

ELITE
PRÉ-VESTIBULAR
c a m p i n a s

Resolve

Resolve

Resolve

Aprova



ITA 2006
QUÍMICA

QUESTÃO 1

Considere uma amostra nas condições ambientes que contém uma mistura racêmica constituída das substâncias dextrógira e levógira do tartarato duplo de sódio e amônio. Assinale a opção que contém o método mais adequado para a separação destas substâncias.

- a) Catação b) Filtração c) Destilação
d) Centrifugação e) Levigação

Resolução Alternativa A

O tartarato duplo de sódio e amônio apresenta-se como um sal sólido nas condições ambientes e possui forma cristalina diferente para cada enantiômero (dextrógiro e levógiro). Sendo assim, os cristais de cada isômero óptico desse sal são distinguíveis no microscópio e podem ser separados pelo processo de catação, assim como fez Pasteur no século XIX.

QUESTÃO 2

Considere os seguintes óxidos (I, II, III, IV e V)

- I. CaO II. N₂O₅ III. Na₂O
IV. P₂O₅ V. SO₃

Assinale a opção que apresenta os óxidos que, quando dissolvidos em água pura, tornam o meio ácido.

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

Resolução Alternativa D

Os óxidos I e III são óxidos básicos e os óxidos II, IV e V são óxidos ácidos. Veja:

CaO:	CaO + H ₂ O → Ca(OH) ₂	Meio básico
N₂O₅:	N ₂ O ₅ + H ₂ O → 2 HNO ₃	Meio ácido
Na₂O:	Na ₂ O + H ₂ O → 2 NaOH	Meio básico
P₂O₅:	P ₂ O ₅ + H ₂ O → 2 HPO ₃	Meio ácido
	P ₂ O ₅ + 2 H ₂ O → H ₄ P ₂ O ₇	Meio ácido
	P ₂ O ₅ + 3 H ₂ O → 2 H ₃ PO ₄	Meio ácido
SO₃:	SO ₃ + H ₂ O → H ₂ SO ₄	Meio ácido

Assim, os óxidos que tornam o meio ácido são II, IV e V

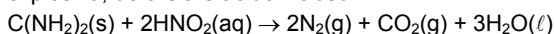
QUESTÃO 3

Assinale a opção que apresenta a equação química que representa uma reação envolvendo a uréia [CO(NH₂)₂] que NÃO ocorre sob aquecimento a 90°C e pressão de 1 atm.

- a) C(NH₂)₂(s) + 2HNO₂(aq) → 2N₂(g) + CO₂(g) + 3H₂O(l)
b) CO(NH₂)₂(s) → N₂(g) + 1/2 O₂(g) + CH₄(g)
c) CO(NH₂)₂(s) + H₂O(l) → 2NH₃(g) + CO₂(g)
d) CO(NH₂)₂(s) + H₂O(l) + 2HCl₂(aq) → 2NH₄Cl(aq) + CO₂(g)
e) CO(NH₂)₂(s) + 2NaOH(aq) → Na₂CO₃(aq) + 2NH₃(g)

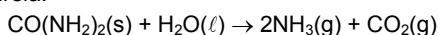
Resolução Alternativa B

Reação explosiva, de uréia e ácido nitroso:

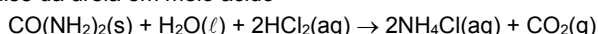


Reação de decomposição da uréia: precisa de uma temperatura maior para ocorrer, não acontecendo nas condições do enunciado
CO(NH₂)₂(s) → N₂(g) + 1/2 O₂(g) + CH₄(g)

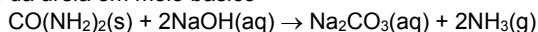
Hidrólise da uréia:



Hidrólise da uréia em meio ácido



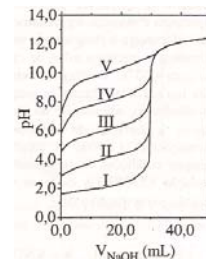
Hidrólise da uréia em meio básico



QUESTÃO 4

São fornecidas as seguintes informações a respeito de titulação ácido-base:

- a) A figura mostra as curvas de titulação de 30,0 mL de diferentes ácidos (I, II, III, IV e V), todos a 0,10 mol.L⁻¹, com uma solução aquosa 0,10 mol.L⁻¹ em NaOH.
b) O indicador fenolftaleína apresenta o intervalo de mudança de cor entre pH 8,0 e 10,0, e o indicador vermelho de metila, entre pH 4,0 e 6,0.



Considerando estas informações, é CORRETO afirmar que:

- a) o indicador vermelho de metila é mais adequado que a fenolftaleína para ser utilizado na titulação do ácido IV.
b) o indicador vermelho de metila é mais adequado que a fenolftaleína para ser utilizado na titulação do ácido V.
c) o ácido III é mais forte que o ácido II.
d) os dois indicadores (fenolftaleína e vermelho de metila) são adequados para a titulação do ácido I.
e) os dois indicadores (fenolftaleína e vermelho de metila) são adequados para a titulação do ácido III.

Resolução Alternativa D

Pelo gráfico, os pontos de viragem dos ácidos ocorrem nos seguintes valores de pH:

- I) pH=4,0
II) pH=5,0
III) pH=8,0
IV) pH=9,0
V) pH=11,0

O indicador:

- Fenolftaleína muda de cor de pH 8 a 10
- Vermelho de metila muda de cor de pH 4 a 6

- a) **Falso**, por que a viragem do ácido ocorre em pH=9, portanto a fenolftaleína é a mais indicada;
b) **Falso**, por que a mudança de cor da fenolftaleína é mais próxima do pH de viragem;
c) **Falso**, por que os dois ácidos têm a mesma concentração, mas o ácido III possui pH maior, isto é, **o ácido II é mais forte que o III**;
d) **Verdadeiro**, pode-se utilizar o vermelho de metila que muda de cor entre pH 4 e 6, pois a titulação termina em pH=4. Mas com um volume de NaOH ligeiramente superior ao do ponto final, o pH sobe para 11, provocando também a viragem da fenolftaleína;
e) **Falso**, pois a titulação termina num pH maior que a viragem do indicador.

QUESTÃO 5

Considere as seguintes afirmações a respeito da variação, em módulo, da entalpia (ΔH) e da energia interna (ΔU) das reações químicas, respectivamente representadas pelas equações químicas abaixo, cada uma mantida a temperatura e pressão constantes:

- I. H₂O(g) + 1 / 2 O₂(g) → H₂O₂(g) ; |ΔH_I| > |ΔU_I|
II. 4NH₃(g) + N₂(g) → 3N₂H₄(g) ; |ΔH_{II}| < |ΔU_{II}|
III. H₂(g) + F₂(g) → 2HF(g) ; |ΔH_{III}| > |ΔU_{III}|
IV. HCl(g) + 2O₂(g) → HClO₄(l) ; |ΔH_{IV}| < |ΔU_{IV}|
V. CaO(s) + 3C(s) → CO(g) + CaC₂(s) ; |ΔH_V| > |ΔU_V|

Das afirmações acima, estão CORRETAS

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

Resolução Sem resposta

Sabe-se que ΔH = ΔU + pΔV = ΔU + ΔnRT, com Δn igual à variação do número de mols de partículas gasosas por mol de reação. Assim:

- I) ΔH = ΔU + ΔnRT = ΔU + (1-1,5)RT
Assim ΔH = ΔU - 0,5.RT ⇒ ΔH < ΔU
II) ΔH = ΔU + ΔnRT = ΔU + (3-5)RT
Assim ΔH = ΔU - 2.RT ⇒ ΔH < ΔU
III) ΔH = ΔU + ΔnRT = ΔU + (2-2)RT
Assim ΔH = ΔU - 0.RT ⇒ ΔH = ΔU ⇒ |ΔH| = |ΔU|
(afirmação III incorreta)

IV) $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT = \Delta U + (0-3)RT$
Assim $\Delta H = \Delta U - 3.RT \Rightarrow \Delta H < \Delta U$

V) $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT = \Delta U + (1-0)RT$
Assim $\Delta H = \Delta U + 1.RT \Rightarrow \Delta H > \Delta U$

Caso as comparações entre ΔH e ΔU não estivessem em módulo, poder-se-ia concluir a partir daí que a alternativa correta é a C, porém, da forma como foi enunciada a questão, com a comparação entre os **módulos** de ΔH e ΔU fica impossível ao estudante identificar quais itens estão corretos e quais estão errados.

