = +0,34 \text{ V}$$



$$Q = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{H}_2]}$$

De acordo com o enunciado: $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar}), \text{H}^+(\text{aq}, x \text{ mol.L}^{-1}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1,0 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Cu(s)}$, ou seja, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \text{ mol/L}$ e $\Delta E = +0,56 \text{ V}$; $\Delta E^0 = +0,34 \text{ V}$.

A partir da aplicação destes dados na equação de Nernst, vem:

Número de mols de elétrons transferidos (n) = 2

$$Q = \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}] \times [H_2]}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \times \log Q$$

$$+0,56 \text{ V} = +0,34 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{[H^+]^2}{1 \times 1}$$

$$-7,4576 = \log[H^+]^2 \Rightarrow 7,4576 = 2 \times \log[H^+]$$

$$\log[H^+] = \frac{-7,4576}{2}$$

$$\log[H^+] = -3,7288$$

$$\underbrace{-\log[H^+]}_{\text{pH}} = 3,7288$$

$$\text{pH} \approx 3,7$$

Questão 13. A pressão de vapor da água pura é de 23,8 torr a 25 °C. São dissolvidos 10,0 g de cloreto de sódio em 100,0 g de água pura a 25 °C. Assinale a opção que indica o valor do abaixamento da pressão de vapor da solução, em torr.

A () 22,4

B () 11,2

C () 5,6

D () 2,8

E () 1,4

Resolução: Alternativa E

Lei de Raoult: a pressão máxima de vapor de uma solução diluída (p), de soluto não volátil e não iônico, é igual ao produto da pressão máxima de vapor do solvente puro (p₀) pela fração molar do solvente (X₂). Em caso de solutos iônicos, multiplica-se o resultado pelo fator de Van't Hoff (i).

$$p = p_0 \times X_2$$

$$\Delta p = p_0 - p \text{ (abaixamento da pressão de vapor)}$$

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p_0 - p}{p_0} \text{ (abaixamento relativo da pressão de vapor; em relação a } p_0)$$

$p = p_0 \times X_2 \times i$, substituindo na equação anterior, vem :

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p_0 - p_0 \times X_2 \times i}{p_0}$$

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p_0(1 - X_2 \times i)}{p_0} \Rightarrow \frac{\Delta p}{p_0} = (1 - X_2 \times i)$$

$$X_1 + X_2 = 1$$

$$X_2 = 1 - X_1$$

$$\frac{\Delta p}{p_0} = (1 - (1 - X_1) \times i)$$

$$\frac{\Delta p}{p_0} = X_1 \times i$$

Numa solução muito diluída, o número de mols do solvente (n_2) é muito maior do que o número de mols do soluto (n_1). Então, $n_1 + n_2 \approx n_2$.

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \Rightarrow X_1 = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_2}{M_2}} = \frac{M_2 \times m_1}{M_1 \times m_2}$$

Como $\frac{\Delta p}{p_0} = X_1 \times i$, vem:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{M_2 \times m_1}{M_1 \times m_2} \times i$$

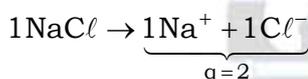
$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{M_2 \times m_1}{M_1 \times m_2} \times i$$

$$\text{NaCl} = 22,99 + 35,45 = 58,44$$

$$\text{H}_2\text{O} = 18,02$$

$$m_1 = 10,0 \text{ g}; m_2 = 100,0 \text{ g}$$

$$p_0 = 23,8 \text{ torr}$$



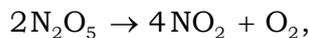
$$i = 1 + \alpha(q - 1)$$

$$\alpha_{\text{NaCl}} = 100 \% = 1 \Rightarrow i = 1 + 1(2 - 1) = 2$$

$$\frac{\Delta p}{23,8} = \frac{18,02 \times 10,0}{58,44 \times 100} \times 2$$

$$\Delta p \approx 1,47 \text{ torr}$$

Questão 14. Considere que a decomposição do N_2O_5 , representada pela equação química global



apresente lei de velocidade de primeira ordem. No instante inicial da reação, a concentração de N_2O_5 é de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e a velocidade de consumo desta espécie é de $0,022 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Assinale a opção que apresenta o valor da constante de velocidade da reação global, em min^{-1} .

A () 0,0022

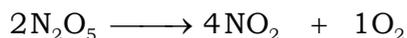
B () 0,011

C () 0,022

D () 0,11

E () 0,22

Resolução: Alternativa D



$$\frac{v_{\text{N}_2\text{O}_5}}{2} \quad \frac{v_{\text{NO}_2}}{4} \quad \frac{v_{\text{O}_2}}{1}$$

$$\frac{v_{\text{N}_2\text{O}_5}}{2} = \frac{v_{\text{NO}_2}}{4} = \frac{v_{\text{O}_2}}{1} = v_{\text{Reação}}$$

$$V_{\text{Consumo de N}_2\text{O}_5} = 0,022 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$V_{\text{Reação}} = \frac{v_{\text{N}_2\text{O}_5}}{2} = \frac{0,022 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{2} = 0,011 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Para uma reação de primeira ordem: $v = k \times [R]^1$, então:

$$v = k \times [\text{N}_2\text{O}_5]^1$$

$$0,011 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = k \times 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

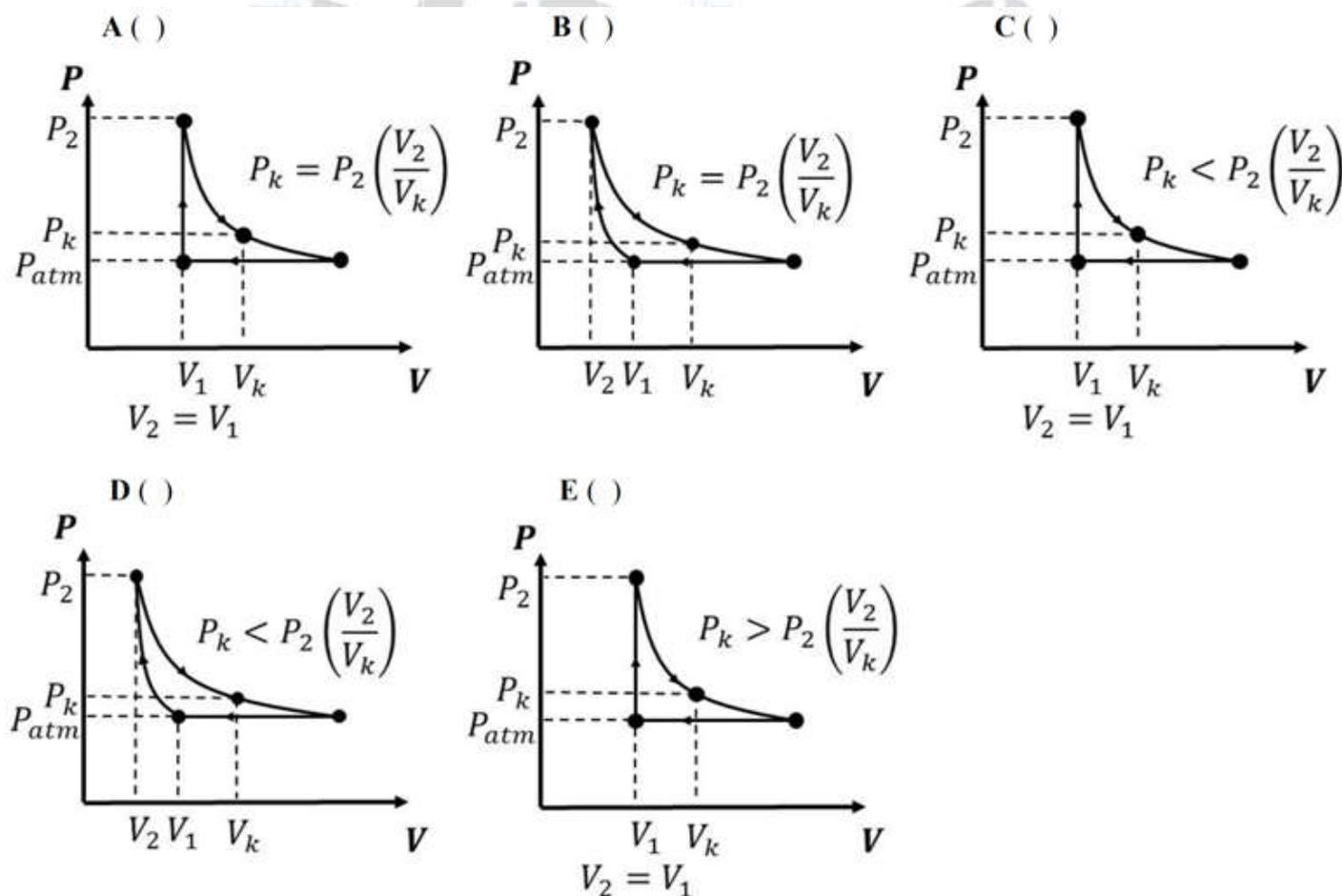
$$k = \frac{0,011 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{0,10 \text{ mol.L}^{-1}} = 0,11 \text{ min}^{-1}$$

