

QUÍMICA

CONSTANTES

- Constante de Avogadro = $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de Faraday (F) = $9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Volume molar de gás ideal = 22,4 L (CNTP)
- Carga elementar = $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Constante dos gases (R) = $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 62,4 \text{ mmHg L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Constante gravitacional (g) = $9,81 \text{ m s}^{-2}$

DEFINIÇÕES

- Pressão de 1 atm = 760 mmHg = $101\,325 \text{ N m}^{-2} = 760 \text{ Torr}$
- 1 J = 1 N m = 1 kg m² s⁻²
- Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0 °C e 760 mmHg
- Condições ambientes: 25 °C e 1 atm
- Condições-padrão: 25 °C e 1 atm;
- 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.
- [A] = concentração da espécie química A em mol L⁻¹

MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g · mol ⁻¹)
H	1	1,01
Li	3	6,94
C	6	12,01
N	7	14,01
O	8	16,00
F	9	19,00
Na	11	22,99
Mg	12	24,30
Al	13	26,98
Si	14	28,08
P	15	30,97
S	16	32,07
Cl	17	35,45
K	19	39,10
Ca	20	40,08
Mn	25	54,94
As	33	74,92
Br	35	79,90
Ag	47	107,90
I	53	126,90
Pt	78	195,08
Hg	80	200,59

QUESTÃO 01

- Uma amostra de $2 \times 10^{-2} \text{ g}$ de um determinado composto orgânico é dissolvida em 300 mL de água a 25°C, resultando numa solução de pressão osmótica 0,027atm. Pode-se afirmar, então, que o composto orgânico é o (a)
- ácido etanóico (ácido acético)
 - 1,2-etanodiol (etileno glicol)
 - etanol (álcool etílico)
 - metanodiamida (uréia)
 - tri-fluor-carbono

Resolução

Alternativa D

Considerando as propriedades coligativas, mas especificamente a osmometria (ou osmoscopia) e considerando suas equações, temos que a pressão osmótica de uma solução é dada por:

$$\Pi = M \cdot R \cdot T \cdot i$$

- Com: Π = pressão osmótica
- M = molaridade (mol/L)
- R = constante dos gases
- T = temperatura (K)
- i = fator de Van't Hoff

Substituindo os valores disponíveis na equação acima:

$$0,027 = M \cdot 0,082 \cdot 298 \cdot i$$

$$M \cdot i = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$

Mas, sabemos que a molaridade da solução pode ser calculada por

$$M = \frac{n_1}{V} = \frac{m_1}{M_1 \cdot V}$$

- Com: m_1 = massa do soluto = $2 \times 10^{-2} \text{ g}$
- M_1 = massa molar do soluto (g/mol)
- V = volume de solução = 0,3 L

Dessa forma, o composto em questão deve ter:

$$\frac{m_1}{M_1 \cdot V} \cdot i = 1,1 \times 10^{-3} \Rightarrow \frac{2 \cdot 10^{-2}}{M_1 \cdot 0,3} \cdot i = 1,1 \times 10^{-3} \Rightarrow \frac{M_1}{i} = 60$$

Calculando a relação para cada uma das possibilidades oferecidas entre as alternativas:

- a) Ácido etanóico (ácido acético); HCH_2COOH : $M_1 = 60 \text{ g/mol}$

Sendo o ácido acético um ácido fraco, $i > 1$. Portanto $\frac{M_1}{i} < 60$

- b) 1,2-etanodiol (etileno glicol); $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$: $M_1 = 62 \text{ g/mol}$

Sendo o 1,2-etanodiol, um composto molecular que não se ioniza ou sofre dissociação, teremos $i = 1$, e $\frac{M_1}{i} = 62$

- c) etanol (álcool etílico); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: $M_1 = 46 \text{ g/mol}$

$$M = \frac{m}{M \cdot V(L)} \Rightarrow M = \frac{2 \times 10^{-2}}{46 \cdot 0,3} \Rightarrow M = 1,45 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$

Sendo o etanol, um composto molecular que não se ioniza ou sofre dissociação, teremos $i = 1$ e $\frac{M_1}{i} = 46$

- d) Metanodiamida (uréia); $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: $M_1 = 60 \text{ g/mol}$

Sendo o metanodiamida, um composto molecular que não se ioniza ou sofre dissociação, teremos $i = 1$ e $\frac{M_1}{i} = 60$

- e) Tri-fluor-carbono; HCF_3 : $M_1 = 70 \text{ g/mol}$

Sendo o tri-fluor-carbono, um composto molecular que não se ioniza ou sofre dissociação, teremos $i = 1$ e $\frac{M_1}{i} = 70$

Dessa forma, temos que dentre as alternativas oferecidas, a única que contém um composto que pode estar presente na solução é a alternativa D (metanodiamida ou uréia).

QUESTÃO 02

Considere as seguintes afirmações:

- Aldeídos podem ser oxidados a ácidos carboxílicos.
- Alcanos reagem com haletos de hidrogênio.
- Aminas formam sais quando reagem com ácidos.
- Alcenos reagem com álcoois para formar ésteres.

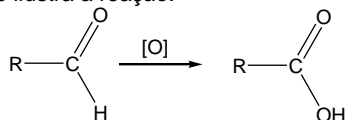
Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas

- I.
- I e III.
- II.
- II e IV.
- IV.

Resolução

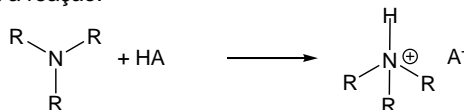
Alternativa B

I. Verdadeira. A oxidação de aldeídos leva a formação de ácidos carboxílicos, como ilustra a reação:

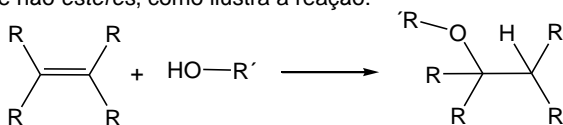


II. Falso. Alcanos não reagem com haletos de hidrogênio (HX), pois alcanos apresentam baixa reatividade, sofrendo apenas reações radicalares. Como haletos de hidrogênio não formam radicais, a reação não ocorre.

III. Verdadeira. Aminas apresentam um caráter básico, pois o nitrogênio possui um par de elétrons não compartilhado (são bases de Lewis). Dessa forma, elas sofrem reação com ácido formando sais, como ilustra a reação:

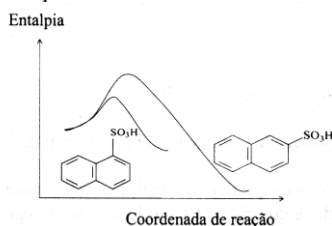


IV) Falso. Alcenos sofrem reação de adição de álcoois para formar éteres e não esteres, como ilustra a reação:



QUESTÃO 03

A reação de sulfonação do naftaleno ocorre por substituição eletrofílica nas posições α e β do composto orgânico, de acordo com o diagrama de coordenadas de reação a 50°C.



Com base nesse diagrama, são feitas as seguintes afirmações:

- I. A reação de sulfonação do naftaleno é endotérmica.
- II. A posição α do naftaleno é mais reativa do que a de β .
- III. O isômero β é mais estável que o isômero α .

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas

- a) I. b) I e II. c) II. d) II e III. e) III.

Resolução

Alternativa D

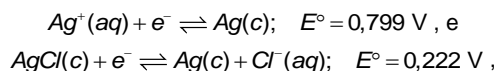
I. FALSA, analisando o gráfico observamos que a entalpia dos produtos é menor que a entalpia dos reagentes, com $\Delta H = \sum H_{\text{produtos}} - \sum H_{\text{reagentes}} < 0$, portanto a reação é exotérmica, isto é, a reação libera energia.

II. VERDADEIRA, observando o gráfico verifica-se que a energia de ativação da reação quando ocorre a α substituição é menor que a energia de ativação quando ocorre a β substituição, de onde se conclui que a posição α é a mais reativa.

III. VERDADEIRA, a partir do gráfico verifica-se que o produto da β substituição, tem entalpia menor que o produto da α substituição, por esse motivo o produto β substituído é o mais estável.

QUESTÃO 04

Assinale a opção que corresponde, aproximadamente, ao produto de solubilidade do $\text{AgCl}(c)$ em água nas condições-padrão, sendo dados:



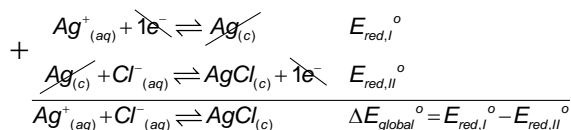
em que E° é o potencial do eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão.

- a) 1×10^{-18} . b) 1×10^{-10} . c) 1×10^{-5} .
d) 1×10^5 . e) 1×10^{10} .

Resolução

Alternativa B

Consideraremos as seguintes reações de redução/oxidação, bem como a reação global:



$$\Delta E_{\text{global}}^\circ = 0,799 - 0,222 = 0,577 \text{ V}$$

Para determinar o produto de solubilidade do $\text{AgCl}_{(c)}$, precisamos analisar a reação $\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(c)}$ não nas condições padrão, e sim na condição de equilíbrio. Nessa condição, temos que a diferença de potencial na reação é nula.