QUESTÃO 6

Considere as afirmações abaixo, todas relativas à temperatura de 25 °C, sabendo que os produtos de solubilidade das substâncias hipotéticas XY, XZ e XW são, respectivamente, iguais a 10^{-9} , 12^{-12} e 10^{-16} , naquela temperatura.

I. Adicionando-se 1×10^{-3} mol do ânion W proveniente de um sal solúvel a 100 mL de uma solução aquosa saturada em XY sem corpo de fundo, observa-se a formação de um sólido.

II. Adicionando-se 1×10^{-3} mol do ânion Y proveniente de um sal solúvel a 100 mL de uma solução aquosa saturada em XW sem corpo de fundo, não se observa a formação de sólido.

III. Adicionando-se 1×10^{-3} mol de XZ sólido a 100 mL de uma solução aquosa contendo 1×10^{-3} mol/L de um ânion Z proveniente de um sal solúvel, observa-se um aumento da quantidade de sólido.

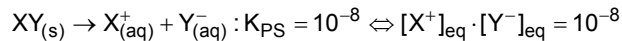
IV. Adicionando-se uma solução aquosa saturada em XZ sem corpo de fundo a uma solução aquosa saturada em XY sem corpo de fundo, observa-se a formação de um sólido.

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

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

Resolução **Alternativa A**

Afirmção I é verdadeira: Adiciona-se 10^{-3} mol de W a 100ml de solução saturada em XY



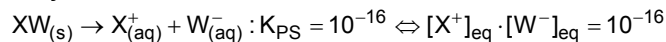
$$[X^+]_0 = [Y^-]_0 = 10^{-4}M$$

$$[W^-]_0 = 10^{-2}M$$

$$[W^-]_0 \cdot [X^+]_0 = 10^{-6} > K_{PS}XW$$

Haverá precipitação de XW.

Afirmção II é verdadeira: Adiciona-se 10^{-3} mol de Y a 100ml de solução saturada em XW



$$[X^+]_0 = [W^-]_0 = 10^{-8}M$$

$$[Y^-]_0 = 10^{-2}M$$

$$[Y^-]_0 \cdot [X^+]_0 = 10^{-10} < K_{PS}XY$$

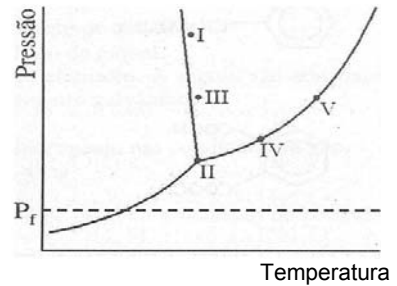
Não haverá precipitação de XY.

Afirmção III é falsa: Adiciona-se 10^{-3} mol de XZ sólido a 100ml de solução 10^{-3} M em Z. Neste caso, observar-se-á a dissolução de parte do sólido até que o produto das concentrações dos íons X^+ e Z^- seja igual a $K_{PS}XZ$.

Afirmção IV é falsa: A mistura de soluções aquosas saturadas da mesma substância na mesma temperatura não altera as concentrações dos íons envolvidos. A mistura resultante será uma solução aquosa saturada em XZ.

QUESTÃO 7

O diagrama de fases da água está representado na figura. Os pontos indicados (I, II, III, IV e V) referem-se a sistemas contendo uma mesma massa de água líquida pura em equilíbrio com a(s) eventual(is) fase(s) termodinamicamente estável(is) em cada situação. Considere, quando for o caso, que os volumes iniciais da fase vapor são iguais. A seguir, mantendo-se as temperaturas de cada sistema constantes, a pressão é reduzida até P_f . Com base nestas informações, assinale a opção que apresenta a relação ERRADA entre os números de mol de vapor de água (n) presentes nos sistemas, quando a pressão é igual a P_f .



- a) $n_I < n_{III}$ b) $n_I < n_{IV}$
c) $n_{III} < n_{II}$ d) $n_{III} < n_V$
e) $n_{IV} < n_V$

Resolução **Alternativa A**

Situação inicial:

- I) água líquida
II) água sólida + água líquida + água vapor
III) água líquida
IV) água líquida + água vapor
V) água líquida + água vapor

Como a massa de água líquida é a mesma, podemos calcular a massa total dos sistemas no início:

- I) $m_{(l)}$
II) $m_{(l)} + m_{(s)} + m_{(v)}$
III) $m_{(l)}$
IV) $m_{(l)} + m_{(v)}$
V) $m_{(l)} + m_{(v)}$

Como a pressão e a temperatura em V são maiores que em IV, então $m_{IV(v)} < m_{V(v)}$, logo a relação em massas totais é:

$$m_I = m_{III} < m_{IV} < m_V < m_{II}$$

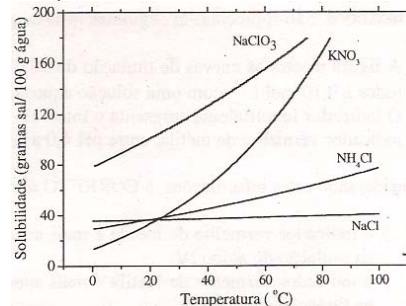
Situação final:

Quando $P = P_f$ todos os sistemas estão totalmente na fase gasosa. Daí vale a relação em massa acima, que é a mesma para o número de mols.

$$n_I = n_{III} < n_{IV} < n_V < n_{II}$$

QUESTÃO 8

Considere um calorímetro adiabático e isotérmico, em que a temperatura é mantida rigorosamente constante e igual a 40°C. No interior deste calorímetro é posicionado um frasco de reação cujas paredes permitem a completa e imediata troca de calor. O frasco de reação contém 100 g de água pura a 40°C. Realizam-se cinco experimentos, adicionando uma massa m_1 de um sal X ao frasco de reação. Após o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico, adiciona-se ao mesmo frasco uma massa m_2 de um sal Y e mede-se a variação de entalpia de dissolução (ΔH). Utilizando estas informações e as curvas de solubilidade apresentadas na figura, excluindo quaisquer condições de metaestabilidade, assinale a opção que apresenta a correlação CORRETA entre as condições em que cada experimento foi realizado e o respectivo ΔH .



- a) Experimento 1: X = KNO₃; $m_1 = 60g$;
Y = KNO₃; $m_2 = 60g$; $\Delta H > 0$
b) Experimento 2: X = NaClO₃; $m_1 = 40g$;
Y = NaClO₃; $m_2 = 40g$; $\Delta H > 0$
c) Experimento 3: X = NaCl; $m_1 = 10g$;
Y = NaCl; $m_2 = 10g$; $\Delta H < 0$
d) Experimento 4: X = KNO₃; $m_1 = 60g$;
Y = NaClO₃; $m_2 = 60g$; $\Delta H = 0$
e) Experimento 5: X = KNO₃; $m_1 = 60g$;
Y = NH₄Cl; $m_2 = 60g$; $\Delta H < 0$

Resolução **Alternativa B**

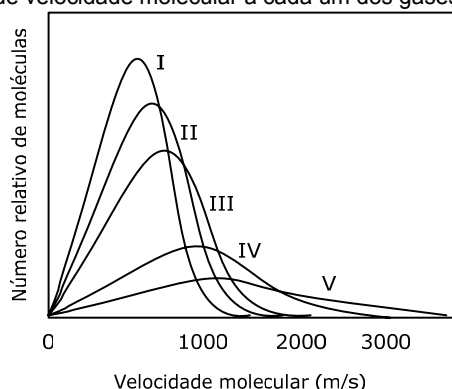
A dissolução dos sais em questão são endotérmicas ($\Delta H > 0$), uma vez que sua solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, como pode ser visto no gráfico de solubilidade *versus* temperatura. Precisamos então analisar os experimentos 1 e 2.

Experimento 1: Acrescentando-se 60g de KNO_3 em 100g de água obtém-se a saturação da solução. Com o novo acréscimo de mais 60g de KNO_3 o sal não se dissolve e se encontra no corpo de fundo da solução, inviabilizando a medida da entalpia de dissolução desse sistema.

Experimento 2: Já no caso do $NaClO_3$, o acréscimo de 40g de soluto em 100g de água não leva à saturação do solvente, permitindo, pois, a medida da entalpia do processo de solubilização com o acréscimo de mais sal.

QUESTÃO 9

A figura mostra cinco curvas de distribuição de velocidade molecular para diferentes gases (I, II, III, IV e V) a uma dada temperatura. Assinale a opção que relaciona CORRETAMENTE a curva de distribuição de velocidade molecular a cada um dos gases.