$$k = 0,11 \text{ min}^{-1}$$

Questão 15. Um motor pulso-jato é uma máquina térmica que pode ser representada por um ciclo termodinâmico ideal de três etapas:

- I. Aquecimento isocórico (combustão).
- II. Expansão adiabática (liberação de gases).
- III. Compressão isobárica (rejeição de calor a pressão atmosférica).

Considerando que essa máquina térmica opere com gases ideais, indique qual dos diagramas pressão *versus* volume a seguir representa o seu ciclo termodinâmico.

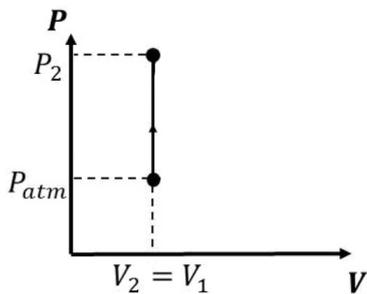


Resolução: Alternativa C

Análise do ciclo termodinâmico ideal de três etapas:

I. Aquecimento isocórico (combustão).

Num aquecimento isocórico (volume constante), a pressão aumenta e o volume permanece constante, ou seja, $V_1 = V_2$, então teríamos o trecho representado abaixo.



II. Expansão adiabática (liberação de gases).

Numa expansão quase-estática adiabática $P \times V^\gamma = \text{constante}$.

Onde,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$$

C_p : capacidade calorífica à pressão constante.

C_v : capacidade calorífica a volume constante.

$$P \times V^\gamma = \text{constante}$$

Como $\gamma > 1$, no plano cartesiano a curva da transformação adiabática é mais inclinada do que as isotermas.

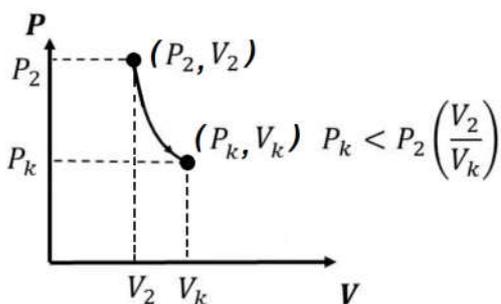
$$P_2 \times V_2^\gamma = P_k \times V_k^\gamma$$

$$\frac{V_2^\gamma}{V_k^\gamma} = \frac{P_k}{P_2}$$

$$\left(\frac{V_2}{V_k}\right)^\gamma = \frac{P_k}{P_2}$$

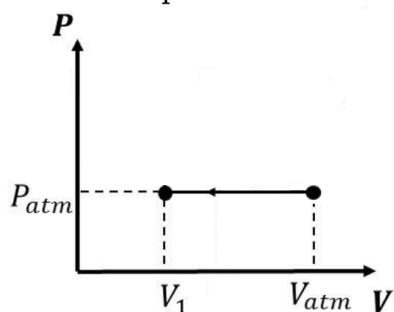
$$\gamma > 1 \Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_k}\right) > \frac{P_k}{P_2} \text{ ou } \frac{P_k}{P_2} < \left(\frac{V_2}{V_k}\right)$$

$$P_k < P_2 \times \left(\frac{V_2}{V_k}\right)$$



III. Compressão isobárica (rejeição de calor a pressão atmosférica).

Numa compressão isobárica a pressão permanece constante.



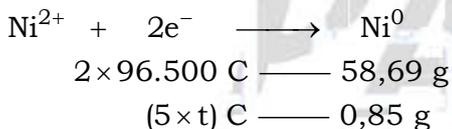
Questão 16. Deseja-se depositar uma camada de 0,85 g de níquel metálico no catodo de uma célula eletrolítica, mediante a passagem de uma corrente elétrica de 5 A através de uma solução aquosa de nitrato de níquel. Assinale a opção que apresenta o tempo necessário para esta deposição, em minutos.

- A () 4,3
- B () 4,7
- C () 5,9
- D () 9,3
- E () 17,0

Resolução: Alternativa D

$$Q = i \times t; \text{Ni} = 58,69.$$

$$Q = (5 \times t) \text{ C}$$



$$t = 559,039 \text{ s}$$

$$t_{\text{min}} = \frac{559,039}{60} = 9,3173 \text{ min} \approx 9,3 \text{ min}$$

Questão 17. Considere as seguintes proposições para espécies químicas no estado gasoso:

- I. A energia de ionização do íon Be^{3+} é maior do que a do íon He^+ .
- II. O momento dipolar elétrico total da molécula de XeF_4 é maior do que o da molécula de XeF_2 .
- III. A energia necessária para quebrar a molécula de F_2 é maior do que a energia necessária para quebrar a molécula de O_2 .
- IV. A energia do orbital 2s do átomo de berílio é igual à energia do orbital 2s do átomo de boro.

Das proposições acima, está(ão) CORRETA(S)

- A () apenas I.
- B () apenas I e IV.
- C () apenas II.
- D () apenas II e III.
- E () apenas IV.

Resolução: Alternativa A

Análise das proposições:

I. Correta.

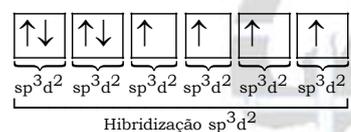
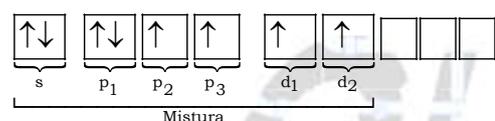
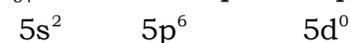
A energia de ionização do íon Be^{3+} é maior do que a do íon He^+ , pois a carga nuclear do berílio (4 prótons) é maior do que a carga nuclear do hélio (2 prótons), ou seja, o único elétron é atraído com maior intensidade no berílio do que no hélio.