Utilizando a equação de Nernst, temos: $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln Q$, com

ΔE = potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, nas condições de operação

ΔE° = potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, nas condições padrão

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta do sistema

n = o número de mols de elétrons trocados por mol de reação

F = constante de Faraday

Q = razão entre as concentrações dos produtos e dos reagentes nas condições de operação

Fazendo $\Delta E = 0$ (para que haja o equilíbrio), e alterando a base da função logaritmo para base 10, temos:

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta E_{\text{global}}^\circ - 0,059 \cdot \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}} \\ [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} &= 10^{\frac{-\Delta E_{\text{global}}^\circ}{0,059}} \\ k_{\text{PS}} &= 10^{\frac{-\Delta E_{\text{global}}^\circ}{0,059}} \end{aligned}$$

Como $\Delta E_{\text{global}}^\circ = 0,577 \text{ V}$, obtemos:

$$k_{\text{PS}} = 10^{\frac{-0,577}{0,059}} \Leftrightarrow k_{\text{PS}} \approx 10^{-10}$$

QUESTÃO 05

Considere as seguintes misturas (soluto/solvente) na concentração de 10% em mol de soluto:

- I. acetona/clorofórmio
- II. água/etanol
- III. água/metanol
- IV. benzeno/tolueno
- V. *n*-hexano/*n*-heptano

Assinale a opção que apresenta a(s) mistura(s) para a(s) qual(is) a pressão de vapor do solvente na mistura é aproximadamente igual à sua pressão de vapor quando puro multiplicada pela sua respectiva fração molar.

- a) Apenas I
- b) Apenas I, II e III
- c) Apenas II e III
- d) Apenas IV e V
- e) Apenas V

Resolução

Alternativa D

A pressão de vapor do solvente na mistura vai ser aproximadamente igual a sua pressão de vapor quando puro multiplicado pela fração molar (lei de Raoult; $P_m = P_v \cdot X$), quando se tratar de uma solução ideal.

Soluções ideais são formadas quando as moléculas que formam a solução apresentam:

- (I) tamanho e forma semelhantes;
- (II) as forças intermoleculares presentes na solução são iguais às forças intermoleculares presentes nos componentes quando puros.

Partindo dessa definição, observamos que nas soluções I, II e III os componentes das soluções apresentam tamanhos e formas diferentes entre si, não sendo, portanto soluções ideais. Adicionalmente, as soluções I e II formam uma mistura azeotrópica.

No caso das soluções IV e V, os componentes são similares em tamanho e geometria e apresentam o mesmo tipo de forças intermoleculares. Dessa forma, essas soluções podem ser consideradas como ideais e obedecem à lei de Raoult.

QUESTÃO 06

Considere que a reação hipotética representada pela equação química $X + Y \rightarrow Z$ ocorra em três condições diferentes (a, b e c), na mesma temperatura, pressão e composição total (número de moléculas de $X + Y$), a saber:

- a- O número de moléculas de X é igual ao número de moléculas de Y .
- b- O número de moléculas de X é $1/3$ do número de moléculas de Y .
- c- O número de moléculas de Y é $1/3$ do número de moléculas de X .

Baseando nestas informações, considere que sejam feitas as seguintes afirmações:

- I. Se a lei de velocidade da reação for $v = k[X] \cdot [Y]^2$, então $v_c < v_a < v_b$.
- II. Se a lei de velocidade da reação for $v = k[X] \cdot [Y]$, então $v_b = v_c < v_a$.
- III. Se a lei de velocidade da reação for $v = k[X]$, então $t_{1/2(c)} > t_{1/2(b)} > t_{1/2(a)}$, em que $t_{1/2}$ = tempo de meia-vida.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas

- a) I.
- b) I e II.
- c) II.
- d) II e III.
- e) III.

Resolução

Alternativa B

Supondo que os compostos X , Y estão no estado gasoso, iremos, primeiramente, caracterizar cada situação, assumindo que a quantidade de moléculas $X + Y$ é a mesma nas três situações, conforme enunciado na questão. Chamando esse número de N , temos:

$$\text{Situação (a): } n_{X_a} = n_{Y_a} = \frac{N}{2}$$

$$\text{Situação (b): } n_{X_b} = \frac{N}{4} \text{ e } n_{Y_b} = \frac{3N}{4}$$

$$\text{Situação (c): } n_{X_c} = \frac{3N}{4} \text{ e } n_{Y_c} = \frac{N}{4}$$

Baseando-se nessas condições, podemos determinar a relação entre as velocidades para cada possibilidade de lei de velocidade. Assumindo volume de reação igual a V nos três casos, pelo fato do sistema estar a uma mesma temperatura, mesma pressão e apresentar quantidade de total de moléculas ($X + Y$) igual nas três situações, temos:

I. Correta.

Caso a lei de velocidade seja $v = k \cdot [X] \cdot [Y]^2$, temos:

$$v_a = k \cdot \left(\frac{n_{X_a}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{Y_a}}{V}\right)^2 = k \cdot \left(\frac{N}{2V}\right) \cdot \left(\frac{N}{2V}\right)^2 = k \cdot \frac{N^3}{8V^3} = k \cdot \frac{8N^3}{64V^3}$$

$$v_b = k \cdot \left(\frac{n_{X_b}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{Y_b}}{V}\right)^2 = k \cdot \left(\frac{N}{4V}\right) \cdot \left(\frac{3N}{4V}\right)^2 = k \cdot \frac{9N^3}{64V^3}$$

$$v_c = k \cdot \left(\frac{n_{X_c}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{Y_c}}{V}\right)^2 = k \cdot \left(\frac{3N}{4V}\right) \cdot \left(\frac{N}{4V}\right)^2 = k \cdot \frac{3N^3}{64V^3}$$

$$\text{Dessa forma, } v_c = k \cdot \frac{3N^3}{64V^3} < v_a = k \cdot \frac{8N^3}{64V^3} < v_b = k \cdot \frac{9N^3}{64V^3}$$

II. Correta

Caso a lei de velocidade seja $v = k \cdot [X] \cdot [Y]$, temos:

$$v_a = k \cdot \left(\frac{n_{X_a}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{Y_a}}{V}\right) = k \cdot \left(\frac{N}{2V}\right) \cdot \left(\frac{N}{2V}\right) = k \cdot \frac{N^2}{4V^2} = k \cdot \frac{4N^2}{16V^2}$$

$$v_b = k \cdot \left(\frac{n_{X_b}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{Y_b}}{V}\right) = k \cdot \left(\frac{N}{4V}\right) \cdot \left(\frac{3N}{4V}\right) = k \cdot \frac{3N^2}{16V^2}$$

$$v_c = k \cdot \left(\frac{n_{X_c}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{Y_c}}{V}\right) = k \cdot \left(\frac{3N}{4V}\right) \cdot \left(\frac{N}{4V}\right) = k \cdot \frac{3N^2}{16V^2}$$

$$\text{Dessa forma, } v_b = k \cdot \frac{3N^2}{16V^2} = v_a = k \cdot \frac{3N^2}{16V^2} < v_c = k \cdot \frac{4N^2}{16V^2}$$

III. Correta

Caso a lei de velocidade seja $v = k \cdot [X]$, temos uma reação de primeira ordem, cujo tempo de meia vida independe da quantidade inicial dos reagentes. Assim, teríamos: $t_{1/2(a)} = t_{1/2(b)} = t_{1/2(c)}$.

QUESTÃO 07

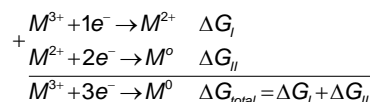
Considere os seguintes potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão (E°): $E^\circ_{M^{2+}/M^0} = 0,80V$ e $E^\circ_{M^{3+}/M^0} = -0,20V$. Assinale a opção que apresenta o valor, em V, de $E^\circ_{M^{3+}/M^{2+}}$.

- a) -0,33
- b) -0,13
- c) +0,13
- d) +0,33
- e) +1,00

Resolução

Alternativa C

Consideraremos então as seguintes reações de redução, bem como a reação global:



Sabendo que $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$, com:

- n = o número de mols de elétrons trocados por mol de reação
- F = constante de Faraday
- ΔE = potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio

Podemos reescrever a equação da variação de energia livre de Gibbs para a reação global:

$$\begin{aligned} \Delta G_{total} &= \Delta G_I + \Delta G_{II} \\ -n_{global} \cdot F \cdot \Delta E_{global} &= -n_I \cdot F \cdot \Delta E_I - n_{II} \cdot F \cdot \Delta E_{II} \\ \Delta E_{global} &= \frac{n_I \cdot \Delta E_I + n_{II} \cdot \Delta E_{II}}{n_{global}} \end{aligned}$$

Sabendo que

- $n_I = 1$ mol de elétron $\Delta E_I = 0,8V$
- $n_{II} = 2$ mol de elétron $\Delta E_{II} = -0,2V$

$n_{global} = 3$ mol de elétron

Chegamos em:

$$\Delta E_{global} = \frac{1 \cdot 0,8 + 2 \cdot (-0,2)}{3} = \boxed{0,13V}$$

QUESTÃO 08

Considere as seguintes afirmações a respeito dos haletos de hidrogênio HF, HCl, HBr e HI:

- A temperatura de ebulição do HI é maior do que as demais.
- À exceção do HF, os haletos de hidrogênio dissociam-se completamente em água.
- Quando dissolvidos em ácido acético glacial puro, todos se comportam como ácidos, conforme a seguinte ordem de força ácida: $HI > HBr > HCl >> HF$.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas

- I.
- I e II.
- II.
- II e III.
- III.

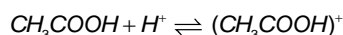
Resolução

Analisando cada uma das afirmações acima, temos:

I. Incorreta. HF é o haleto de hidrogênio que possui maior temperatura de ebulição que os demais, pois apesar de possuir menor massa molar, as suas moléculas interagem por ligações de hidrogênio, que são forças intermoleculares mais intensas do que as que agem nas moléculas dos outros haletos.

II. Incorreta. Embora os outros haletos quando em solução aquosa sejam ácidos muito fortes, o grau de ionização não é 100%.