- a) I = H_2 , II = He, III = O_2 , IV = N_2 e V = H_2O
 b) I = O_2 , II = N_2 , III = H_2O , IV = He e V = H_2
 c) I = He, II = H_2 , III = N_2 , IV = O_2 e V = H_2O
 d) I = N_2 , II = O_2 , III = H_2 , IV = H_2O e V = He
 e) I = H_2O , II = N_2 , III = O_2 , IV = H_2 e V = He

Resolução Alternativa B

Moléculas de gases ideais nas mesmas condições de pressão e temperatura apresentam a mesma energia cinética. Desta maneira, moléculas que apresentam maior massa devem apresentar menor valor de velocidade média, nas mesmas condições. Do gráfico, nota-se que a sequência decrescente de velocidades médias é: $v_V > v_{IV} > v_{III} > v_{II} > v_I$. Então, a sequência correta de massas molares deve ser: $M_V < M_{IV} < M_{III} < M_{II} < M_I$. Assim, a associação correta de números e substâncias é: I- O_2 , II- N_2 , III- H_2O , IV-He, V- H_2 .

QUESTÃO 10

Considere as respectivas reações químicas representadas pelas seguintes equações químicas:

- I. $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 \rightarrow 1X + 2Y + 8H_2O + 5O_2$
 II. $4CrO_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow 2Z + 6H_2O + 3O_2$
 III. $2K_2Cr_2O_7 + 10H_2SO_4 \rightarrow 4KHSO_4 + 2W + 8H_2O + 3O_2$

Em relação às equações químicas I, II e III é CORRETO afirmar que

- a) o produto X é $KHSO_4$.
 b) o produto Y é $Mn(SO_4)_2$.
 c) o produto Z é $CrSO_4$.
 d) o peróxido de hidrogênio atua como agente oxidante.
 e) os produtos Z e W representam o mesmo composto químico.

Resolução Alternativa E

Completando as reações, temos que:

- I. $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 \rightarrow 1K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$
 II. $4CrO_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3O_2$
 III. $2K_2Cr_2O_7 + 10H_2SO_4 \rightarrow 4KHSO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 8H_2O + 3O_2$

Assim:

- Composto X - K_2SO_4
 Composto Y - $MnSO_4$
 Composto Z - $Cr_2(SO_4)_3$
 Composto W - $Cr_2(SO_4)_3$

Obs.: Como na primeira reação o oxigênio do H_2O_2 se oxida para formar oxigênio gasoso (O_2), o peróxido de hidrogênio é agente redutor.

QUESTÃO 11

Assinale a opção que apresenta a substância que pode exibir comportamento de cristal líquido, nas condições ambientes.

- a)
- b)
- c)
- d)
- e)

Resolução Alternativa D

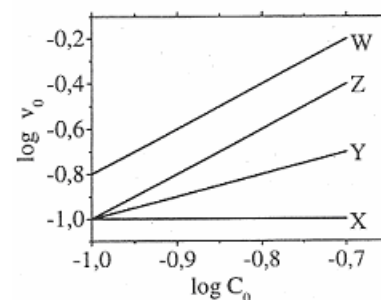
O **Cristal Líquido** é um estado da matéria intermediário entre o estado sólido e o líquido: um estado **mesomórfico** (do Grego *mesos morphe*: entre dois estados). O nome dado à molécula que origina uma mesofase é **Mesógenos**. Um líquido é isotrópico: qualquer propriedade física verificada independe da direção da medida. Um sólido, por outro lado, possui planos de simetria, é anisotrópico. Em geral, os requerimentos moleculares para um cristal líquido podem ser resumidos como:

- As moléculas necessitam ser estruturalmente anisotrópicas
- Precisam possuir, na maioria dos casos, dipolos permanentes
- Serem polarizadas anisotropicamente

De maneira geral, compostos que podem formar cristais líquidos tendem a ter moléculas compridas e razoavelmente rígidas. Portanto, das moléculas citadas, a que pode exibir o comportamento de cristal líquido é a D

QUESTÃO 12

Considere quatro séries de experimentos em que quatro espécies químicas (X, Y, Z e W) reagem entre si, à pressão e temperatura constantes. Em cada série, fixam-se as concentrações de três espécies e varia-se a concentração (C_0) da quarta. Para cada série, determina-se a velocidade inicial da reação (v_0) em cada experimento. Os resultados de cada série são apresentados na figura, indicados pelas curvas X, Y, Z e W, respectivamente. Com base nas informações fornecidas, assinale a opção que apresenta o valor CORRETO da ordem global da reação química.



- a) 3
 b) 4
 c) 5
 d) 6
 e) 7

Resolução Alternativa C

É sabido que $v_0 = k[X]^x[Y]^y[Z]^z[W]^w$, com x, y, z e w determinados experimentalmente.

Assim:

$$\log v_0 = \log k + x \log[X] + y \log[Y] + z \log[Z] + w \log[W]$$

Mantendo a temperatura constante e a concentração de todas as substâncias com exceção de uma, temos, que, quando $\log [ESPÉCIE]$ passa de -1 a -0,7 (varia 0,3 unidades):

- l) para variação de $[X]$: $\log v_0$ se mantém constante. Assim, $x = 0$;

II) para variação de [Y]: $\log v_0$ passa de -1 para -0,7 (varia 0,3 unidades). **Assim, $y = 1$** ;
 III) para variação de [Z]: $\log v_0$ passa de -1 para -0,4 (varia 0,6 unidades). **Assim, $z = 2$** ;
 IV) para variação de [W]: $\log v_0$ passa de -0,8 para -0,2 (varia 0,6 unidades). **Assim, $w = 2$** .

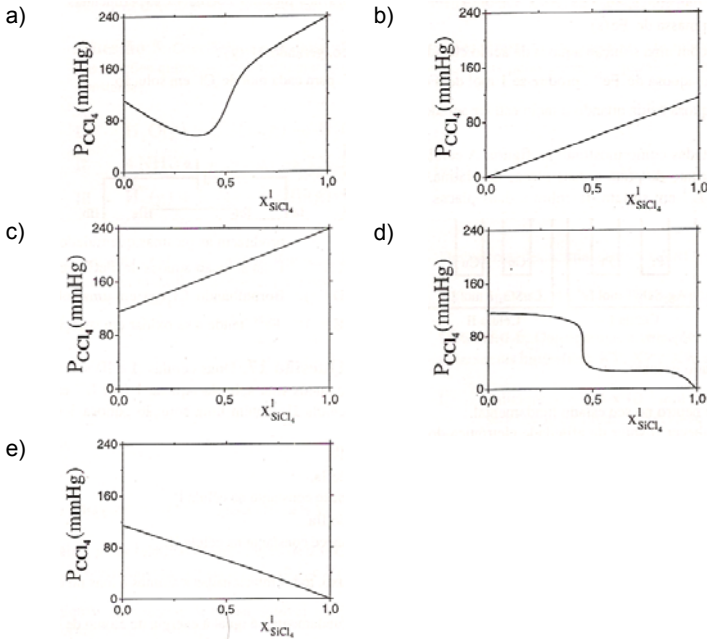
Portanto, a lei da velocidade da reação é:

$$v = k[X]^0[Y]^1[Z]^2[W]^2$$

Como a soma $x+y+z+w$ é a ordem da reação, temos que a reação é de **ordem 5**

QUESTÃO 13

Considere soluções de $\text{SiCl}_4/\text{CCl}_4$ de frações molares variáveis, todas a 25°C . Sabendo que a pressão de vapor do CCl_4 a 25°C é igual a 114,9 mmHg, assinale a opção que mostra o gráfico que melhor representa a pressão de vapor de CCl_4 (P_{CCl_4}) em função da fração molar de SiCl_4 no líquido ($X_{\text{SiCl}_4}^1$).