II. Incorreta.

O momento dipolar elétrico total da molécula de XeF_4 é igual ao da molécula de XeF_2 .

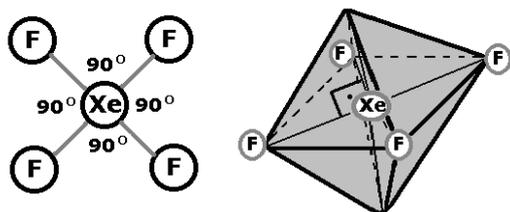
XeF_4

Xe (8 elétrons na camada de valência):



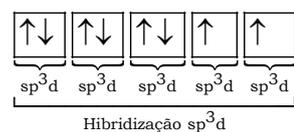
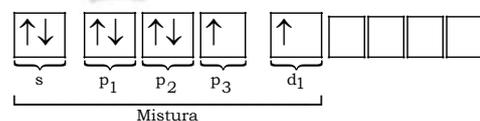
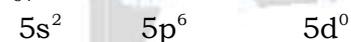
Geometria das “nuvens eletrônicas”: bipirâmide de base quadrada.

Geometria molecular: quadrada $\left(\vec{R} = \vec{0}\right)$.



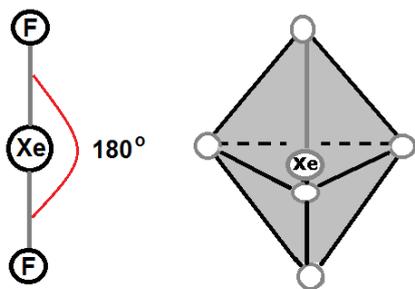
XeF_2

Xe (8 elétrons na camada de valência):



Geometria das “nuvens eletrônicas”: bipirâmide de base triangular.

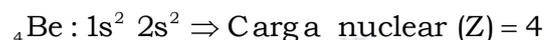
Geometria molecular: linear $\left(\vec{R} = \vec{0}\right)$.



III. Incorreta.

A energia necessária para quebrar a molécula de F_2 é menor do que a energia necessária para quebrar a molécula de O_2 , pois na molécula de F_2 rompe-se uma ligação simples (sigma), já na molécula de O_2 rompe-se uma ligação dupla (uma sigma e uma pi).

IV. Incorreta.



A energia do orbital 2s do átomo de berílio não é igual à energia do orbital 2s do átomo de boro, pois a energia aumenta conforme a carga nuclear aumenta.

Observação teórica: no modelo de Böhrr existe a seguinte relação entre Z (carga nuclear) e n (nível de energia):

$$R = a_0 \times \frac{n^2}{Z}$$

$$E = -R \times \frac{Z^2}{n^2}, \text{ onde } a_0 \text{ e } R \text{ são constantes, aplicáveis a qualquer átomo tipo-hidrogênio.}$$

Esta relação pode ser utilizada como uma analogia simplificada para o entendimento da variação de energia dos orbitais s no berílio e no boro.

O número quântico principal pode tomar os valores inteiros **1, 2, 3, 4, ..., n**.

Se variarmos também o valor de Z , o tamanho da órbita também será afetado, por exemplo, o átomo tipo-hidrogênio do íon Hélio He^+ , com número atômico igual a 2, terá sempre metade do tamanho do átomo de hidrogênio correspondente.

Questão 18. Considere as proposições a seguir:

- I.** A reação do ácido butanóico com a metilamina forma N-metil-butanamida.
- II.** A reação do ácido propanóico com 1-propanol forma propanoato de propila.
- III.** 3-etil-2,2-dimetil-pentano é um isômero estrutural do 2,2,3,4-tetrametil-pentano.
- IV.** O 2-propanol é um composto quiral.

Das proposições acima estão CORRETAS

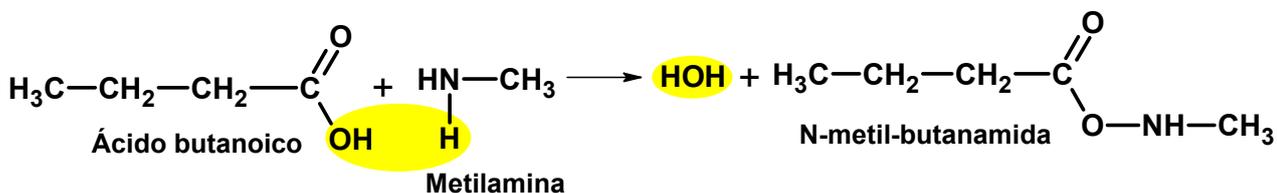
- A** () apenas I e II.
- B** () apenas I, II e III.
- C** () apenas II e III.
- D** () apenas II, III e IV.
- E** () apenas III e IV.

Resolução: Alternativa B

Análise das proposições:

I. Correta.

A reação do ácido butanoico com a metilamina forma N-metil-butanamida.



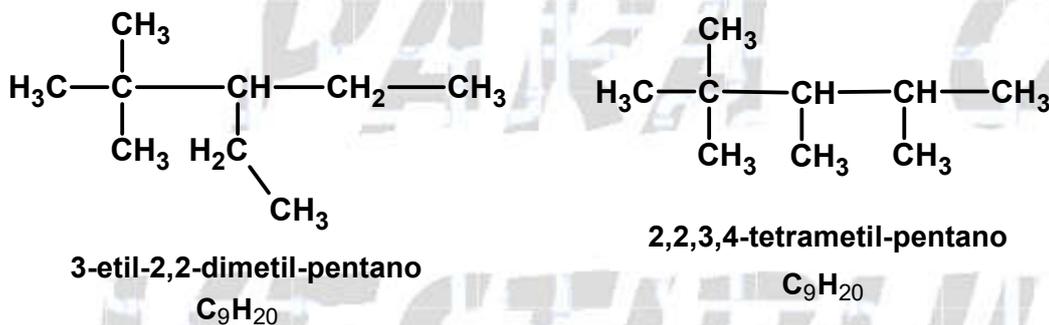
II. Correta.

A reação do ácido propanoico com 1-propanol forma propanoato de propila.



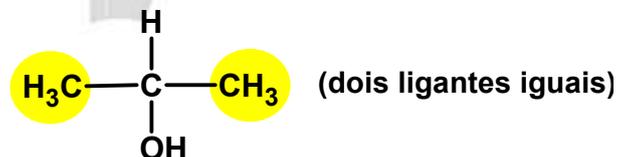
III. Correta.

3-etil-2,2-dimetil-pentano é um isômero estrutural do 2,2,3,4-tetrametil-pentano (isômeros estruturais ou constitucionais apresentam diferentes fórmulas estruturais planas).



IV. Incorreta.

O 2-propanol não é um composto quiral, pois não apresenta carbono assimétrico ou quiral.



Questão 19. Assinale a opção que indica a técnica de química analítica empregada em etilômetros (bafômetros) que utilizam dicromato de potássio.

- A** () Calorimetria.
B () Densimetria.
C () Fotometria.
D () Gravimetria.
E () Volumetria.