III. Correta. O ácido acético glacial (ácido acético puro) é um solvente que funcionará como acceptor de prótons em presença dos haletos citados (HX), formando ácido acético protonado, conforme a equação abaixo:



Os haletos citados possuem maior facilidade para doar prótons quanto maior for o átomo ligado ao hidrogênio, pois a polarizabilidade (facilidade de sofrer polarização) da molécula é maior.

Nota: Embora seja comum considerarmos a dissociação de ácidos fortes como completa em cálculos, essas são aproximações para simplificá-los. Não podemos afirmar, no entanto, que estes dissociam-se completamente (100% de dissociação). Desta forma, a afirmativa II está incorreta.

QUESTÃO 09

Considere volumes iguais dos gases NH_3 , CH_4 e O_2 nas CNTP. Assinale a opção que apresenta o(s) gás(es) que se comporta(m) idealmente.

- Apenas NH_3
- Apenas CH_4
- Apenas O_2
- Apenas NH_3 e CH_4
- Apenas CH_4 e O_2

Resolução

Primeiramente, é importante frisar que o modelo de gases ideais é uma aproximação dada para gases que se encontram em pressões muito baixas (p seta 0) e temperaturas elevadas. Desta forma, as interações intermoleculares são praticamente nulas. Portanto, na CNTP não existem gases ideais, e sim gases que se aproximam ou se distanciam da idealidade.

Observando a natureza das ligações químicas presentes em cada molécula, é possível determinar essa característica. Tanto O_2 quanto CH_4 apresentam ligações apolares e suas interações intermoleculares são fracas (forças de London). Como consequência disso, as temperaturas de liquefação destes compostos são baixíssimas, $-181^\circ C$ e $-161^\circ C$ respectivamente. Então, considerando a CNTP podemos assumir que ambos apresentam-se mais próximos de um gás ideal.

Já o NH_3 é uma molécula polar. Portanto, as interações intermoleculares são mais expressivas nessa molécula do que nas anteriores (dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio) e nela observa-se uma temperatura de liquefação mais elevada, de $-33^\circ C$. Desta forma, considerando as condições descritas no enunciado, pode-se assumir que este gás se afasta de um gás ideal.

Alternativa E

QUESTÃO 10

A $25^\circ C$, a força eletromotriz da seguinte célula eletroquímica é de $0,45V$:



Sendo o potencial do eletrodo de calomelano - $KCl(0,1 mol.L^{-1}) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)$ - nas condições-padrão igual a $0,28V$ e x o valor numérico da concentração dos íons H^+ , assinale a opção com o valor aproximado do pH da solução.

- 1,0
- 1,4
- 2,9
- 5,1
- 7,5

Resolução

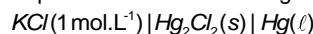
Sem Alternativa

A questão apresenta um erro em seu enunciado.

O potencial apresentado para a semi-célula $KCl(0,1 mol.L^{-1}) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)$, nas condições padrão, é $0,28 V$.

Podemos ter duas interpretações para essa informação:

1ª interpretação: Se a informação dada é o potencial nas condições padrão, teríamos a concentração de cloreto de potássio igual a $1 mol/L$, e deveríamos representar a célula da seguinte forma:

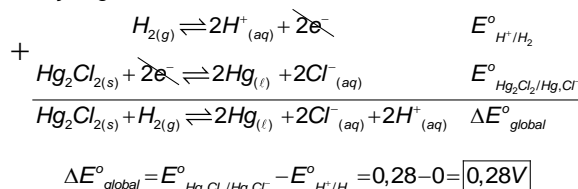


Essa informação realmente é verdadeira. o eletrodo de calomelano apresenta os seguintes potenciais em relação ao eletrodo de hidrogênio, a $25^\circ C$ (de acordo com a concentração de cloreto):

[KCl]	E_{RED}
0,1 M	0,33 V
1,0 M	0,28 V
3,5 M	0,25 V
Sol. Saturada	0,24 V

Dessa forma teríamos a seguinte resolução:

Consideraremos as seguintes reações de redução/oxidação, bem como a reação global:



O potencial do sistema em questão pode ser calculado pela equação de Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln Q, \text{ com}$$

ΔE = potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, nas condições de operação

ΔE° = potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, nas condições padrão

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta do sistema

n = o número de mols de elétrons trocados por mol de reação

F = constante de Faraday

Q = razão entre as concentrações (em mol/L) ou pressões parciais (em atm) dos produtos e dos reagentes nas condições de operação

Alterando a base da função logaritmo para base 10 e substituindo as constantes, temos:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[Cl^-]_{eq}^2 \cdot [H^+]_{eq}^2}{p_{H_2}}$$

Sabendo que o potencial nas condições de trabalho foi medido como sendo igual a $\Delta E = 0,45V$ e que o potencial nas condições padrão seria $\Delta E^\circ_{global} = 0,28V$ e também que, nas condições de trabalho,

$[Cl^-] = 1 M$ e $p_{H_2} = 1 atm$, temos:

$$0,45 = 0,28 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[Cl^-]^2 \cdot [H^+]^2}{p_{H_2}} \Rightarrow$$

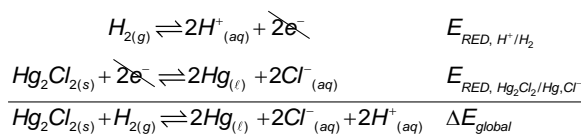
$$0,45 = 0,28 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{0,1^2 \cdot [H^+]^2}{1} \Rightarrow$$

$$5,76 = -\log 0,1^2 \cdot [H^+]^2 \Rightarrow 5,76 = 2 - 2 \log [H^+] \Rightarrow -\log [H^+] = 1,88$$

Dessa forma, $pH = -\log [H^+] = 1,88$, que não é apresentada dentre as alternativas enumeradas na questão.

2ª interpretação: Se a informação dada é o potencial com a concentração de cloreto de potássio igual a $0,1 M$ (o que não corresponde à realidade, pois o potencial do eletrodo de calomelano para a concentração de KCl igual a $0,1 M$ é igual a $0,33 V$), teríamos a seguinte situação:

A reação global pode ser representada da seguinte forma:



Vamos determinar o potencial padrão de redução para cada uma das semi-células:

- Eletrodo de hidrogênio: $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

Utilizando a equação de Nernst, temos:

$$E_{RED, H^+/H_2} = E^o_{RED, H^+/H_2} - \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$E_{RED, H^+/H_2} = 0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$E_{RED, H^+/H_2} = 0,059 \cdot \log [H^+]$$

- Eletrodo de calomelano: $Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg_{(l)} + 2Cl^-_{(aq)}$

O potencial apresentado já levaria em consideração a concentração fora do padrão (igual a $0,1 M$) de $Cl^-_{(aq)}$. Dessa forma $E_{RED, Hg_2Cl_2/Hg, Cl^-} = 0,28 V$

Dessa forma teríamos, já nas condições de trabalho:

$$\Delta E_{global} = E_{RED, Hg_2Cl_2/Hg, Cl^-} - E_{RED, H^+/H_2} = 0,28 - (0,059 \cdot \log [H^+])$$

Como nas condições de uso, foi medida uma diferença de potencial igual a $0,45 V$, temos:

$$0,45 = 0,28 - (0,059 \cdot \log [H^+])$$

$$-\log [H^+] = 2,88$$

Dessa forma, $pH = -\log [H^+] = 2,9$, que seria apresentado na alternativa C.

No entanto, vale lembrar que, para que essa interpretação ser possível, deveríamos:

- Ignorar que o enunciado informa o potencial do eletrodo de calomelano como sendo nas condições padrão.
- Considerar o potencial informado no enunciado como sendo o do eletrodo de calomelano com concentração de KCl igual a $0,1 mol.L^{-1}$, enquanto na realidade, a $25^\circ C$, o potencial de $0,28 V$ é relativo ao eletrodo com $[KCl] = 1 mol.L^{-1}$ (sendo o potencial do eletrodo citado igual a $0,33 V$).

QUESTÃO 11

São feitas as seguintes afirmações a respeito dos produtos formados preferencialmente em eletrodos eletroquimicamente inertes durante a eletrólise de sais inorgânicos fundidos ou de soluções aquosas de sais inorgânicos:

- I. Em $CaCl_2(l)$ há formação de $Ca(s)$ no cátodo.
- II. Na solução aquosa de $1 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$ em Na_2SO_4 há aumento do pH ao redor do ânodo.
- III. Na solução aquosa $1 mol.L^{-1}$ em $AgNO_3$ há formação de $O_2(g)$ no ânodo.
- IV. Em $NaBr(l)$ há formação de $Br_2(l)$ no ânodo.

Das afirmações acima, está(ão) ERRADA(S) apenas

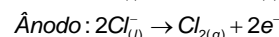
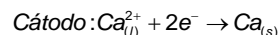
- a) I e II. b) I e III. c) II. d) III. e) IV.

Resolução

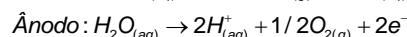
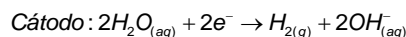
Alternativa C

Analisando cada uma das afirmações, temos:

I. Correto. A eletrólise ígnea de $CaCl_2(l)$ (sal fundido) implica na redução do cátion Ca^{2+} no cátodo e na oxidação do ânion Cl^- no ânodo. As equações eletroquímicas envolvidas nos eletrodos são:

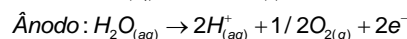
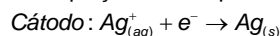


II. Incorreto. Durante a eletrólise de solução aquosa de Na_2SO_4 , no cátodo, a água sofre redução por possuir maior facilidade de redução que o íon Na^+ . No ânodo, a água sofre oxidação por possuir maior facilidade de oxidação que o íon SO_4^{2-} . As equações eletroquímicas envolvidas são:

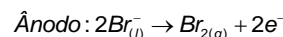
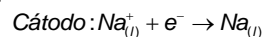


Como no ânodo há produção de íons H^+ então ocorre uma diminuição do pH em torno deste eletrodo. O sal Na_2SO_4 nesta eletrólise funciona apenas como um eletrólito.