Resolução **Alternativa E**

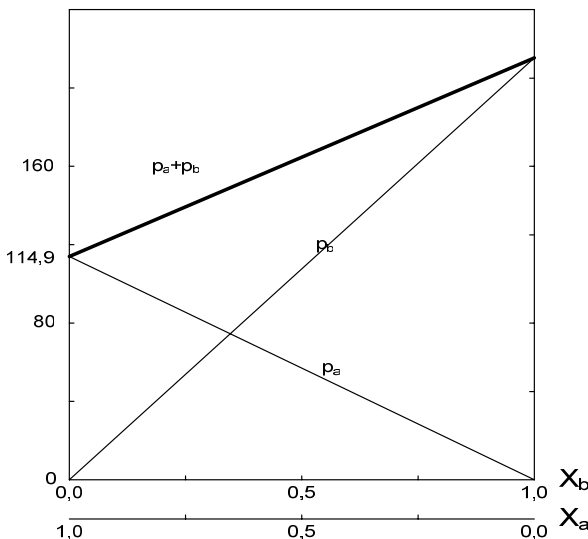
Segundo a lei de Raoult, quando dois líquidos infinitamente miscíveis são postos juntos, a pressão de vapor de cada um é reduzida pela pressão de vapor do outro, de maneira que cada componente em uma solução contribui proporcionalmente a sua fração molar na mistura. A pressão total de vapor é igual a soma das pressões de vapor exercidas por cada componente, na mistura. Assim, temos:

$$p_a = X_a \cdot p_{0a}$$

$$p_b = X_b \cdot p_{0b}$$

$$p_{\text{mistura}} = p_a + p_b$$

Os gráficos das pressões parciais de cada componente na mistura, são:



Como a pergunta busca o gráfico que melhor representa a pressão de vapor do componente CCl_4 (p_a), temos que a curva que representa esta pressão se encontra na alternativa E.

QUESTÃO 14

Um recipiente fechado, mantido a volume e temperatura constantes, contém a espécie química X no estado gasoso a pressão inicial P_0 . Esta espécie decompõe-se em Y e Z de acordo com a seguinte equação química:

$\text{X(g)} \rightarrow 2\text{Y(g)} + 1/2 \text{Z(g)}$. Admita que X, Y e Z tenham comportamento de gases ideais. Assinale a opção que apresenta a expressão CORRETA da pressão (P) no interior do recipiente em função do andamento da reação, em termos da fração α de moléculas de X que reagiram.

- a) $P = [1+(1/2) \alpha] P_0$
- b) $P = [1+(2/2) \alpha] P_0$
- c) $P = [1+(3/2) \alpha] P_0$
- d) $P = [1+(4/2) \alpha] P_0$
- e) $P = [1+(5/2) \alpha] P_0$

Resolução **Alternativa C**

Sendo α a fração de moléculas que reagiram e mantendo-se a temperatura e o volume constantes, a pressão total será diretamente proporcional ao número total de mols, pois:

$$p_a V = n_a RT.$$

Como a pressão parcial de cada componente também é diretamente proporcional ao seu número de mols, então:

PRESSÃO	X(g)	\rightarrow	2Y(g)	+	$1/2$ Z(g)
Inicial	P_0		0		0
Reage	αP_0		$2\alpha P_0$		$1/2 \alpha P_0$
Final	$(1-\alpha)P_0$		$2\alpha P_0$		$1/2 \alpha P_0$

Assim, a pressão final é dada pela soma das pressões parciais.

$$P = (1-\alpha)P_0 + 2\alpha P_0 + 1/2 \alpha P_0 = (1-\alpha + 2\alpha + 1/2 \alpha)P_0$$

$$P = (1 + 3/2 \alpha)P_0$$

QUESTÃO 15

Um elemento galvânico é constituído pelos eletrodos abaixo especificados, ligados por uma ponte salina e conectados a um multimetro de alta impedância.

Eletrodo a: Placa de chumbo metálico mergulhada em uma solução aquosa 1 mol L^{-1} de nitrato de chumbo.

Eletrodo b: Placa de níquel metálico mergulhada em uma solução aquosa 1 mol L^{-1} de sulfato de níquel.

Após estabelecido o equilíbrio químico nas condições-padrão, determina-se a polaridade dos eletrodos. A seguir, são adicionadas pequenas porções de KI sólido ao **Eletrodo a**, até que ocorra a inversão de polaridade do elemento galvânico.

Dados eventualmente necessários: Produto de solubilidade de PbI_2 : $K_{ps}(\text{PbI}_2) = 8,5 \times 10^{-9}$

Potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão:

$$E_{\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}}^0 = -0,13\text{V}; E_{\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}}^0 = -0,25\text{V}; E_{\text{I}^0/\text{I}_2}^0 = -0,53\text{V};$$

Assinale a opção que indica a concentração CORRETA de KI, em mol L^{-1} , a partir da qual se observa a inversão de polaridade dos eletrodos nas condições-padrão.

- a) 1×10^{-2}
- b) 1×10^{-3}
- c) 1×10^{-4}
- d) 1×10^{-5}
- e) 1×10^{-6}

Resolução **Alternativa A**

$$E_{\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}}^0 > E_{\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}}^0$$

oxidação redução

Semi-reação de oxidação: $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$ $E^0 = -0,13\text{V}$
 Semi-reação de redução: $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$ $E^0 = +0,25\text{V}$

Adição de KI ao eletrodo a:
 $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ $K_{ps} = 8,5 \times 10^{-9}$

A inversão da polaridade ocorre quando $E_{\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}} \leq E_{\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}}^0$
 $E_{\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}}^{2+} \leq -0,25$. Caso limite: $E_{\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}}^0 = -0,25$
 Cálculo da $[\text{Pb}^{2+}]$ pela Lei de Nernst:

$$E_{oxi} = E^0_{oxi} - \frac{0,059}{n} \log [Pb^{2+}]$$

Com $n=2$; $E^0_{oxi} = -0,13$; $E_{oxi} = -0,25$

$$-0,25 = -0,13 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[Pb^{2+}]}$$

$$-\log [Pb^{2+}] = 4,06$$

$$[Pb^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{PS} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 \rightarrow 8,5 \cdot 10^{-9} = 1,0 \cdot 10^{-4} [I^-]^2$$

$$[I^-] = \sqrt{8,5 \cdot 10^{-5}} \rightarrow [I^-] = 9,21 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

QUESTÃO 16

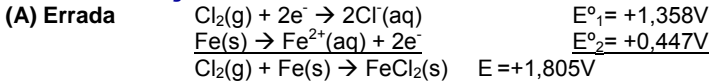
São dadas as semi-reações químicas seguintes e seus respectivos potenciais elétricos na escala do eletrodo de hidrogênio nas condições-padrão:

- I. $Cl_2(g) + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-(aq); E^0_1 = +1,358V$
- II. $Fe^{2+}(aq) + 2e^- \leftrightarrow Fe(s); E^0_{II} = -0,447V$
- III. $Fe^{3+}(aq) + 3e^- \leftrightarrow Fe(s); E^0_{III} = -0,037V$
- IV. $Fe^{3+}(aq) + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}(aq); E^0_{IV} = +0,771V$
- V. $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O(l); E^0_V = +1,229V$

Com base nestas informações, assinale a opção que contém a afirmação CORRETA, considerando as condições-padrão.

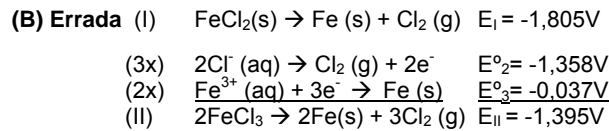
- a) A formação de $FeCl_2$ a partir de Fe fundido e Cl_2 gasoso apresenta $\Delta H > 0$.
- b) Tanto a eletrólise ígnea do $FeCl_2(s)$ quanto a do $FeCl_3(s)$, quando realizadas nas mesmas condições experimentais, produzem as mesmas quantidades em massa de $Fe(s)$.
- c) Uma solução aquosa de $FeCl_2$ reage com uma solução aquosa de ácido clorídrico, gerando $H_2(g)$.
- d) Borbulhando $Cl_2(g)$ em uma solução aquosa de Fe^{2+} , produz-se 1 mol de Fe^{3+} para cada mol de Cl^- em solução.
- e) Fe^{2+} tende a se oxidar em solução aquosa ácida quando o meio estiver aerado.

Resolução **Alternativa E**



$$\Delta G^0 = -nFE^0 \rightarrow E > 0 \rightarrow \Delta G^0 < 0, \text{ logo: reação espontânea}$$

Reação entre Fe fundido e Cl_2 gasoso para formação de $FeCl_2$ tem $\Delta S < 0$ pois a entropia ("desordem" do sistema) dos reagentes é maior (uma substância no estado líquido e outra no gasoso) é maior que a do produto (uma única substância sólida). Usando a equação de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Assim, $\Delta H = \Delta G^0 + T \Delta S$. Como tem-se: $\Delta G^0 < 0$ e $\Delta S < 0$, logo $\Delta H < 0$.