Resolução: Alternativa C

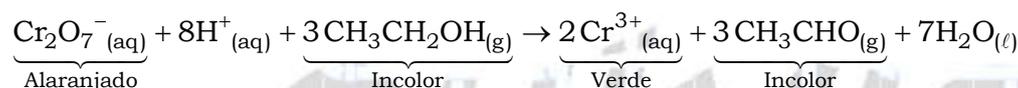
A técnica de química analítica empregada em etilômetros (bafômetros) que utilizam dicromato de potássio é a fotometria na qual são feitas medições de energia radiante transmitida, absorvida, dispersa ou refletida em condições controladas, ou seja, observa-se a mudança de cor no sistema.

Observação teórica: alguns bafômetros são descartáveis e contêm uma mistura sólida de solução aquosa de dicromato de potássio e sílica umedecida em ácido sulfúrico.

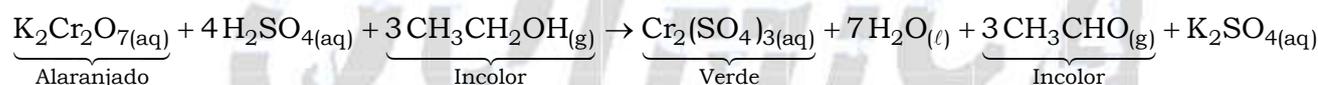
Ao ser soprado, o álcool presente no “bafo” é oxidado a aldeído e ocorre a redução do dicromato a cromo III ou cromo II.

No início a coloração é amarela alaranjada devido à presença do dicromato e ao final se torna verde-azulada, pois o cromo III torna o meio verde e o cromo II azul.

Possíveis reações envolvidas:



ou



Questão 20. São feitas as seguintes proposições a respeito dos hidrocarbonetos cuja fórmula molecular é C_5H_{10} :

I. Existem apenas seis isômeros do C_5H_{10} .

II. Pelo menos um dos isômeros do C_5H_{10} é quiral.

III. Em condições ambiente e na ausência de luz todos os isômeros do C_5H_{10} são capazes de descolorir água de bromo.

Das proposições acima é (são) CORRETA(S)

A () apenas I.

B () apenas II.

C () apenas III.

D () apenas I e III.

E () apenas II e III.

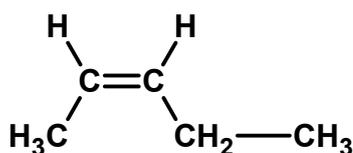
Resolução: Alternativa B

Análise das proposições:

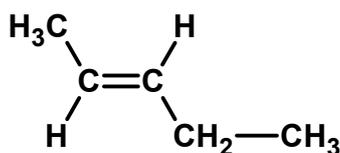
I. Incorreta.

Existem isômeros planos e espaciais do C_5H_{10} .

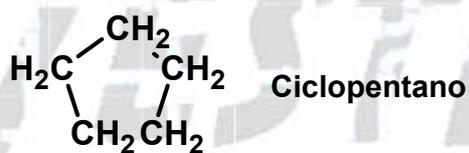
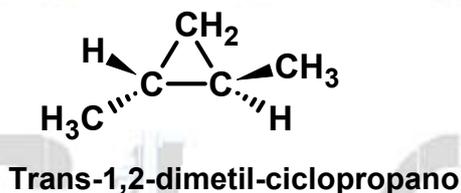
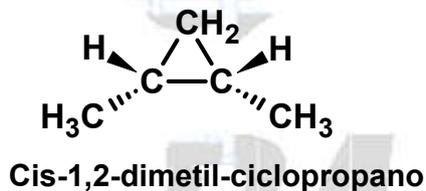
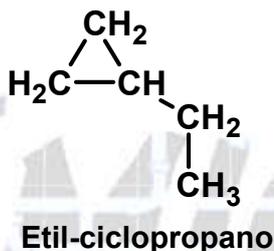
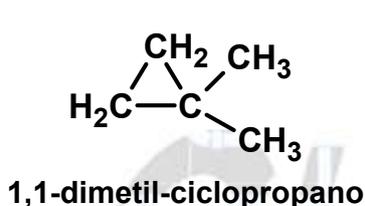
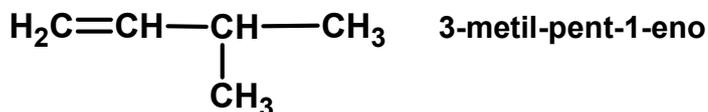
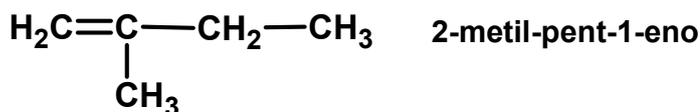
Fórmulas moleculares C_5H_{10} :



Cis-2-pent-2-eno



Trans-2-pent-2-eno



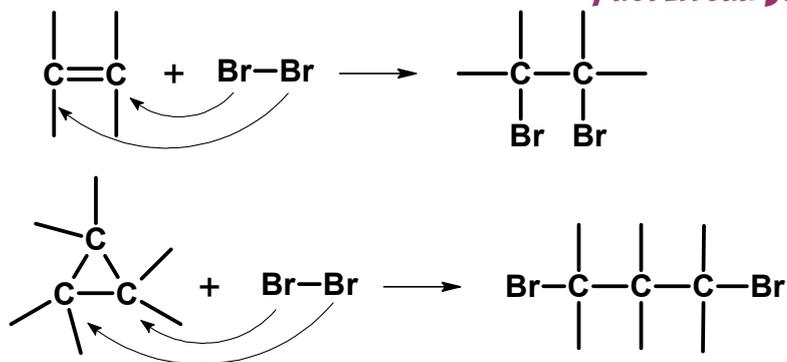
II. Correta.

Pelo menos um dos isômeros do C_5H_{10} é quiral.



III. Incorreta.

Em condições ambientes e na ausência de luz apenas os isômeros do C_5H_{10} insaturados e de cadeia fechada com três átomos de carbono são capazes de descolorir água de bromo, pois nestes casos ocorrem reações de adição.



Observação teórica: obtenção de água de bromo.

A sequência reacional, dada a seguir, sofre alteração de incolor à laranja, evidenciando de que ocorreu a formação do bromo, Br_2 .

A reação do ácido clorídrico (HCl) com o hipoclorito de sódio (NaClO) produz cloro (Cl_2):



O íon brometo do brometo (Br^-) de potássio (KBr) será oxidado pelo cloro (Cl_2) formando bromo (Br_2): $\text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2\text{Br}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{Br}_{2(\text{aq})}$.

A reação global que pode representar o processo é:



AS QUESTÕES DISSERTATIVAS, NUMERADAS DE 21 A 30, DEVEM SER RESPONDIDAS NO CADERNO DE SOLUÇÕES.

AS QUESTÕES NUMÉRICAS DEVEM SER DESENVOLVIDAS SEQUENCIALMENTE ATÉ O FINAL.

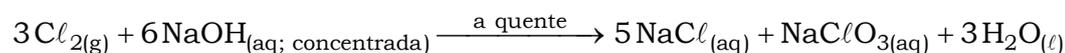
Questão 21. Gás cloro é borbulhado em uma solução aquosa concentrada de NaOH a quente, obtendo-se dois ânions X e Y.

a) Quais são estas espécies X e Y?

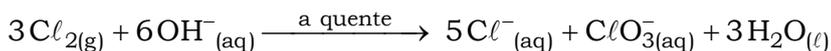
b) Com a adição de solução aquosa de nitrato de prata poder-se-ia identificar estes ânions? Justifique sua resposta utilizando equações químicas e descrevendo as características do(s) produto(s) formado(s).