III. Correto. Durante a eletrólise de solução aquosa de $AgNO_3$, no cátodo, o íon Ag^+ sofre redução por possuir maior facilidade de redução que a água (a prata - Ag - é considerada, inclusive, um metal nobre, por sua elevada facilidade de redução/difícil de oxidação). No ânodo, a água sofre oxidação por possuir maior facilidade de oxidação que o íon NO_3^- . As equações eletroquímicas envolvidas são:



IV. Correto. A eletrólise ígnea de $NaBr(l)$ (sal fundido) implica na redução do cátion Na^+ no cátodo e na oxidação do ânion Br^- no ânodo. As equações eletroquímicas envolvidas nos eletrodos são:



NOTA: Esta reação ocorre a temperaturas muito elevadas (o ponto de fusão do $NaBr$ é $747^\circ C$) e, sendo $59^\circ C$ a temperatura de ebulição do bromo, este irá se formar no estado gasoso. Para aceitarmos este item como correto, temos que considerar o bromo em suas condições padrão, o que imaginamos ter sido a intenção da banca examinadora, entretanto, o enunciado falha ao solicitar as condições "dos produtos formados preferencialmente em eletrodos eletroquimicamente inertes durante [grifo nosso] a eletrólise de sais inorgânicos fundidos". Ora, durante a eletrólise forma-se bromo gasoso e, somente após o resfriamento deste é que há a formação de bromo líquido.

QUESTÃO 12

São feitas as seguintes afirmações em relação à isomeria de compostos orgânicos:

- I. O 2-cloro-butano apresenta dois isômeros óticos.
- II. O n-butano apresenta isômeros conformacionais.
- III. O metil-ciclo-propano e o ciclo-butano são isômeros estruturais.
- IV. O alceno de fórmula molecular C_4H_8 apresenta o total de três isômeros.
- V. O alceno de fórmula molecular C_5H_{12} apresenta um total de dois isômeros.

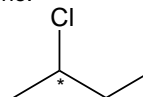
Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas

- a) I, II e III.
b) I e IV.
c) II e III.
d) III, IV e V.
e) IV e V.

Resolução

Alternativa A

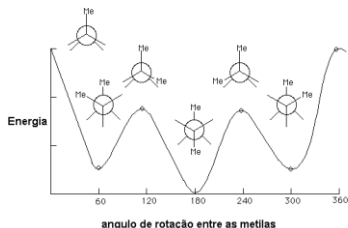
I. Verdadeira, o composto 2-cloro-butano apresenta um carbono quiral, como indica o desenho:



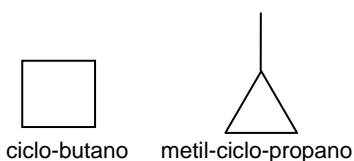
Sendo assim o composto apresenta 2 isômeros óticos.

II. Verdadeira, ligações químicas simples apresentam livre rotação, por esse motivo, o composto n-butano apresenta isômeros

conformacionais, ou seja, existe mais de uma conformação da molécula no espaço. A figura abaixo ilustra as principais conformações possíveis.

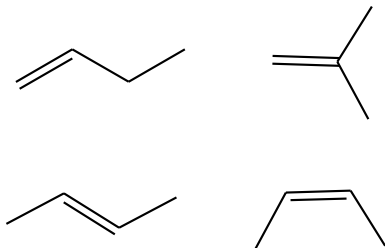


III. Verdadeira, os compostos apresentam a mesma forma molecular C_4H_8 , porém os átomos se ligam de forma diferente formando duas estruturas, como ilustra a figura.

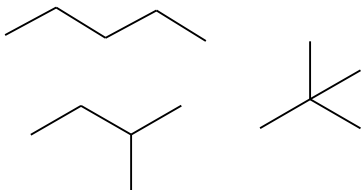


Sendo estes, portanto isômeros estruturais.

IV. Falsa, o alceno de fórmula C_4H_8 apresenta 4 isômeros, como ilustra a figura:



V. Falsa, o alceno de fórmula C_5H_{12} apresenta 3 isômeros, como ilustra a figura:



QUESTÃO 13

Considere as reações representadas pelas seguintes equações químicas:

- I. $C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$
- II. $N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + 1/2O_2(g)$
- III. $2Ni_3(s) \rightarrow N_2(g) + 3I_2(g)$
- IV. $2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$

Assinale a opção que apresenta a(s) reação(ões) na(s) qual(is) há uma variação negativa de entropia.

- a) Apenas I
- b) Apenas II e IV
- c) Apenas II, III e IV
- d) Apenas III
- e) Apenas IV

Resolução

Alternativa A

De forma geral, podemos considerar, para efeito de descobrir o sinal do ΔS de uma reação, a variação da quantidade de gases. Neste sentido, se uma reação implica um saldo líquido de mais compostos gasosos, dizemos que o grau de organização do sistema diminui, e nestes casos a entropia aumenta ($\Delta S > 0$). Se houver maior consumo de compostos gasosos do que a formação destes, no entanto, o grau de organização do sistema aumenta e a variação de entropia é negativa ($\Delta S < 0$). Analisando então cada caso:

- I. $\Delta S < 0$, pois forma-se 1 mol de metano para cada 2 mols de hidrogênio consumidos. O saldo de compostos gasosos é negativo.
- II. $\Delta S > 0$ pois formam-se 1,5 mol de gases para cada 1 mol de N_2O consumido.
- III. $\Delta S > 0$, já que não há reagentes gasosos, enquanto que todos os produtos são gasosos.
- IV. $\Delta S > 0$, pois há saldo líquido positivo de gases formados na reação.

Assim, apenas a reação I apresenta variação negativa de entropia.

Nota: Só é possível determinar o sinal da variação de entropia de uma reação química desta maneira pois as contribuições à variação de entropia do sistema por parte da formação de compostos gasosos são muito grandes quando comparadas a outras contribuições menores, de que forma que qualquer diferença no saldo de compostos gasosos da reação determinaria o sinal do ΔS .

QUESTÃO 14

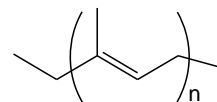
Assinale a opção que indica o polímero da borracha natural.

- a) Poliestireno
- b) Poliisopreno
- c) Poli (metacrilato de metila)
- d) Polipropileno
- e) Poliuretano

Resolução

Alternativa B

O polímero da borracha natural é o poliisopreno.



Com relação às demais alternativas:

Poliestireno: É obtido a partir do estireno (vinil-benzeno). Esse polímero também se presta muito bem à fabricação de artigos moldados como pratos, copos, xícaras etc.

Polimetacrilato: É obtido a partir do metacrilato de metila (metil-acrilato de metila). Este plástico é muito resistente e possui ótimas qualidades óticas, e por isso é muito usado como "vidro plástico"

Polipropileno: É obtido a partir do propileno (propeno), sendo mais duro e resistente ao calor, quando comparado com o polietileno. É muito usado na fabricação de artigos moldados e fibras.

Poliuretano: É obtido a partir do diisocianato de parafenileno e do etilenoglicol (1,2-etanodiol). Possui resistência à abrasão e ao calor, sendo utilizado em isolamentos, revestimento interno de roupas, aglutinantes de combustível de foguetes e em pranchas de surfe.

QUESTÃO 15

Assinale a opção que apresenta os compostos nitrogenados em ordem crescente de número de oxidação do átomo de nitrogênio.

- a) $N_2H_4 < K_2N_2O_2 < NaNH_2 < NI_3 < Na_2NO_2$
- b) $K_2N_2O_2 < Na_2NO_2 < NI_3 < NaNH_2 < N_2H_4$
- c) $NaNH_2 < N_2H_4 < K_2N_2O_2 < Na_2NO_2 < NI_3$
- d) $NI_3 < NaNH_2 < Na_2NO_2 < N_2H_4 < K_2N_2O_2$
- e) $Na_2NO_2 < NI_3 < N_2H_4 < K_2N_2O_2 < NaNH_2$

Resolução

Sem alternativa correta

Calculando o número de oxidação dos nitrogênios nos compostos temos:

$${}^{+1} \text{Na} {}^x \text{N} {}^{+1} \text{H}_2 \rightarrow (+1) + x + 2 \cdot (+1) = 0 \rightarrow x = -3$$

$${}^x \text{N}_2 {}^{+1} \text{H}_4 \rightarrow 4 \cdot (+1) + 2x = 0 \rightarrow x = -2$$

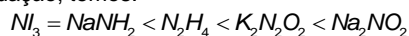
$${}^{+1} \text{K}_2 {}^x \text{N}_2 {}^{-2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot (+1) + 2x + 2 \cdot (-2) = 0 \rightarrow x = +1$$

$${}^{+1} \text{Na}_2 {}^x \text{N} {}^{-2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot (+1) + x + 2 \cdot (-2) = 0 \rightarrow x = +2$$

No caso do Nl_3 , temos que o nitrogênio é mais eletronegativo que o iodo. Nesse caso ao contrário do usual o iodo apresenta número de oxidação +1. Sendo assim:

$$Nl_3^{x+1} \rightarrow x + 3 \cdot (+1) = 0 \rightarrow x = -3$$

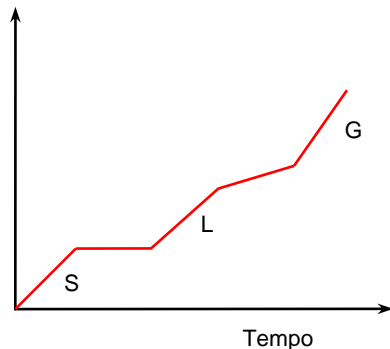
Arranjando então os compostos nitrogenados em ordem crescente de número de oxidação, temos:



Dessa forma não existe afirmativa correta.