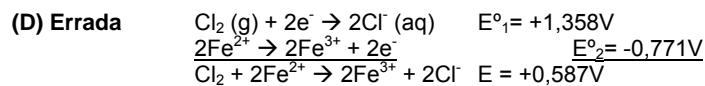
$$E_{II} / 2Fe = -0,6975V \text{ por átomo de Fe formado}$$

É necessário aplicar voltagem maior no caso de $FeCl_2$ (1,805V) para se produzir a mesma quantidade de Fe que no caso do $FeCl_3$ (0,6975V por átomo de Fe) num mesmo tempo.

(C) Errada

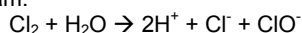
Devemos redução do H^+ e oxidação de Fe^{2+}

$$E_{Fe^{2+}/Fe} < E_{H^+/H_2} = 0 \Rightarrow Fe^{2+} \text{ não se reduz}$$

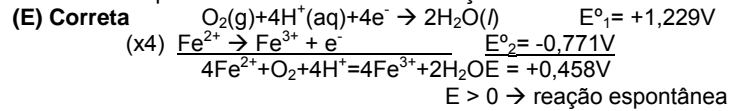


1 Fe^{3+} para cada 1 Cl^- em solução
 $E > 0 \rightarrow$ reação espontânea

O problema com esta alternativa é que parte do gás cloro, quando borbulhado em água reage espontaneamente, formando HCl e $HClO$, ácidos que se ionizam:

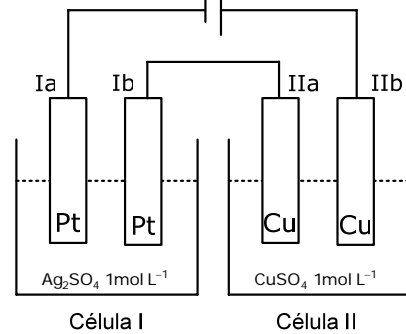


Assim, parte do Cl^- em solução vem da própria dissolução do Cl_2 , aumentando a quantidade de Cl^- e não respeitando portanto a relação 1 mol de Fe^{3+} para cada mol de Cl^- da afirmação.



QUESTÃO 17

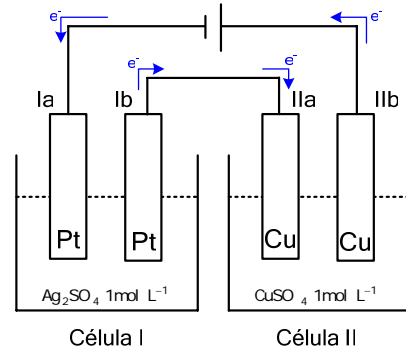
Duas células (I e II) são montadas como mostrado na figura. A célula I contém uma solução aquosa 1 mol L^{-1} em sulfato de prata e duas placas de platina. A célula II contém uma solução aquosa 1 mol L^{-1} em sulfato de cobre e duas placas de cobre. Uma bateria fornece uma diferença de potencial elétrico de 12V entre os eletrodos Ia e IIb, por um certo intervalo de tempo. Assinale a opção que contém a afirmativa ERRADA em relação ao sistema descrito.



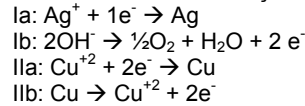
- a) Há formação de $O_2(g)$ no eletrodo Ib.
- b) Há um aumento da massa do eletrodo Ia.
- c) A concentração de íons Ag^+ permanece constante na célula I.
- d) Há um aumento de massa do eletrodo IIa.
- e) A concentração de íons Cu^{2+} permanece constante na célula II.

Resolução **Alternativa C**

O fluxo de elétrons ocorre nos sentidos:



Assim temos reação de redução nos eletrodos a e oxidação nos eletrodos b. As semi-reações que acontecem são:



Assim:

- a) Correta, por causa da oxidação da água (oxidação de OH^-)
- b) Correta, pois haverá deposição de prata metálica
- c) Errada, pois Ag^+ será consumido no eletrodo Ia, diminuindo sua concentração.
- d) Correta, havendo deposição de cobre metálico.
- e) Correta, pois a quantidade de Cu^{2+} consumido por mol de elétron do circuito, em IIa, é igual à quantidade de Cu^{2+} produzido por mol de elétron do circuito, em IIb.

QUESTÃO 18

Considere as afirmações abaixo, todas relacionadas a átomos e íons no estado gasoso:

- I. A energia do íon Be^{2+} , no seu estado fundamental, é igual à energia do átomo de He neutro no seu estado fundamental.
- II. Conhecendo a segunda energia de ionização do átomo de He neutro, é possível conhecer o valor da afinidade eletrônica do íon He^{2+} .
- III. Conhecendo o valor da afinidade eletrônica e da primeira energia de ionização do átomo de Li neutro, é possível conhecer a energia

envolvida na emissão do primeiro estado excitado do átomo de Li neutro para o seu estado fundamental.

IV. A primeira energia de ionização de íon H^+ é menor do que a primeira energia de ionização do átomo de H neutro.

V. O primeiro estado excitado do átomo de He neutro tem a mesma configuração eletrônica do primeiro estado excitado do íon Be^{2+} .

Então, das afirmações acima, estão CORRETAS

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

Resolução **Alternativa D**

I) **Falso**, pois o Be^{2+} possui um número de prótons diferente do He, portanto os elétrons encontram-se mais próximos ao núcleo no Be^{2+} , estando em um estado de energia menor.

II) **Verdadeiro**

Segunda ionização do hélio: $He^+ \rightarrow He^{2+} + e^-$ (I)

Afinidade eletrônica do He^{2+} : $He^{2+} + e^- \rightarrow He^+$ (II)

Como I e II são processos inversos, então conhecida a energia envolvida em I obtém-se a energia em II ($E_1 = -E_2$)

III) **Falso**

$Li \rightarrow Li^+ + e^-$ Energia de ionização

$Li + e^- \rightarrow Li^-$ Afinidade eletrônica

$Li^+ \rightarrow Li + energia$

A energia para retirar ou adicionar 1 elétron a um átomo não está diretamente relacionada com a energia envolvida em uma transição eletrônica dentro de um mesmo átomo (esta relação pode ser alcançada através da teoria quântica)

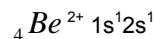
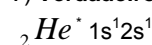
IV) **Verdadeiro**

$H \rightarrow H^+ + 1e^- E=E_1$

$H^- \rightarrow H + 1e^- E=E_2$

$E_2 < E_1$ por que é mais fácil ionizar o ânion H^- do que H neutro devido a maior repulsão eletrônica na espécie H^- , considerando que ambas têm mesmo número de prótons

V) **Verdadeiro**



QUESTÃO 19

Uma reação química hipotética é representada pela seguinte equação: $X(g) + Y(g) \rightarrow 3Z(g)$. Considere que esta reação seja realizada em um cilindro provido de um pistão, de massa desprezível, que se desloca sem atrito, mantendo-se constantes a pressão em 1 atm e a temperatura em $25^\circ C$. Em relação a este sistema, são feitas as seguintes afirmações:

- I. O calor trocado na reação é igual à variação de entalpia.
 - II. O trabalho realizado pelo sistema é igual a zero.
 - III. A variação da energia interna é menor do que a variação da entalpia.
 - IV. A variação da energia interna é igual a zero.
 - V. A variação da energia livre de Gibbs é igual à variação de entalpia.
- Então, das afirmações acima, estão CORRETAS
- a) apenas I, II, e IV
 - b) apenas I e III
 - c) apenas II e V
 - d) apenas III e IV
 - e) apenas III, IV e V

Resolução **Alternativa B**

A afirmativa I está correta, pois a pressão permanece constante. Assim, o calor trocado é responsável pela variação de energia interna mais uma parcela de energia gasta ou absorvida por um trabalho realizado. Assim:

$$q_p = \Delta U + \tau = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$$

A afirmativa II está incorreta. Podemos dizer que o trabalho realizado seria igual a $p\Delta V$, que por sua vez é igual a ΔnRT , com Δn a variação do número de moléculas no estado gasoso. Estequiometricamente, a partir de 2 mols de gases, após a reação se obtém 3 mols. Assim, ocorre um aumento do número de mols de partículas no estado gasoso e portanto um trabalho realizado.

A afirmativa III está correta. Temos:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

Como teremos $\Delta n > 0$, temos:

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

A afirmativa IV está incorreta, pois $\Delta U = \Delta H - p\Delta V$.