Resolução:

a) Em reações de gás cloro com soluções alcalinas a quente pode-se obter cloratos e cloratos:

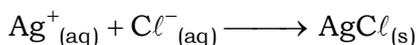
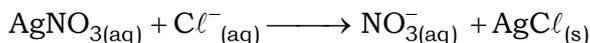


ou



X e Y: ClO_3^- (ânion clorato); Cl^- (ânion cloreto).

b) Com a adição de solução aquosa de nitrato de prata poder-se-ia identificar estes ânions, pois o ânion cloreto reage com o cátion prata formando um precipitado, o cloreto de prata ($\text{AgCl}_{(s)}$).



Observação: $\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)}$ $K_{PS} = 1,0 \times 10^{-10}$.

O clorato de prata (AgClO_3) é solúvel em água e etanol, por isso não formaria precipitado.

Questão 22. Ambos os íons sulfeto e sulfito reagem, em meio ácido, com o íon bromato, provocando o aparecimento de uma coloração no meio reacional.

a) Escreva as equações químicas balanceadas que representam as reações que provocam o aparecimento de coloração no meio reacional.

b) Escreva a equação química balanceada que representa a reação envolvendo o sulfito quando há excesso do agente redutor. Nestas condições, explique o que ocorre com a coloração do meio reacional.

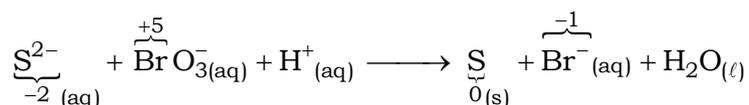
Resolução:

a) A partir das informações presentes no texto podemos deduzir quais substâncias formadas a partir dos ânions citados (S^{2-} , SO_3^{2-} e BrO_3^-) alteram a coloração do meio reacional, ou seja, o enxofre sólido (amarelo) e o bromo líquido (vermelho-alaranjado). Então, “montamos” as equações químicas, lembrando que:

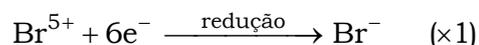
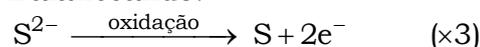
1º.) para fazer a referência ao meio ácido devemos acrescentar aos reagentes o cátion hidrogênio (H^+);

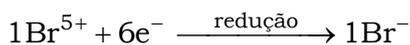
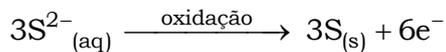
2º.) para balancear o oxigênio presente no ânion oxigenado (BrO_3^-), acrescentamos água do lado dos produtos (deficitário de átomo de oxigênio).

Na reação do sulfeto com bromato predomina a formação um único produto colorido, o enxofre sólido (amarelo), ou seja, não ocorrerá a formação de bromo (Br_2) que deixa a solução laranja-avermelhada, porém a formação de brometo:



Balanceando:

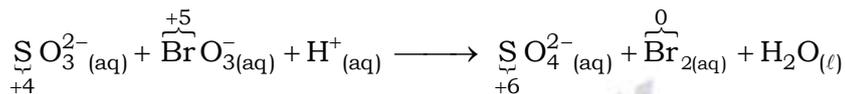




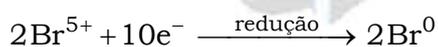
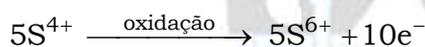
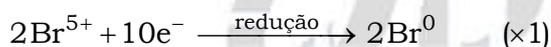
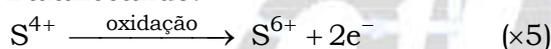
Então,



Na reação do sulfito com bromato ocorrerá a formação de sulfato ($\text{S}_{\text{+4}}\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_{\text{+6}}\text{O}_4^{2-}$; oxidação) e de bromo ($\text{Br}_{\text{+5}}\text{O}_3^{-} \rightarrow \text{Br}_2^0$; redução) que deixará a solução laranja-avermelhada:



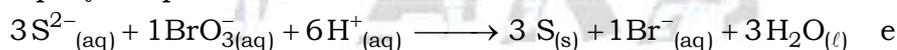
Balaceando:



Então,



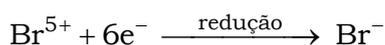
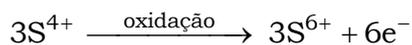
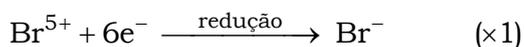
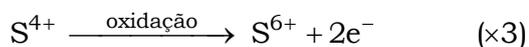
Equações químicas balanceadas:



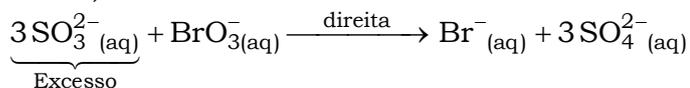
b) Equação química balanceada que representa a reação envolvendo o sulfito quando há excesso do agente redutor, ou seja, do sulfito (SO_3^{2-}) cujo átomo de enxofre sofre oxidação e neste caso não há citação no enunciado de que o meio seja ácido:



Balaceando:



Então,



Conclusão: a coloração do meio reacional permanecerá incolor.

Questão 23. A reação do benzeno com cloreto de metila, catalisada por cloreto de alumínio, forma um produto orgânico X.

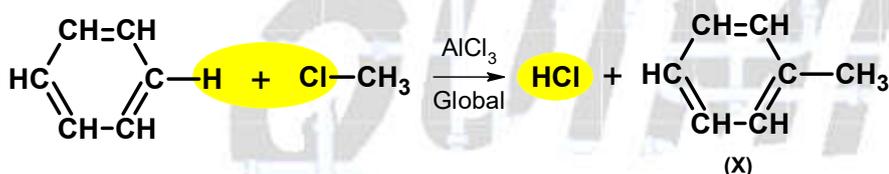
a) Escreva, utilizando fórmulas estruturais, a equação química que representa a síntese de TNT (trinitrotolueno) a partir do produto X, incluindo as condições experimentais de síntese.

b) Escreva o nome sistemático, segundo a IUPAC, do isômero mais estável do TNT.

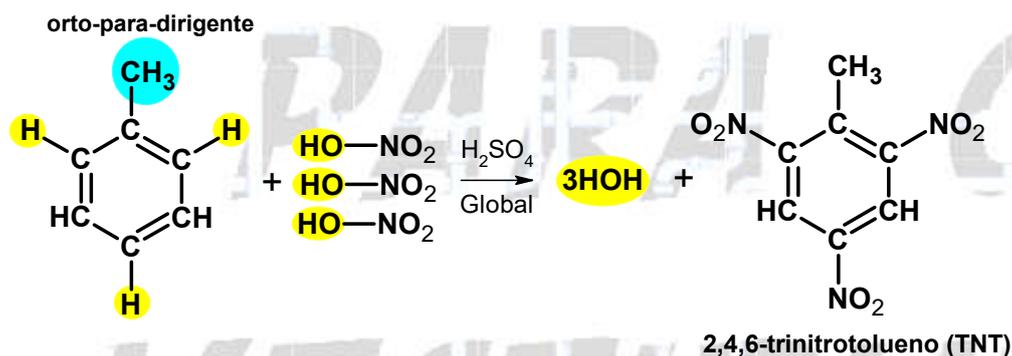
c) Sabendo que a sensibilidade à fricção e ao impacto do TNT está relacionada à presença de diferentes distâncias intermoleculares no sólido, em que condições a sensibilidade do TNT é minimizada?