QUESTÃO 16

Temperatura



A figura representa a curva de aquecimento de uma amostra, em que S, L e G significam, respectivamente, sólido, líquido e gasoso. Com base nas informações da figura é CORRETO afirmar que a amostra consiste em uma

- a) substância pura.
- b) mistura coloidal.
- c) mistura heterogênea.
- d) mistura homogênea azeotrópica.
- e) mistura homogênea eutética.

Resolução

Alternativa E

a) **Incorreta.** A curva de aquecimento em função do tempo de uma substância pura deveria ter dois patamares na mudança de fase, ou seja, tanto na fusão (S→L) quanto na ebulição (L→G) a temperatura deveria permanecer constante.

b) **Incorreta.** Em uma mistura típica (inclusive uma mistura coloidal), observaríamos uma alteração na temperatura durante os processos de fusão (S→L) e ebulição (L→G), e na questão só podemos observar essa mudança na ebulição (L→G).

c) **Incorreta.** Caso tivéssemos uma mistura heterogênea, poderíamos esperar a fusão (S→L) ou ebulição (L→G) de apenas uma fase, enquanto a outra fase permanece em equilíbrio térmico (temperatura constante). De qualquer maneira, se fosse esse o caso, o gráfico não poderia representar tal situação, visto que observamos a mudança de fase de todos os componentes do sistema em um mesmo momento.

d) **Incorreta.** Uma mistura azeotrópica apresenta alteração de temperatura ao longo da fusão (S→L) e manutenção da temperatura ao longo da ebulição (L→G). No gráfico proposto, a situação de fusão (S→L) a temperatura fica constante e ao longo da ebulição (L→G) a temperatura sofre alteração. Dessa forma, não se trata de uma mistura azeotrópica.

e) **Correta.** Uma mistura eutética apresenta o gráfico da temperatura em função do tempo para um aquecimento a uma taxa de calor fornecida constante exatamente igual à apresentada. Esse tipo de mistura, durante a fusão (S→L), mantém sua temperatura constante. Já ao longo da ebulição (L→G) a temperatura aumenta conforme a fração entre os compostos que estão na fase líquida se alteram (componente mais volátil se vaporiza mais rapidamente que o componente mais fixo).

QUESTÃO 17

Considere os seguintes pares de moléculas:

- I. $LiCl$ e KCl
- II. $AlCl_3$ e PCl_3
- III. NCl_3 e $AsCl_3$

Assinale a opção com as três moléculas que, cada uma no seu respectivo par, apresentam ligações com o maior caráter covalente.

- a) $LiCl$, $AlCl_3$ e NCl_3
- b) $LiCl$, PCl_3 e NCl_3
- c) KCl , $AlCl_3$ e $AsCl_3$
- d) KCl , PCl_3 e NCl_3
- e) KCl , $AlCl_3$ e NCl_3

Resolução

Alternativa B

Para cada um dos pares de compostos deve-se fazer uma análise da eletronegatividade dos elementos ligados ao cloro. Quanto mais eletronegativo for o elemento ligado ao cloro, ou seja, quanto menor for o seu caráter metálico, maior será o caráter covalente da sua ligação com o cloro, pois este é um elemento de alta eletronegatividade.

Assim, temos que:

I. Li é um elemento mais eletronegativo que K, portanto, $LiCl$ é um composto cuja ligação possui maior caráter covalente que em KCl .

II. P é um elemento mais eletronegativo que Al, portanto, PCl_3 é um composto cuja ligação possui maior caráter covalente que em $AlCl_3$.

III. N é um elemento mais eletronegativo que As (semi-metal), portanto, NCl_3 é um composto cuja ligação possui maior caráter covalente que em $AsCl_3$.

QUESTÃO 18

São descritos três experimentos (I, II e III) utilizando-se em cada um 30 mL de uma solução aquosa saturada, com corpo de fundo de cloreto de prata, em um béquer de 50 mL a 25 °C e 1 atm:

- I. Adiciona-se certa quantidade de uma solução aquosa $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em cloreto de sódio.
- II. Borbulha-se sulfeto de hidrogênio gasoso na solução por certo período de tempo.
- III. Adiciona-se certa quantidade de uma solução aquosa $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em nitrato de prata.

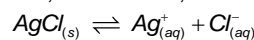
Em relação aos resultados observados após atingir o equilíbrio, assinale a opção que apresenta o(s) experimento(s) no(s) qual(is) houve aumento da quantidade de sólido.

- a) Apenas I
- b) Apenas I e II
- c) Apenas I e III
- d) Apenas II e III
- e) Apenas I, II e III

Resolução

Alternativa C

Em todos os experimentos, inicialmente, temos o seguinte equilíbrio:



Esta reação possui o seguinte produto de solubilidade:

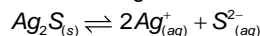
$$K_{PSAgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

Levando em consideração que em condições estáveis de temperatura e pressão o K_{PSAgCl} é uma constante, sempre que houver consumo (ou aumento da disponibilidade) de um dos íons, haverá deslocamento do equilíbrio, aumentando (ou diminuindo) a disponibilidade dos íons, de modo a restabelecer o valor do K_{PSAgCl} .

Analisando o que ocorre com o equilíbrio acima em cada experimento, temos:

I. A adição de solução 1 mol/L de $NaCl$ deslocará o equilíbrio para a esquerda, devido ao aumento da concentração de íons Cl^- em solução, favorecendo a formação de $AgCl_{(s)}$ e, portanto, **aumentando a quantidade de sólido.**

II. O borbulhamento de H_2S , que sofrerá ionização em água, promoverá o estabelecimento de um segundo equilíbrio em solução, envolvendo a formação do sólido Ag_2S :



Esta reação possui o seguinte produto de solubilidade:

$$K_{PSAg_2S} = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}]$$

A formação de $Ag_2S_{(s)}$ não aumentará a quantidade total de sólido no corpo de fundo, pois a formação de 1 mol de $Ag_2S_{(s)}$ envolve o consumo de dois mols de íons $Ag^+_{(aq)}$. O consumo de íons

$Ag^+_{(aq)}$ deslocará o primeiro equilíbrio no sentido de consumo de $AgCl_{(s)}$ para reposição de íons $Ag^+_{(aq)}$. Então, a formação de cada mol de $Ag_2S_{(s)}$ promoverá o consumo de dois mols de $AgCl_{(s)}$ **diminuindo a quantidade total de sólido.**

III. A adição de solução 1 mol/L de $AgNO_3$ (um sal de prata solúvel) deslocará o equilíbrio para a esquerda, devido ao aumento da concentração de íons Ag^+ em solução, favorecendo a formação de $AgCl_{(s)}$ e, portanto, **aumentando a quantidade de sólido.**

QUESTÃO 19

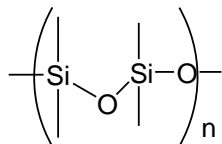
Assinale a opção com a resina polimérica que mais reduz o coeficiente de atrito entre duas superfícies sólidas.

- a) Acrílica
- b) Epoxídica
- c) Estirênic
- d) Poliuretânica
- e) Poli (dimetil siloxano)

Resolução

Alternativa E

Dentre as resinas listadas a que possui a característica pedida no enunciado é a poli(dimetil siloxano), um dos polímeros comumente chamados de silicone.



Este polímero forma cadeias lineares com poucas interações intermoleculares. Desta forma, quando aplicado sobre a superfície, este polímero reduz o atrito entre as mesmas, atuando como um lubrificante.

Já os demais polímeros listados são capazes de formar ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, pois possuem grupos funcionais, os quais podem reagir entre si. Desta forma, as moléculas do polímero não terão livre deslocamento, e não atuaram como lubrificante. Assim estes polímeros não poderiam ser usados para diminuir o atrito entre as superfícies.

QUESTÃO 20

Considere uma amostra aquosa em equilíbrio a 60 °C, com pH de 6,5, a respeito da qual são feitas as seguintes afirmações:

- I. A amostra pode ser composta de água pura.
- II. A concentração molar de H_3O^+ é igual à concentração de OH^- .
- III. O pH da amostra não varia com a temperatura.
- IV. A constante de ionização da amostra depende da temperatura.
- V. A amostra pode ser uma solução aquosa $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em H_2CO_3 , considerando que a constante de dissociação do H_2CO_3 é da ordem de 1×10^{-7} .

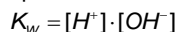
Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas

- a) I, II e IV.
- b) I e III.
- c) II e IV.
- d) III e V.
- e) V.

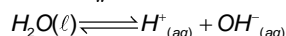
Resolução

Alternativa A

I. **Verdadeira.** Sim, como sabemos, o fenômeno de auto-ionização da água pode ser descrito pelo produto iônico da água, mostrado abaixo:



Sabemos que a 25°C (condição padrão), $K_w = 1 \times 10^{-14}$ e o pH da solução neutra é igual a 7,0. Porém, como qualquer constante de equilíbrio, o valor de K_w depende da temperatura. Neste caso específico temos que quanto maior a temperatura maior a ionização da água (isso é verificado pois a reação de ionização é endotérmica) e, portanto, maior o valor de K_w .



Da reação acima sabemos que $[H^+] = [OH^-] \Rightarrow [H^+]^2 = K_w$. Aplicando a função logaritmo em ambos os lados chegamos à conclusão de que $pH = -\log(\sqrt{K_w})$ e, com esta função, pode-se ver que um aumento de temperatura (e portanto um aumento do K_w) implica a diminuição do pH.