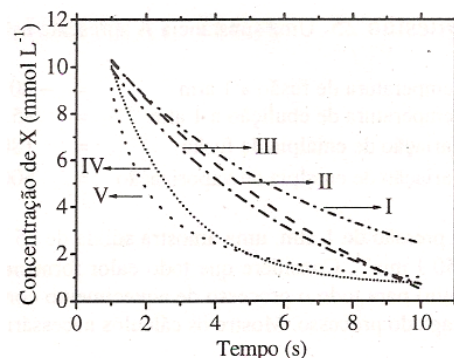
Para $\Delta U = 0$, deveríamos ter $\Delta H = p\Delta V$, o que não foi dito no enunciado.

A afirmativa V está incorreta, pois $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Para $\Delta G = \Delta H$, deveríamos ter $T\Delta S = 0$, ou seja, a variação de entropia do sistema deveria ser igual a 0, o que não foi dito no enunciado.

QUESTÃO 20

A figura apresenta cinco curvas (I, II, III, IV e V) da concentração de uma espécie X em função do tempo. Considerando uma reação química hipotética representada pela equação $X(g) \rightarrow Y(g)$, assinale a opção CORRETA que indica a curva correspondente a uma reação química que obedece a uma lei de velocidade de segunda ordem em relação à espécie X.



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

Resolução **Alternativa E**

Se a reação química obedece a uma lei de velocidade de segunda ordem em relação à espécie X, temos $v = k[X]^2$.

$$v = -\frac{d[X]}{dt} \Rightarrow k[X]^2 = -\frac{d[X]}{dt} \Rightarrow \frac{d[X]}{dt} + k[X]^2 = 0$$

Assim, temos que a solução desta equação diferencial deve ser da forma:

$$[X] = at^{-1}$$

Verificando na equação:

$$\frac{d[X]}{dt} + k[X]^2 = 0$$

$$-at^{-2} + ka^2t^{-2} = 0$$

$$ak - 1 = 0$$

$$a = \frac{1}{k}$$

Assim, $[X] = (kt)^{-1}$, ou seja, uma hipérbole equilátera.

Portanto a curva correspondente é a curva V

QUESTÃO 21

Considere as informações abaixo:

- a) $PbCrO_4(s)$ é um sólido amarelo que é solúvel em água quente.
 - b) $AgCl(s)$ forma um cátion de prata solúvel em solução aquosa de NH_3 .
 - c) O sólido branco $PbCl_2(s)$ é solúvel em água quente, mas os sólidos brancos $AgCl(s)$ e $Hg_2Cl_2(s)$ não o são.
 - d) Uma solução aquosa contendo o cátion de prata do item (b), quando acidulada com HCl, forma o sólido $AgCl(s)$.
 - e) $Hg_2Cl_2(s)$ forma uma mistura insolúvel contendo $Hg(l)$, que tem cor prata, e $HgNH_2Cl(s)$, que é preto, em solução aquosa de NH_3 .
- Uma amostra sólida consiste em uma mistura de cloretos de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+} . Apresente uma seqüência de testes experimentais para

identificar os íons Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+} presentes nesta amostra.

Resolução

- 1) Adição de HCl até precipitação total da amostra, ocorrendo formação de $AgCl$, Hg_2Cl_2 e $PbCl_2$.
- 2) Solubilização do $PbCl_2$ com água quente, seguida de filtração da amostra. O resíduo segue para próximo teste e o filtrado deve ser misturado a uma solução de CrO_4^- , o aparecimento de precipitado

amarelo indicará resultado positivo para Pb^{2+} na amostra e a ausência de precipitado amarelo, resultado negativo.

3) O resíduo da etapa 2 (contendo $AgCl$ e Hg_2Cl_2) deve ser misturado com solução aquosa de amônia ocorrendo formação de três fases:

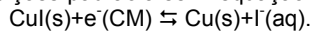
- fase sólida contendo $HgNH_2Cl(s)$
- duas fases líquidas: uma contendo $Hg(l)$ cor prata e outra com solução aquosa. A formação das 3 fases comprova a presença de íons Hg_2^{2+}

4) Para a separação das três fases do item anterior, pode-se separar mercúrio das outras fases por decantação e o sólido da solução aquosa por filtração.

5) A solução aquosa resultante da etapa 4 deve ser tratada com excesso de HCl para formação de sólido branco $AgCl(s)$ o que comprovará a presença de íons Ag^+ .

QUESTÃO 22

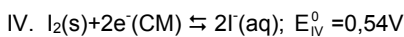
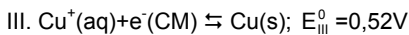
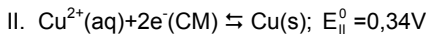
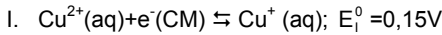
Calcule o valor do potencial elétrico na escala do eletrodo de hidrogênio nas condições-padrão a semi-equação química



Dados eventualmente necessários: Produto de solubilidade do $CuI(s)$:

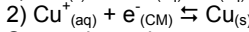
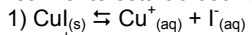
$$K_{ps}(CuI) = 1,0 \times 10^{-12}$$

Semi-equações químicas e seus respectivos potenciais elétricos na escala do eletrodo de hidrogênio nas condições-padrão (E^0):



Resolução

Para a reação $CuI(s) + e^-(CM) \rightleftharpoons Cu(s) + I^-(aq)$, as reações que realmente estarão ocorrendo são:



Somando as duas equações, temos a reação global.

Para calcularmos qual será o potencial da reação, devemos considerar:

$$\Delta G_{global} = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$$\text{Como } \Delta G = -nFE, \text{ temos:}$$

$$-nFE_{global} = \Delta G_1 - nFE_2$$

Como $\Delta G_1 = 0$, pois a primeira equação representa o equilíbrio entre o sólido e os seus íons aquosos (considerando que haja este equilíbrio), temos:

$$-1,96500 \cdot E_{global} = -1,96500 \cdot E_2$$

$$E_{global} = E_2$$

Basta então calcularmos o potencial da equação 2 (E_{III} fora da concentração padrão)

E_2 pode ser calculado pela equação de Nernst, que a $25^\circ C$ pode ser escrita como:

$$E_{III} = E_{III}^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[Cu^+]}$$

Como $K_{ps} = 10^{-12}$, temos:

$$10^{-12} = [Cu^+][I^-] = [Cu^+]^2 \Rightarrow [Cu^+] = 10^{-6}$$

Assim, temos

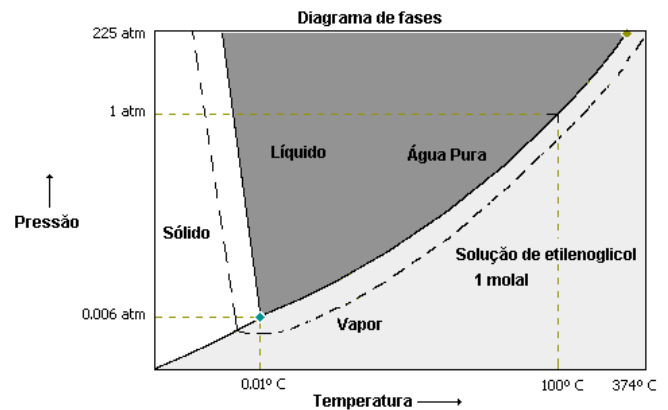
$$E_{III} = 0,52 - \frac{0,059}{1} \log 10^6$$

$$E_{III} = 0,166 V$$

QUESTÃO 23

Esboce graficamente o diagrama de fases (pressão versus temperatura) da água pura (linhas cheias). Neste mesmo gráfico, esboce o diagrama de fases de uma solução aquosa 1 mol kg^{-1} em etilenoglicol (linhas tracejadas).

Resolução



Transformação $L \rightarrow G$ na solução etilenoglicol

$$P_{vap} \text{ solução} < P_{vap} \text{ água pura}$$

Assim é mais difícil fazer a transição $L \rightarrow G$ para a solução, então para pressão constante, a temperatura de ebulição da solução é maior que a da água pura

Transformação $L \rightarrow S$ na solução etilenoglicol

Ocorre com maior dificuldade para uma pressão constante, assim a temperatura de congelamento da solução é menor que a da água pura

Transformação $S \rightarrow G$

Com o abaixamento da pressão de vapor é necessária também uma temperatura mais alta para sublimação considerando-se pressão constante

QUESTÃO 24

Uma reação química genérica pode ser representada pela seguinte equação: $A(s) \rightleftharpoons B(s) + C(g)$. Sabe-se que, na temperatura T_{eq} , esta reação atinge o equilíbrio químico, no qual a pressão parcial de C é dada por $P_{c,eq}$. Quatro recipientes fechados (I, II, III e IV), mantidos na temperatura T_{eq} , contêm as misturas de substâncias e as condições experimentais especificadas abaixo:

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| I. $A(s) + C(g)$; | $P_{c,I} < P_{c,eq}$ |
| II. $A(s) + B(s)$; | $P_{c,II} = 0$ |
| III. $A(s) + C(g)$; | $P_{c,III} \gg P_{c,eq}$ |
| IV. $B(s) + C(g)$; | $P_{c,IV} > P_{c,eq}$ |

Para cada um dos recipientes, o equilíbrio químico citado pode ser atingido? Justifique suas respostas.