Resolução:

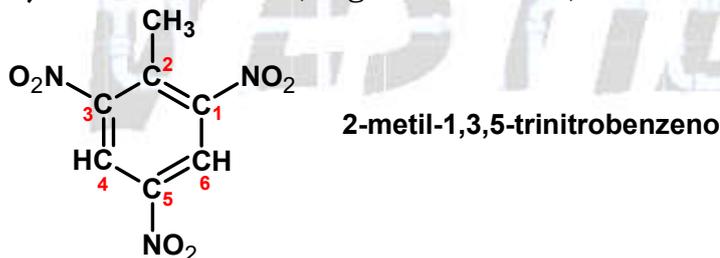
a) A reação do benzeno com cloreto de metila, catalisada por cloreto de alumínio, forma tolueno benzila ou metil-benzeno (síntese de Friedel-Crafts):



Síntese do TNT a partir do tolueno:



b) Nome sistemático, segundo a IUPAC, do isômero mais estável do TNT:



c) Um “peso” padrão deve cair em cima de uma amostra do explosivo para provocar a sua detonação. A sensibilidade do explosivo ao impacto é determinada pela altura da qual o peso deve ser liberado.

Na forma refinada o TNT é muito estável necessitando da adição de nitrato de amônio para ser explodido. As impurezas devem ser retiradas do retículo cristalino, pois assim, as distâncias intermoleculares no retículo cristalino serão menores e o isômero será mais resistente à fricção e ao impacto.

Questão 24. Após inalar ar na superfície, uma pessoa mergulha até uma profundidade de 200 m, em apneia, sem exalar. Desconsiderando as trocas gasosas que ocorrem nos alvéolos pulmonares, calcule a pressão parcial do nitrogênio e do oxigênio do ar contido no pulmão do mergulhador.

Resolução:

A proposta da questão é hipotética, por isso desconsidera fatores biológicos. Sendo assim, a partir dos dados fornecidos, e supondo que o ar aspirado seja composto por, aproximadamente, x % de oxigênio e y % de nitrogênio, podemos fazer os cálculos solicitados.

Na superfície:

$$P_{\text{superfície}} = 1 \text{ atm} = 10 \text{ mH}_2\text{O}$$

$$P_{\text{embaixo da água}} = 200 \text{ mH}_2\text{O} = 20 \times P_{\text{superfície}} = 20 \times 1 = 20 \text{ atm}$$

$$P_{\text{total}} = P_{\text{superfície}} + P_{\text{embaixo da água}} = 1 + 20 = 21 \text{ atm}$$

$$21 \text{ atm} \text{ ————— } 100 \%$$

$$p_{\text{O}_2} \text{ ————— } x \%$$

$$p_{\text{O}_2} = 0,21x \text{ atm}$$

$$21 \text{ atm} \text{ ————— } 100 \%$$

$$p_{\text{N}_2} \text{ ————— } y \%$$

$$p_{\text{O}_2} = 0,21y \text{ atm}$$

Para x = 20 % de oxigênio e y = 20 % de nitrogênio, vem:

$$P_{\text{superfície}} = 1 \text{ atm} = 10 \text{ mH}_2\text{O}$$

$$P_{\text{embaixo da água}} = 200 \text{ mH}_2\text{O} = 20 \times P_{\text{superfície}} = 20 \times 1 = 20 \text{ atm}$$

$$P_{\text{total}} = P_{\text{superfície}} + P_{\text{embaixo da água}} = 1 + 20 = 21 \text{ atm}$$

$$21 \text{ atm} \text{ ————— } 100 \%$$

$$p_{\text{O}_2} \text{ ————— } 20 \%$$

$$p_{\text{O}_2} = 4,2 \text{ atm}$$

$$21 \text{ atm} \text{ ————— } 100 \%$$

$$p_{\text{N}_2} \text{ ————— } 80 \%$$

$$p_{\text{O}_2} = 16,8 \text{ atm}$$

Questão 25. Com base no fato de que o esmalte dentário é sujeito à desmineralização, explique

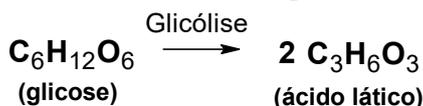
a) como se forma o ácido láctico na saliva humana.

b) como o ácido láctico provoca a desmineralização.

c) como a uréia contida na saliva ajuda a proteger contra a desmineralização do esmalte dentário causada pelo ácido láctico.

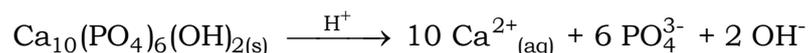
Resolução:

a) Microorganismos acidogênicos presentes na placa dental decompõem os açúcares resultando em ácido lático. Esquemáticamente, um exemplo:

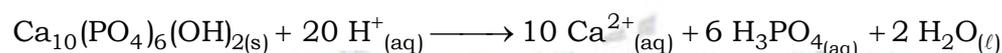


b) O ácido lático libera cátions H^+ .

O esmalte dos dentes é composto principalmente por hidroxiapatita. Soluções ácidas provocam a dissolução ou demineralização do esmalte:

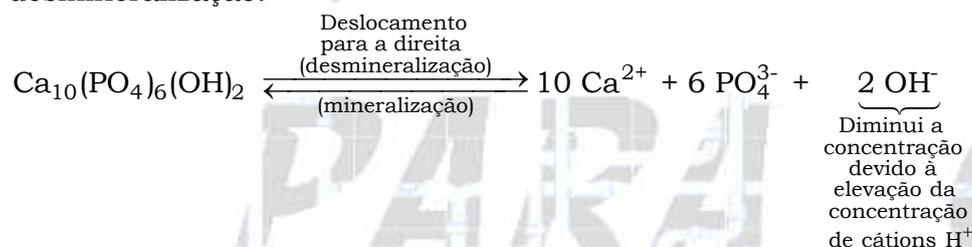


ou

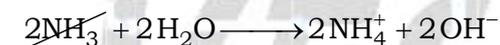
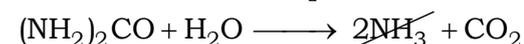


Outra possível resposta levando em consideração um equilíbrio químico muito difícil de ser estabelecido na boca:

O ácido lático libera cátions H^+ no meio que consomem ânions OH^- e o equilíbrio a seguir, que representa a hidroxiapatita presente no esmalte dentário, é deslocado no sentido da desmineralização.



c) A uréia contida na saliva ajuda a proteger contra a desmineralização do esmalte dentário, pois deixa o meio básico, preservando a mineralização do esmalte dentário.



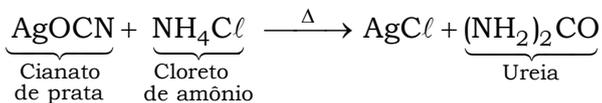
Questão 26. Descreva a síntese da uréia, desenvolvida por Wöhler em 1828, a partir do cianeto de prata, oxigênio molecular e cloreto de amônio.