Dessa forma, a 60°C, o pH da água pura **pode** ser igual a 6,5.

De fato, a 60°C, temos que $K_w \approx 10^{-13}$, e aplicando a fórmula do pH em função do K_w realmente temos que o pH neutro nessa temperatura é igual a 6,5.

II. **Verdadeira.** Como vimos acima, a solução descrita no enunciado pode sim corresponder à água pura e, portanto, neutra. Desta forma, a concentração molar de H^+ seria igual à concentração de OH^- .

Nota: Estamos considerando nesta afirmativa, que temos necessariamente uma solução de água pura, conforme descrito na afirmação I. Para se assegurar disso, o candidato poderia se valer de duas opções:

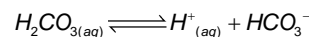
- 1) Conhecer a constante de ionização da água à 60°C ($K_w \approx 10^{-13}$)
- 2) Conhecer a entalpia de ionização da água à 25 °C ($\Delta H \approx 13,8 \text{ kcal/mol} \approx 58 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$). Utilizando esse dado e aplicando na equação de Van't Hoff, teríamos:

$$\ln\left(\frac{k_{60^\circ}}{k_{25^\circ}}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_{25^\circ}} - \frac{1}{T_{60^\circ}}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{k_{60^\circ}}{10^{-14}}\right) = \frac{58 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{333}\right) \Rightarrow k_{60^\circ} = 10^{-13}$$

III. **Falsa.** Como já vimos na afirmativa I o valor do pH da solução depende da temperatura, uma vez que K_w depende da temperatura.

IV. **Verdadeira.** Conforme já explanado na afirmativa I.

V. **Falsa.** Mesmo tratando-se de um ácido fraco, o pH da solução formada seria igual a 4, conforme demonstrado nos cálculos a seguir:



inicial	0,1	-	-
ioniza	-x	+x	+x
EQ	0,1 - x	+x	+x

Como o ácido carbônico é um ácido fraco, podemos considerar que $0,1 \gg x$ e assim $0,1 - x \approx 0,1$.

Portanto, como a constante de dissociação do H_2CO_3 é da ordem de 1×10^{-7} .

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \Rightarrow 1 \times 10^{-7} \approx \frac{x \cdot x}{0,1}$$

$$x = [H^+] \approx \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Dessa forma, temos:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(10^{-4}) \Rightarrow \boxed{pH = 4}$$

QUESTÃO 21

A tabela mostra a variação da entalpia de formação nas condições-padrão a 25°C de algumas substâncias.

Calcule a variação da energia interna de formação, em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, nas condições-padrão dos compostos tabelados. Mostre os cálculos realizados.

Substância	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
AgCl(s)	-127
CaCO ₃ (s)	-1207
H ₂ O(l)	-286
H ₂ S(g)	-20
NO ₂ (g)	+34

Resolução

Para calcular a variação de energia interna de formação dos compostos apresentados na tabela, temos que considerar a primeira lei da Termodinâmica aplicada às transformações isobáricas (pressão constante):

$$\Delta H_f = \Delta U_f + \tau \Leftrightarrow \Delta U_f = \Delta H_f - \tau$$

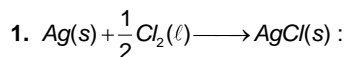
Como o trabalho realizado pelo sistema reacional é $\tau = P \cdot \Delta V$:

$$\Delta U_f = \Delta H_f - P \cdot \Delta V$$

Como há compostos gasosos envolvidos, podemos considerar que a variação de volume do sistema ocorrerá devido à variação do número de mols dos compostos gasosos. Assim, podemos aplicar a equação dos gases ideais ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$) ao nosso sistema, e podemos reescrever a equação acima, transformando-a em algo mais útil para a resolução:

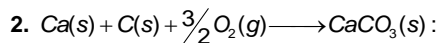
$$\Delta U_f = \Delta H_f - R \cdot T \cdot \Delta n$$

Pela equação acima, é fácil notar que a variação da energia interna de formação só será diferente da variação de entalpia de formação caso haja variação no número de mols de compostos gasosos envolvidos no processo. Aplicando-a caso a caso:



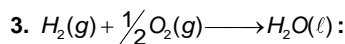
$$\Delta U_f = -127 - \left(\frac{1}{2} - 0\right) \cdot R \cdot T \Rightarrow \Delta U_{f(NaCl)} = -127 - \frac{1}{2} \cdot 0,00831 \cdot 298 \Rightarrow$$

$$\Delta U_{f(AgCl)} \approx -128,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

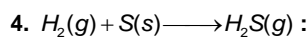


$$\Delta U_f = -1207 - \left(0 - \frac{3}{2}\right) \cdot R \cdot T \Rightarrow \Delta U_f = -1207 + \frac{3}{2} \cdot 0,00831 \cdot 298 \Rightarrow$$

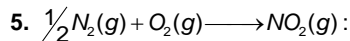
$$\Delta U_{f(CaCO_3)} \approx -1203,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta U_f = -286 - \left(0 - \frac{3}{2}\right) \cdot R \cdot T \Rightarrow \Delta U_{f(H_2O)} \approx -282,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



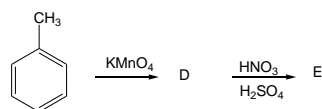
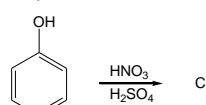
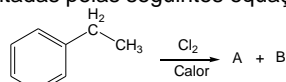
$$\Delta U_f = -20 - (1 - 1) \cdot R \cdot T \Rightarrow \Delta U_{f(H_2S)} = -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta U_f = 34 - (1 - \frac{3}{2}) \cdot R \cdot T \Rightarrow \Delta U_{f(NO_2)} \approx 35,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

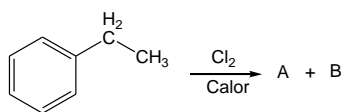
QUESTÃO 22

Apresente os respectivos produtos (A, B, C, D e E) das reações químicas representadas pelas seguintes equações:

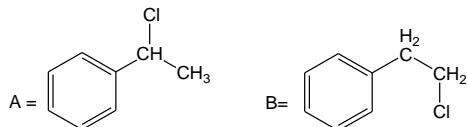


Resolução

Na reação:

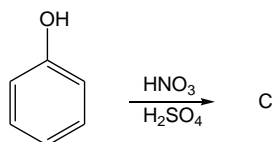


Como não há um ácido de Lewis como catalisador, a cloração ocorrerá nos carbonos não aromáticos, via mecanismo radicalar, formando, além de ácido clorídrico, os seguintes compostos:



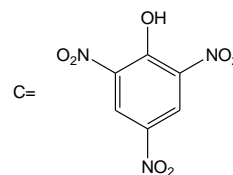
Obs: Não está explícito no enunciado, mas nessa resolução assumimos que a proporção entre o substrato orgânico e o Cl_2 é 1 para 1 (proporção estequiométrica), pois caso contrário, seria possível a policloração, levando a formação de mais que 2 compostos como produto.

Na reação:

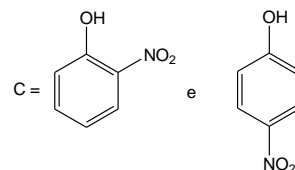


O grupo hidroxila do fenol é um grupo orto/para dirigente na reação de substituição eletrofílica aromática, como é a reação de nitração. Como

há somente uma única letra, o que sugere um único produto, tal produto da nitração seria:

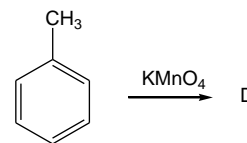


Contudo, no enunciado não estão claras as condições de reação, e tanto a mono-, como a di- e a tri-nitração do fenol poderiam ocorrer mediante a utilização de ácido nítrico concentrado, ou seja, com um grande excesso de ácido nítrico. O que vai determinar se obteremos o produto mono-, di- ou tri-nitrado é o tempo e a temperatura da reação. Contudo o grupo nitro é um grupo desativador do anel, por esse motivo à medida que a nitração ocorre, a reação vai se tornando cada vez menos favorecida. Dessa forma, os produtos mono- e di-nitrados também seriam obtidos. Dessa maneira, a resposta mais adequada seria uma resposta do tipo:

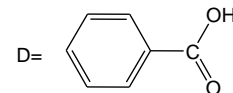


Contudo para essa resposta, o examinador deveria ter colocado 2 letras para os possíveis produtos, pois nessa reação haveria formação de dois produtos principais e os mesmos não são, obviamente, equivalentes.

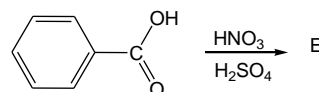
Na reação:



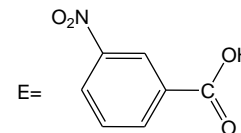
Uma vez que o anel aromático ativa a posição benzílica frente a reações de oxidação, o permanganato de potássio oxida a metila levando à formação de ácido benzóico. Sendo assim:



A reação seguinte seria:



O grupo carboxila do ácido é um grupo meta dirigente, considerando uma reação de substituição eletrofílica aromática, como é a reação de nitração, sendo, portanto o produto da reação:

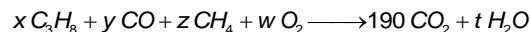


QUESTÃO 23

Uma mistura gasosa é constituída de C_3H_8 , CO e CH_4 . A combustão de 100 L desta mistura em excesso de oxigênio produz 190 L de CO_2 . Determine o valor numérico do volume, em L, de propano na mistura gasosa original.