Resolução

I) Neste caso para atingir o equilíbrio é preciso aumentar a quantidade de C no sistema, que ocorre com a decomposição de A gerando também B. Então neste caso é possível pela decomposição de A produzir o composto B (ausente em $t=0$) e aumentar a pressão parcial de C, condições necessárias para atingir o equilíbrio.

II) Neste caso, pela decomposição de A forma-se B e C, como B é sólido, o aumento na quantidade de B não altera o estado de equilíbrio, portanto pela decomposição de A o equilíbrio será obtido quando a pressão parcial de C for igual a pressão de C no equilíbrio.

III) Neste caso, para atingir o equilíbrio seria necessário reduzir a quantidade de C no sistema, o que só seria possível pela reação inversa, que não ocorre devido à ausência de B no sistema. Então não é possível atingir o equilíbrio neste caso.

IV) Com a reação de $B(s) + C(g) \rightarrow A(s)$, ocorre a diminuição da pressão parcial de C e o aparecimento de A, nas condições necessárias para se estabelecer o equilíbrio.

QUESTÃO 25

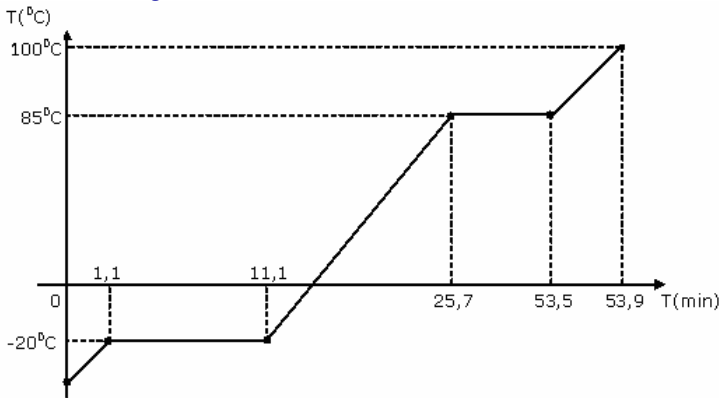
Uma substância A apresenta as seguintes propriedades:

- Temperatura de fusão a 1 atm = $-20^\circ C$
- Temperatura de ebulição a 1 atm = $85^\circ C$
- Varição de entalpia de fusão = $180 J g^{-1}$
- Varição de entalpia de vaporização = $500 J g^{-1}$
- Calor específico de $A(s) = 1,0 J g^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$
- Calor específico de $A(l) = 2,5 J g^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$
- Calor específico de $A(g) = 0,5 J g^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$

À pressão de 1 atm, uma amostra sólida de 25g da substância A é aquecida de $-40^\circ C$ até $100^\circ C$, a uma velocidade constante de $450 J \text{ min}^{-1}$. Considere que todo calor fornecido é absorvido pela amostra. Construa o gráfico de temperatura ($^\circ C$) versus tempo (min) para todo o processo de aquecimento considerado, indicando claramente as

coordenadas dos pontos iniciais e finais de cada etapa do processo. Mostre os cálculos necessários.

Resolução



Considerou-se $P = Q/\Delta t = 450 \text{ J/min}$; $t=0 \rightarrow T = -40^\circ\text{C}$

Fase I – aquecimento do sólido ($T = -40^\circ\text{C}$ a -20°C)

$$\Delta Q = m \cdot c_s \cdot \Delta T \rightarrow \Delta t = \frac{m \cdot c_s \cdot \Delta T}{P} \rightarrow \Delta t = \frac{25 \cdot 1 \cdot 20}{450} = 1,1 \text{ min}$$

($t_0 = 0$ e $t_1 = 1,1 \text{ min}$)

Fase II – fusão ($T = -20^\circ\text{C}$)

$$\Delta Q = \Delta H_f \cdot m \rightarrow P \cdot \Delta t = \Delta H_f \cdot m \rightarrow \Delta t = \frac{\Delta H_f \cdot m}{P} = \frac{180 \cdot 25}{450} = 10 \text{ min}$$

($t_1 = 1,1 \text{ min}$ e $t_2 = 11,1 \text{ min}$)

Fase III – aquecimento líquido ($T = -20^\circ\text{C}$ a 85°C)

$$\Delta t = \frac{m \cdot c_l \cdot \Delta T}{P} \rightarrow \Delta t = \frac{25 \cdot 2,5 \cdot 105}{450} = 14,6 \text{ min}$$

($t_2 = 11,1 \text{ min}$ e $t_3 = 25,7 \text{ min}$)

Fase IV – vaporização ($T = 85^\circ\text{C}$)

$$\Delta t = \frac{\Delta H_v \cdot m}{P} = \frac{500 \cdot 25}{450} = 27,8 \text{ min} \quad (t_3 = 25,7 \text{ min e } t_4 = 53,5 \text{ min})$$

Fase V – aquecimento do vapor ($T = 85^\circ\text{C}$ a 100°C)

$$\Delta t = \frac{m \cdot c_g \cdot \Delta T}{P} \rightarrow \Delta t = \frac{25 \cdot 0,5 \cdot 15}{450} = 0,4 \text{ min}$$

($t_4 = 53,5 \text{ min}$ e $t_5 = 53,9 \text{ min}$)

QUESTÃO 26

Para cada um dos processos listados abaixo, indique se a variação de entropia será maior, menor ou igual a zero. Justifique suas respostas.

- $\text{N}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}, T=300 \text{ K}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}, 0,1 \text{ atm}, T=300 \text{ K})$
- C (grafite) \rightarrow C (diamante)
- solução supersaturada \rightarrow solução saturada
- sólido amorfo \rightarrow sólido cristalino
- $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}, \text{adsorvido em sílica})$

Resolução

- $\text{N}_2(\text{g})$ 300K, 1atm \rightarrow $\text{N}_2(\text{g})$ 300K, 0,1atm
Neste caso, diminuição da pressão leva a um aumento de volume, há portanto maior liberdade de movimento do gás e maior desorganização do sistema, o que significa aumento de entropia. $\therefore \Delta S > 0$
- $\text{C}_{(\text{graf})} \rightarrow \text{C}_{(\text{diam})}$
Ocorre um aumento do grau de organização do sistema. Assim, $\Delta S < 0$
- solução supersaturada \rightarrow solução saturada
Neste caso aumenta a estabilidade do sistema, ou seja, ele fica mais organizado. $\therefore \Delta S < 0$
- sólido amorfo \rightarrow sólido cristalino
Ocorre maior organização estrutural das partículas. $\therefore \Delta S < 0$
- $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}, \text{adsorvido em sílica})$
Diminui a liberdade de movimento das partículas gasosas, ocorre maior organização do sistema. $\therefore \Delta S < 0$

QUESTÃO 27

A equação química hipotética $A \rightarrow D$ ocorre por um mecanismo que envolve as três reações unimoleculares abaixo (I, II e III). Nestas reações, ΔH_i representa as variações de entalpia, e E_{ai} , as energias de ativação.