Resolução:

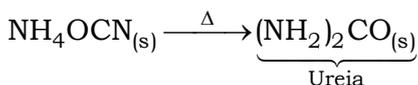
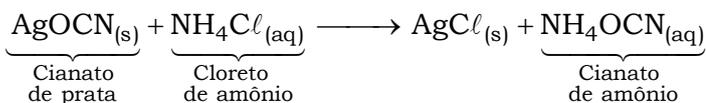
O cianeto de prata (AgCN) é aquecido na presença de oxigênio atmosférico produzindo cianato de prata (AgOCN):



Wöhler, então, aqueceu uma mistura de cianato de prata com cloreto de amônio e produziu ureia:



Outra possibilidade:

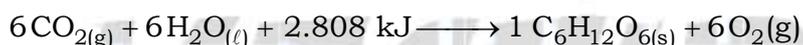


Questão 27. Considere que a radiação de comprimento de onda igual a 427 nm seja usada no processo de fotossíntese para a produção de glicose. Suponha que esta radiação seja a única fonte de energia para este processo. Considere também que o valor da variação de entalpia padrão da reação de produção de glicose, a 25 °C, seja igual a +2808 kJ.mol⁻¹.

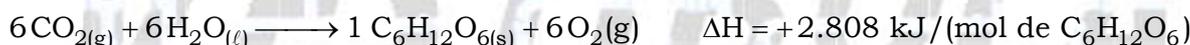
- a) Escreva a equação que representa a reação química de produção de um mol de glicose pelo processo de fotossíntese.
- b) Calcule a variação de entalpia envolvida na produção de uma molécula de glicose, via fotossíntese, a 25 °C.
- c) Calcule a energia de um fóton de radiação com comprimento de onda de 427 nm.
- d) Quantos destes fótons (427 nm), no mínimo, são necessários para produzir uma molécula de glicose?

Resolução:

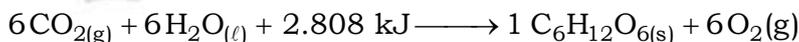
a) Equação que representa a reação química de produção de um mol de glicose pelo processo de fotossíntese:



ou



b) Cálculo da variação de entalpia envolvida em uma molécula de glicose:



$$2.808 \text{ kJ} \longrightarrow 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas de glicose}$$

$$E \longrightarrow 1,0 \text{ molécula de glicose}$$

$$E = 466,44518 \times 10^{-23} \text{ kJ}$$

$$E \approx 4,66 \times 10^{-21} \text{ kJ} \quad \text{ou} \quad E \approx 4,66 \times 10^{-18} \text{ J}$$

c) Cálculo da energia de um fóton de radiação de comprimento de onda 427 nm:

$$v_{\text{fóton}} = 3,0 \times 10^8 \text{ m/s} \quad (\text{cabeçalho da prova})$$

$$h \text{ (constante de Planck)} = 6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{cabeçalho da prova})$$

$$\lambda = 427 \text{ nm} = 427 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\left. \begin{aligned} E &= h \times f \\ v &= \lambda \times f \Rightarrow f = \frac{v}{\lambda} \end{aligned} \right\} E_{\text{fóton}} = h \times \frac{v}{\lambda}$$

$$E_{\text{fóton}} = 6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \times \frac{3,0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{427 \times 10^{-9} \text{ m}}$$

$$E_{\text{fóton}} = 0,0465526 \times 10^{-34} \times 10^8 \times 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} = 4,65526 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{\text{fóton}} \approx 4,66 \times 10^{-19} \text{ J}$$

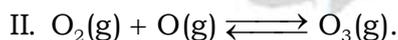
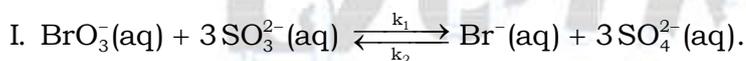
d) Cálculo da quantidade de fótons necessária para produzir uma molécula de glicose:

$$1 \text{ molécula de glicose} \xrightarrow{4,66 \times 10^{-18} \text{ J}} n_{\text{fótons}}$$

$$4,66 \times 10^{-19} \text{ J} \xrightarrow{\quad\quad\quad} 1 \text{ fóton}$$

$$n_{\text{fótons}} = 10 \text{ fótons}$$

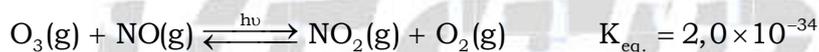
Questão 28. Considere as reações químicas reversíveis **I** e **II**:



A respeito de **I** e **II** responda às solicitações dos itens **a** e **b**, respectivamente:

a) Sabendo que a reação I ocorre em meio ácido e que a sua reação direta é sujeita à lei de velocidade dada por $v = k_1[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]$, expresse a lei de velocidade para a reação reversa.

b) Calcule a constante de equilíbrio da reação II dadas as seguintes reações e suas respectivas constantes de equilíbrio:

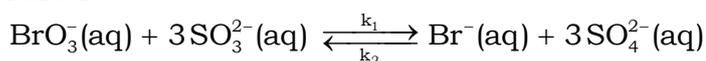


Resolução:

a) A reação I ocorre em meio ácido e sua reação direta é sujeita à lei de velocidade dada por:

$$v_{\text{Direta}} = k_1[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+].$$

Para I:



$$v_1 = k_1[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]^3$$

$$v_2 = k_2[\text{Br}^-][\text{SO}_4^{2-}]^3$$

No equilíbrio $v_1 = v_2$.

$$k_1[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]^3 = k_2[\text{Br}^-][\text{SO}_4^{2-}]^3$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{Br}^-][\text{SO}_4^{2-}]^3}{[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]^3} \quad (\text{a})$$

$$v_{\text{Reversa}} = v_{\text{Direta}} = k_1[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]$$

$$v_{\text{Reversa}} = k_1[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]$$

$$k_1 = \frac{v_{\text{Reversa}}}{[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]} \quad (\text{b})$$

Substituindo (b) em (a), vem:

$$\left(\frac{v_{\text{Reversa}}}{[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]} \right) = \frac{[\text{Br}^-][\text{SO}_4^{2-}]^3}{[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]^3}$$

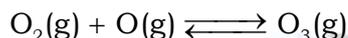
$$\frac{v_{\text{Reversa}}}{k_2[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{[\text{Br}^-][\text{SO}_4^{2-}]^3}{[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]^3}$$

$$v_{\text{Reversa}} = k_2[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+] \times \frac{[\text{Br}^-][\text{SO}_4^{2-}]^3}{[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]^3}$$

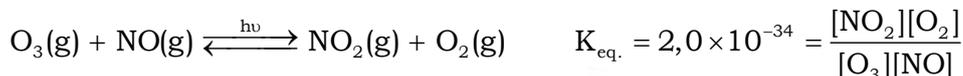
$$v_{\text{Reversa}} = k_2 \cancel{[\text{BrO}_3^-]} \cancel{[\text{SO}_3^{2-}]} [\text{H}^+] \times \frac{[\text{Br}^-][\text{SO}_4^{2-}]^3}{\cancel{[\text{BrO}_3^-]} \cancel{[\text{SO}_3^{2-}]} [\text{SO}_3^{2-}]^2}$$

$$v_{\text{Reversa}} = k_2 \times \frac{[\text{H}^+][\text{Br}^-][\text{SO}_4^{2-}]^3}{[\text{SO}_3^{2-}]^2} \quad (\text{Lei da velocidade para a reação reversa})$$

b) Cálculo da constante de equilíbrio da reação II:



$$K_{\text{II}} = \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2][\text{O}]}$$



$$4,0 \times 10^{-49} = \frac{[\text{NO}][\text{O}]}{[\text{NO}_2]} \Rightarrow \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{[\text{O}]}{4,0 \times 10^{-49}} \quad (1)$$

$$2,0 \times 10^{-34} = \frac{[\text{NO}_2][\text{O}_2]}{[\text{O}_3][\text{NO}]} \Rightarrow 2,0 \times 10^{-34} = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} \times \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_3]} \quad (2)$$