Resolução

Considerando que o volume e o número de mols de cada substância são diretamente proporcionais, podemos balancear a equação em função do volume de cada substância:



De acordo com o enunciado, temos que o volume da mistura é:

$$x + y + z = 100 \text{ L}$$

Além disso, pela estequiometria da reação, igualando a quantidade de carbonos de cada lado da equação, temos que:

$$3x + 1 \cdot y + 1 \cdot z = 190 \cdot 1 \Leftrightarrow 3x + y + z = 190 \text{ L}$$

Assim:

$$\begin{cases} 3x + y + z = 190 \text{ L} & \text{(I)} \\ x + y + z = 100 \text{ L} & \text{(II)} \end{cases}$$

Fazendo a subtração (I) – (II), vem que:

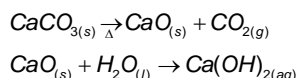
$$2x = 90 \Leftrightarrow x = 45 \text{ L}$$

QUESTÃO 24

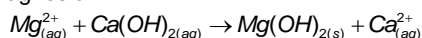
Descreva por meio de equações as reações químicas envolvidas no processo de obtenção de magnésio metálico a partir de carbonato de cálcio e água do mar.

Resolução

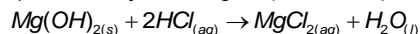
Primeiramente faz-se a decomposição térmica do carbonato de cálcio para obtenção do óxido de cálcio, e em seguida reage-se este com água para obtenção do hidróxido de cálcio conforme equações:



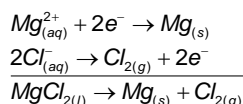
Adiciona-se a solução de Ca(OH)_2 com água do mar, que contém íons Mg^{2+} (na forma de vários sais dissolvidos) para precipitação de hidróxido de magnésio:



Filtra-se a solução separando o filtrado – Mg(OH)_2 – tratando-o com solução de HCl para obtenção de MgCl_2 (sal solúvel).



Evapora-se a água para obter $\text{MgCl}_{2(s)}$ e em seguida funde-se este sal para fazer a eletrólise ígnea do mesmo, e assim obter $\text{Mg}_{(s)}$ no cátodo e $\text{Cl}_{2(g)}$ no ânodo, conforme as semi-reações e equação global a seguir:

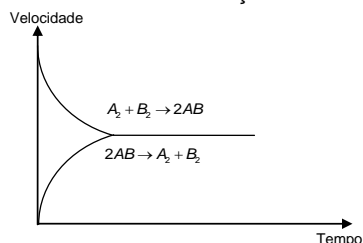


Obs.: Poderíamos, a partir da obtenção do hidróxido de magnésio, realizar um aquecimento (para desidratação e formação de $\text{MgO}_{(s)}$) (óxido de magnésio) e posterior eletrólise ígnea desse óxido. No entanto, optamos por outra rota visto que a temperatura de fusão do óxido é muito maior que a do cloreto.

QUESTÃO 25

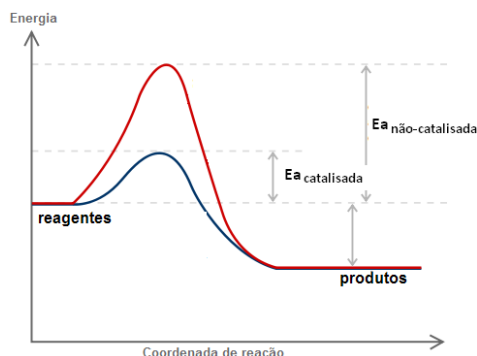
A figura apresenta a variação de velocidade em função do tempo para a reação química hipotética não catalisada representada pela equação $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$.

Reproduza esta figura no caderno de soluções, incluindo no mesmo gráfico, além das curvas da reação catalisada, as da reação não catalisada, explicitando ambas as condições.



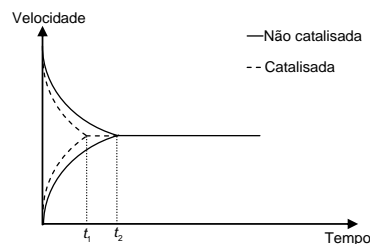
Resolução

Catálise é o fenômeno no qual a velocidade de uma reação química é alterada pela adição de uma substância (chamada de catalisador). Catalisadores agem proporcionando um novo caminho reacional, o qual, normalmente, tem uma menor energia de ativação, permitindo o aumento da velocidade da reação. Portanto, até aqui sabemos que a reação ocorrerá mais rapidamente.



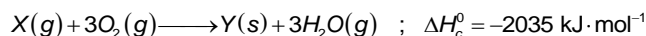
É interessante lembrar que o catalisador altera tanto a velocidade da reação direta quanto a velocidade da reação inversa. Desta forma todos os parâmetros termodinâmicos como entalpia, energia interna, entropia ou energia livre de Gibbs não são alterados. Portanto a constante de equilíbrio da reação não é alterada. Desta forma a proporção entre reagentes e produtos no equilíbrio permanece a mesma.

Resumindo, o único efeito do catalisador no sistema acima é permitir que o equilíbrio seja atingido mais rapidamente, como mostra a figura abaixo.



QUESTÃO 26

Considere a reação de combustão do composto X, de massa molar igual a $27,7 \text{ g/mol}^{-1}$, representada pela seguinte equação química balanceada:



Calcule o valor numérico, em kJ, da quantidade de calor liberado na combustão de:

- $1,0 \times 10^3 \text{ g}$ de X
- $1,0 \times 10^2 \text{ mol}$ de X
- $2,6 \times 10^{22}$ moléculas de X
- uma mistura de $10,0 \text{ g}$ de X e $10,0 \text{ g}$ de O_2

Resolução

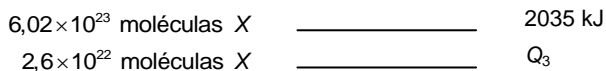
a) Temos que:

$$\begin{aligned} 27,7 \text{ g X} &\quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 2035 \text{ kJ} \\ 1,0 \times 10^3 \text{ g X} &\quad \underline{\hspace{2cm}} \quad Q_1 \\ \Rightarrow &\quad \boxed{Q_1 = 73465,7 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

b) Temos que:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol X} &\quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 2035 \text{ kJ} \\ 100 \text{ mol X} &\quad \underline{\hspace{2cm}} \quad Q_2 \\ \Rightarrow &\quad \boxed{Q_2 = 203500 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

c) Temos que:



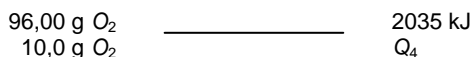
$$\Rightarrow \boxed{Q_3 = 87,89 \text{ kJ}}$$

d) A massa molar do O_2 é $2 \times 16,00 = 32,00 \text{ g}$.

Observe que pela reação, 1 mol de X reage com 3 mol de O_2 . Isto é, 27,7 g de X reagem com $3 \times 32,00 = 96,00 \text{ g}$ de O_2 .

Dispondo de 10,0 g de X e 10,0 g de O_2 , o oxigênio passa a ser limitante para a reação, pois seria necessário dispor de uma massa maior de O_2 para reagir com 10,0 g de X.

Assim, fazemos a proporção com os 10,0 g de O_2 que efetivamente reagem:



$$\Rightarrow \boxed{Q_4 = 212 \text{ kJ}}$$

QUESTÃO 27

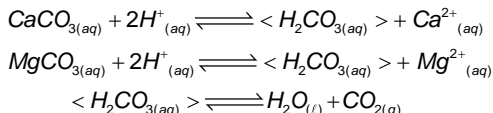
Considere dois lagos naturais, um dos quais contendo rocha calcárea ($CaCO_3$ e $MgCO_3$) em contato com a água.

Discuta o que acontecerá quando houver precipitação de grande quantidade de chuva ácida ($pH < 5,6$) em ambos os lagos. Devem constar de sua resposta os equilíbrios químicos envolvidos.

Resolução

Considerando o lago natural que **não** contém rocha calcária, a precipitação ácida ($pH < 5,6$) irá contribuir para a redução do pH do lago (meio mais ácido), pois será introduzido um excesso de íons H^+ no meio.

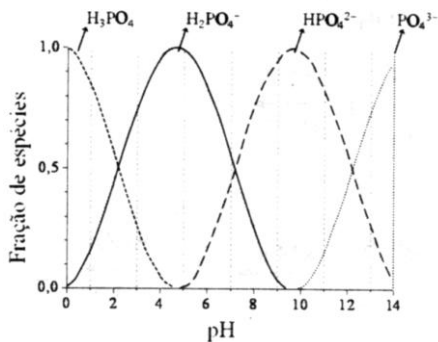
Já no lago contendo rocha calcária, os íons H_3O^+ introduzidos pela precipitação ácida podem reagir com a rocha, conforme é mostrado na reação abaixo:



Embora haja a formação de ácido carbônico, este ácido é instável, decompondo-se em água e gás carbônico. Logo, não há um acúmulo de íons H^+ e não haverá uma variação significativa no pH do lago, enquanto existirem rochas calcárias nele.

QUESTÃO 28

A figura representa o diagrama de distribuição de espécies para o ácido fosfórico em função do pH.



Com base nesta figura, pedem-se:

a) Os valores de pK_a^1 , pK_a^2 e pK_a^3 , sendo K_a^1 , K_a^2 e K_a^3 , respectivamente, a primeira, segunda e terceira constantes de dissociação do ácido fosfórico.

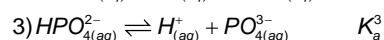
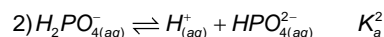
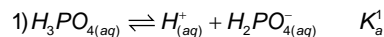
b) As substâncias necessárias para preparar uma solução tampão de pH 7,4, dispondo-se do ácido fosfórico e respectivos sais de sódio. Justifique.

c) A razão molar das substâncias escolhidas no item b).

d) O procedimento experimental para preparar a solução tampão do item b).

Resolução

a) Para calcularmos os valores dos pK_a 's, consideraremos as seguintes reações de ionização e as respectivas constantes de ionização para o ácido fosfórico abaixo:



As constantes de ionização podem ser obtidas a partir do gráfico. Para a primeira reação de ionização, levaremos em consideração o ponto onde a fração de espécies é igual a 0,5 e o pH é igual a 2.

Se $[H^+] = 10^{-2}$ da proporção estequiométrica da reação 1) podemos afirmar que $[H_2PO_4^-] = [H^+]$. Como a fração de espécies é 0,5, podemos dizer que $[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-] = [H^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$

Como $K_a^1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$, então $K_a^1 = [H^+]$ e portanto:

$$pH = \boxed{pK_a^1 = 2}$$

Seguindo o mesmo raciocínio para as outras duas equações temos:

- Segunda ionização:

$$[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}] = [H^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Como $K_a^2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ então $K_a^2 = [H^+]$ e portanto,

$$pH = \boxed{pK_a^2 = 7}$$

- Terceira ionização

$$[HPO_4^{2-}] = [PO_4^{3-}] = [H^+] = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Como $K_a^3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$ então $K_a^3 = [H^+]$ e portanto,

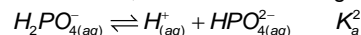
$$pH = \boxed{pK_a^3 = 12}$$

b) Uma solução-tampão é constituída por um ácido fraco e sua base conjugada. Um bom tampão é aquele que apresenta uma relação [ácido fraco]/[base conjugada] mais próxima de 1, pois este tampão resistirá a variação de pH igualmente, tanto para adição de ácido como para adição de base. Analisando o gráfico, o sistema que apresenta uma relação quantitativa próxima de 1 para o pH pretendido é o par:

$$[H_2PO_4^-] / [HPO_4^{2-}]$$

Portanto, as substâncias escolhidas devem ser NaH_2PO_4 (di-hidrogenofosfato de sódio) e $NaHPO_4$ (mono-hidrogenofosfato de sódio).

c) Para se calcular esta razão, consideramos o seguinte equilíbrio:



O cálculo da constante é dado por:

$$K_a^2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

Desenvolvendo, chegamos a uma relação mais facilmente trabalhável:

$$-\log K_a^2 = -\log \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$pK_a^2 = pH + \log \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}$$

Substituindo os valores para pK_a e pH:

$$7,0 = 7,4 + \log \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} \Rightarrow -0,4 = \log \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} \Rightarrow \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = 10^{-0,4} = 0,39$$

Dessa forma, a razão entre $NaHPO_4$ (mono-hidrogenofosfato de sódio) e NaH_2PO_4 (di-hidrogenofosfato de sódio) é de $10^{-0,4}$ ou aproximadamente 0,39.

d) As soluções tampão são preparadas geralmente com as concentrações das espécies variando entre 0,1 mol/L e 0,5 mol/L.

Adotando que as concentrações do par $[H_2PO_4^-]/[HPO_4^{2-}]$ na solução serão ambas 0,1 mol/L, e conhecendo as massas molares de NaH_2PO_4 (120 g/mol) e Na_2HPO_4 (142 g/mol), para preparar 1L de solução deve-se:

- Pesar 12 g de NaH_2PO_4 ;
- Pesar 14,2g de Na_2HPO_4 ;
- Adicionar as duas substâncias a um balão volumétrico inicialmente vazio;
- Colocar pequena quantidade de água (suficiente para dissolver os sais), tampar o balão e agitá-lo cuidadosamente para dissolver as substâncias;
- Completar com água o volume do balão para 1L, acertando o menisco, homogeneizando a solução final.

QUESTÃO 29

A nitrocelulose é considerada uma substância química explosiva, sendo obtida a partir da nitração da celulose. Cite outras cinco substâncias explosivas sintetizadas por processos de nitração.

Resolução

1) NITROGLICERINA:

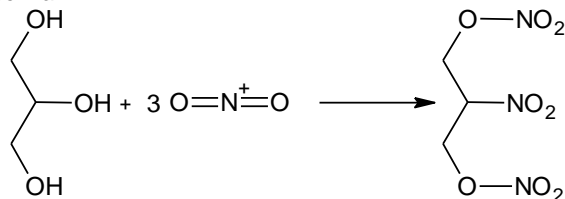
É um composto altamente explosivo obtido pela reação entre ácido nítrico concentrado, ácido sulfúrico e glicerol.

Seu nome IUPAC é 1,2,3-trinitroxipropano, cuja fórmula molecular é $C_3H_5N_3O_9$. A nitroglicerina é um líquido à temperatura ambiente, o que o torna um explosivo altamente sensível.

A nitroglicerina é obtida a partir da reação de nitração do glicerol. A reação pode ser dividida em duas etapas, na primeira etapa, o ácido nítrico reage como ácido sulfúrico para formar o íon nitrônio, conforme mostra a reação abaixo:

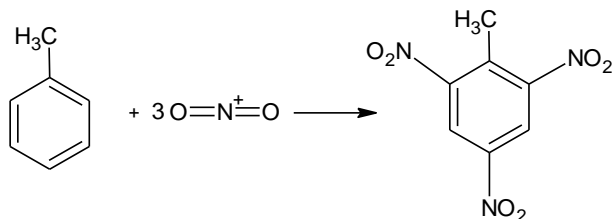


Na segunda etapa o íon nitrônio reage com o glicerol para formar a nitroglicerina.



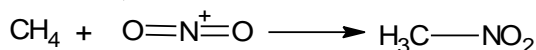
2) TRINITROTOLUENO (TNT).

Ou mais especificamente 2,4,6-trinitrotolueno, é um composto químico com a fórmula $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$. TNT é um dos explosivos mais usados para aplicações militares e industriais, com a vantagem de ter um menor risco de detonação acidental comparado a nitroglicerina por exemplo.



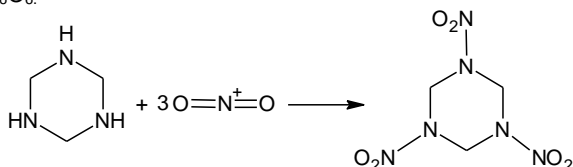
3) NITROMETANO.

É um composto orgânico com fórmula molecular CH_3NO_2 . É também usado como aditivo em carros de corrida e motores de combustão interna em miniatura, como os usados em modelos rádio-controlados.



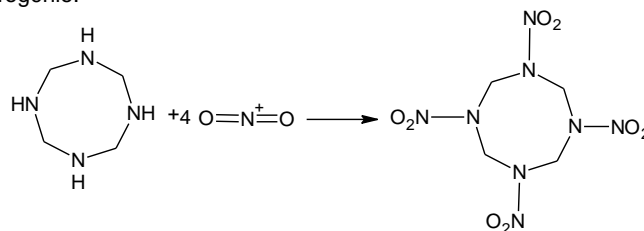
4) RDX (Royal Demolition eXplosive).

Também conhecido como ciclotrimetileno-trinitro-amina, é um explosivo mais poderoso que o TNT amplamente utilizado em aplicações militares e industriais, o qual foi amplamente utilizado na segunda guerra mundial. O mesmo possui fórmula molecular igual a $C_3H_6N_6O_6$.



5) HMX (High-velocity Military eXplosive).

Cuja fórmula molecular é $C_4H_8N_8O_8$ é um poderoso explosivo quimicamente relacionados com RDX. A estrutura molecular do HMX é composto de um anel de oito membros de alternância de átomos de carbono e nitrogênio, com um grupo nitro ligado a cada átomo de nitrogênio.

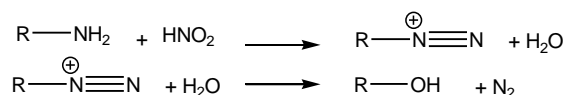


QUESTÃO 30

Explique como diferenciar experimentalmente uma amina primária de uma secundária por meio da reação com o ácido nitroso. Justifique a sua resposta utilizando equações químicas para representar as reações envolvidas.

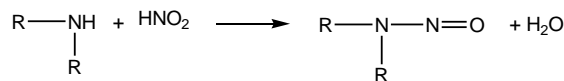
Resolução

Aminas primárias, não aromáticas, reagem com ácido nitroso (HNO_2) em meio aquoso formando um sal de diazônio, que se decompõe para formar (entre outros compostos) um álcool como produto principal, e liberando gás nitrogênio (N_2) segundo as reações a seguir:



Logo, quando aminas primárias não aromáticas reagem com ácido nitroso (HNO_2), observa-se experimentalmente o desprendimento de gás.

Por outro lado, aminas secundárias reagem com ácido nitroso (HNO_2) formando uma nitrosamina, conforme a reação a seguir:



O composto formado é estável e, portanto, não se decompõe e não libera gás como produto. Frequentemente, o grupo funcional $N=N=O$, pode absorver luz na região do visível, conferindo uma coloração à solução. Assim, no caso de amina secundária a evidência experimental seria a não liberação de gás e a provável mudança de cor do composto.

Observação: No caso de aminas primárias aromáticas, o sal de diazônio formado é estabilizado pela conjugação com o anel, podendo não haver liberação de gás. Dessa forma, a reatividade de aminas primárias aromáticas é diferente de aminas primárias alifáticas.

Equipe desta resolução

Química

Roberto Bineli Muterle
Thiago Inácio Barros Lopes
Vinícius Garcia Freaza

Revisão

Edson Vilela Gadbem
Eliel Barbosa da Silva
Fabiano Gonçalves Lopes
Frederico Luís Oliveira Vilela
Marcelo Duarte Rodrigues Cecchino Zabani

Digitação, Diagramação e Publicação

Rafaela Cristina de Campos
Rebeca Higino Silva Santos