Substituindo (1) em (2), vem:

$$2,0 \times 10^{-34} = \frac{[\text{O}]}{4,0 \times 10^{-49}} \times \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_3]}$$

$$K_{\text{II}} = \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2][\text{O}]} = \frac{1}{4,0 \times 10^{-49} \times 2,0 \times 10^{-34}}$$

$$K_{\text{II}} = 0,125 \times 10^{83} = 1,25 \times 10^{82}$$

Questão 29. Sobre um motor pulso jato como o apresentado na **Questão 15**, considere verdadeiras as seguintes afirmações:

I. A temperatura de fusão do material que compõe a câmara de combustão é 1500 K, e acima de 1200 K o material do motor começa a sofrer desgaste considerável pelos gases de combustão;

II. O material do motor resiste a pressões de até 30 atm;

III. O motor opera, em cada ciclo termodinâmico, com 0,2 mol de uma mistura de gases com comportamento ideal, iniciando o ciclo em pressão atmosférica e a temperatura de 300 K.

a) A partir destas informações e considerando que se deseja obter, de forma segura, o máximo de trabalho por ciclo, quais devem ser a pressão e a temperatura no ponto de intersecção entre os processos I e II do ciclo termodinâmico (vide **Questão 15**)?

b) Na mistura de gases que opera em cada ciclo há uma fração de combustível, o qual tem a reação de combustão dada por:



em que Q_v é o calor liberado a volume constante, por grama de metano. Considerando a capacidade calorífica molar a volume constante da mistura de gases igual a $25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, qual é a massa de metano utilizada pelo ciclo projetado no item anterior?

Resolução:

a) De acordo com o enunciado da questão 15:

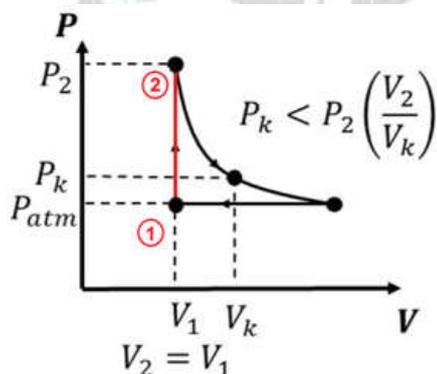
Um motor pulso-jato é uma máquina térmica que pode ser representada por um ciclo termodinâmico ideal de três etapas:

I. Aquecimento isocórico (combustão).

II. Expansão adiabática (liberação de gases).

III. Compressão isobárica (rejeição de calor a pressão atmosférica).

No diagrama fornecido na alternativa C da questão 15 (resposta do teste), do ponto (1) ao (2) a transformação é isocórica (volume constante; $V_1 = V_2$). Neste caso a temperatura máxima é de 1.200 K, pois acima deste valor o material do motor começa a sofrer desgaste:



$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$$

$$T_1 = 300 \text{ K}$$

$$T_2 = 1.200 \text{ K (temperatura suportável pelo material)}$$

$$\frac{P_{\text{atm}}}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\frac{1 \text{ atm}}{300 \text{ K}} = \frac{P_2}{1.200 \text{ K}}$$

$$P_2 = 4 \text{ atm}$$

b) Numa transformação isocórica (a volume constante), como não há alteração de volume, o trabalho realizado é nulo. A quantidade de calor (Q) necessária para variar a temperatura (ΔT) de um sistema de massa m é dada por: $Q = m \times c \times \Delta T$, onde c é o calor específico a volume constante.

Como $n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n \times M$, vem:

$$\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}} = 1.200 - 300 = 900 \text{ K}$$

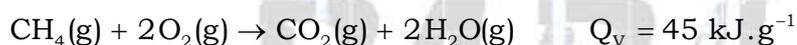
$$n = 0,2 \text{ mol}$$

$$C_V = 25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q = n \times \underbrace{M \times c_V}_{\substack{\text{Calor} \\ \text{molar} \\ \text{a volume} \\ \text{constante} \\ (C_V)}} \times \Delta T \Rightarrow Q = n \times C_V \times \Delta T$$

$$Q = 0,2 \text{ mol} \times 25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 900 \text{ K}$$

$$Q = 4.500 \text{ J} = 4,5 \text{ kJ}$$



$$1 \text{ g} \text{ ————— } 45 \text{ kJ}$$

$$m_{\text{CH}_4} \text{ ————— } 4,5 \text{ kJ}$$

$$m_{\text{CH}_4} = 0,1 \text{ g}$$

Questão 30. Considere as substâncias o-diclorobenzeno e p-diclorobenzeno.

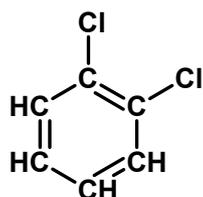
a) Escreva as fórmulas estruturais de ambas as substâncias.

b) Para ambas as substâncias, forneça um nome sistemático diferente daquele informado no enunciado.

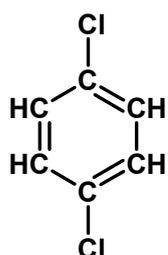
c) Qual das duas substâncias tem maior ponto de ebulição? Justifique sua resposta.

Resolução:

a) Fórmulas estruturais:



o-diclorobenzeno



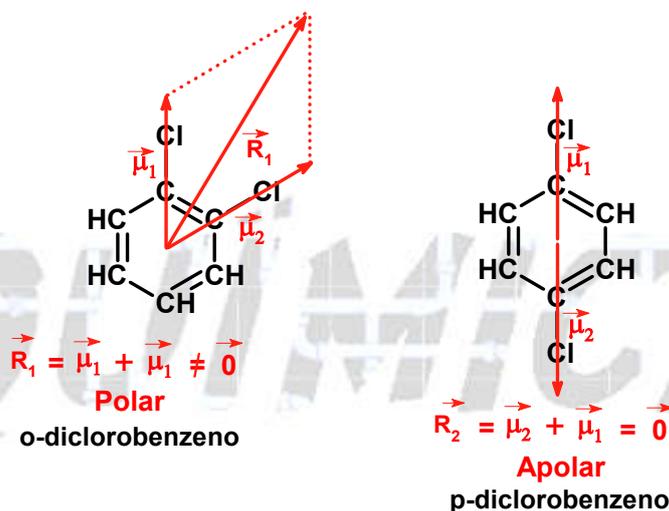
p-diclorobenzeno

b) Nomes sistemáticos:

o-diclorobenzeno: 1,2-diclorobenzeno.

p-diclorobenzeno: 1,4-diclorobenzeno

c) Quanto maior a força intermolecular, maior a temperatura ou ponto de ebulição. No caso destes compostos, quanto maior o vetor momento dipolo elétrico resultante, maior a força intermolecular e maior o ponto de ebulição, então:



Conclusão: o o-diclorobenzeno tem o maior ponto de ebulição, pois possui o maior vetor momento dipolo elétrico resultante.