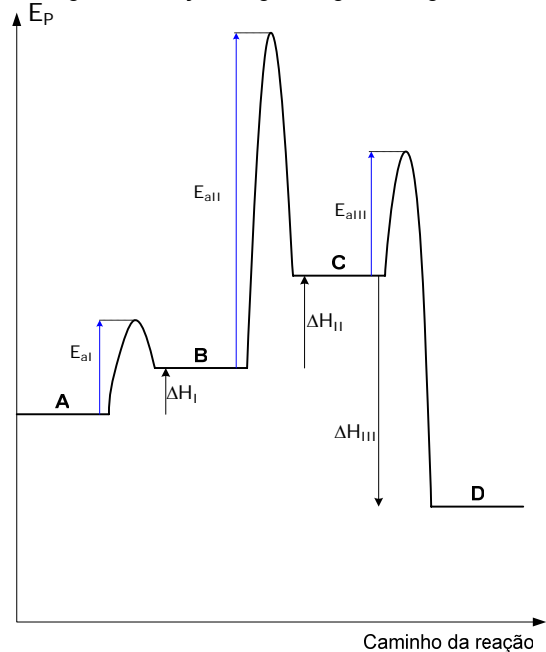
- $A \rightarrow B$; rápida, $\Delta H_I, E_{ai}$
- $B \rightarrow C$; lenta, $\Delta H_{II}, E_{aiII}$
- $C \rightarrow D$; rápida, $\Delta H_{III}, E_{aiIII}$

Trace a curva referente à energia potencial em função do caminho da reação $A \rightarrow D$, admitindo que a reação global $A \rightarrow D$ seja exotérmica e considerando que: $\Delta H_{II} > \Delta H_I > 0$; $E_{ai} < E_{aiII}$.

Resolução

Com relação às energias potenciais das substâncias, deve-se prestar atenção à variação de entalpia das reações. Temos que a reação I e II são endotérmicas (absorvem energia) e portando caminho $A \rightarrow B \rightarrow C$ apresenta energia potencial crescente. Como a reação global $A \rightarrow D$ é exotérmica (libera energia), temos que D possui energia potencial menor que A. Ainda vale identificar que ΔH_I é menor que ΔH_{II} (enunciado)

Para identificar as magnitudes relativas das energias de ativação, utiliza-se basicamente as informações do enunciado, com exceção da E_{aiII} . Pela etapa II ser a etapa lenta, chega-se à conclusão que E_{aiII} será a maior energia de ativação. Logo, chega-se ao gráfico:

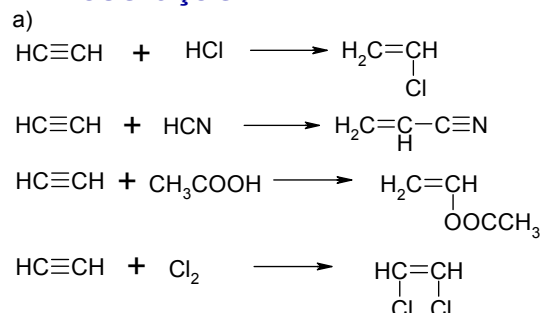


QUESTÃO 28

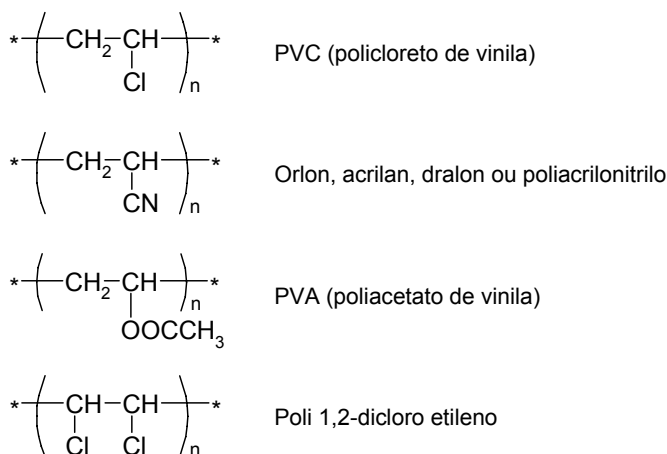
São realizadas reações químicas do acetileno com ácido clorídrico, ácido cianídrico, ácido acético e cloro, nas proporções estequiométricas de 1:1.

- Mostre as equações químicas que representam cada uma das reações químicas especificadas.
- Indique quais dos produtos formados podem ser utilizados como monômeros na síntese de polímeros.
- Dê os nomes dos polímeros que podem ser formados a partir dos monômeros indicados no item b).

Resolução



- Como todos eles apresentam ligação dupla, todos podem formar polímeros de adição.
-



QUESTÃO 29

São descritos, a seguir, dois experimentos e respectivas observações envolvendo ossos limpos e secos provenientes de uma ave.

I. Um osso foi imerso em uma solução aquosa 10 % (v/v) em ácido fórmico. Após certo tempo, observou-se que o mesmo havia se tornado flexível.

II. Um outro osso foi colocado em uma cápsula de porcelana e submetido a aquecimento em uma chama de bico de Bunsen. Após um longo período de tempo, observou-se que o mesmo se tornou frágil e quebradiço.

a) Explique as observações descritas nos dois experimentos.

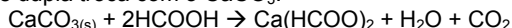
b) Baseando-se nas observações acima, preveja o que acontecerá se um terceiro osso limpo e seco for imerso em uma solução aquosa 1 mg L⁻¹ em fluoreto de sódio e, a seguir, em uma solução aquosa a 10 % (v/v) em ácido fórmico. Justifique a sua resposta.

Resolução

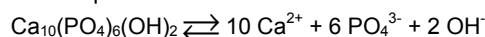
a) Osso possui em sua composição uma considerável quantidade de carbonato de cálcio (CaCO₃) e um sal iônico, a hidroxiapatita, de fórmula Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, responsáveis por sua rigidez.

No experimento I ocorrem:

Reação de dupla troca com o CaCO₃:



Deslocamento do equilíbrio:

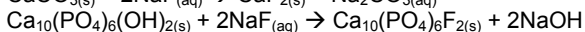
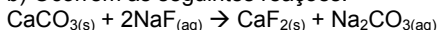


no sentido dos produtos.

A remoção de CaCO_{3(s)} e Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ diminui a rigidez do osso.

No experimento II ocorre decomposição de outros constituintes do osso (constituintes orgânicos), além da remoção de água. Assim, a porcentagem de sais (compostos quebradiços) aumenta, causando a observação descrita.

b) Ocorrem as seguintes reações:



Os fluoretos são em geral mais resistentes ao ácido. Este processo é similar ao que acontece para fortalecer os dentes quando é utilizada pastas fluoretadas.

Assim, não ocorre reação entre CaF₂ formado e o HCOOH, pois ocorreria formação de HF que é um eletrólito mais forte, nem o deslocamento do equilíbrio iônico da hidroxiapatita seria tão significativo. Portanto, neste caso o osso torna-se mais resistente.

QUESTÃO 30

Considere as seguintes espécies no estado gasoso: BF₃, SnF₃⁻, BrF₃, KrF₄ e BrF₅. Para cada uma delas, qual é a hibridização do átomo central e qual o nome da geometria molecular?

Resolução

BF₃:

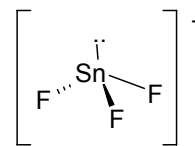
B possui 3 elétrons na última camada, fazendo hibridização sp² para realizar 3 ligações (três orbitais com elétrons desemparelhados)



Geometria trigonal plana

SnF₃⁻:

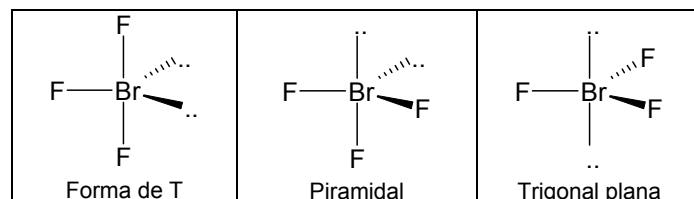
Concentrando a carga no átomo central, Sn⁻ possui 5 elétrons na última camada, fazendo hibridização sp³ para realizar 3 ligações (três orbitais com elétrons desemparelhados) e sobrar um orbital ocupado por um par de elétrons emparelhados



Geometria piramidal

BrF₃:

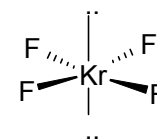
Br apresenta 7 elétrons na última camada, fazendo hibridização sp³d para realizar 3 ligações (três orbitais com elétrons desemparelhados) e sobram 2 orbitais ocupados por dois pares de elétrons desemparelhados. Existem três configurações possíveis, mas a mais estável (menor energia) é a mais comumente observada:



← Configuração de Menor Energia

KrF₄:

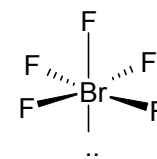
Kr apresenta 8 elétrons na última camada, fazendo hibridização sp³d² para realizar 4 ligações (quatro orbitais com elétrons desemparelhados) e sobram dois orbitais ocupados por dois pares de elétrons desemparelhados. A configuração mais estável é aquela onde os orbitais completos se encontram em posições opostas



Geometria quadrado planar

BrF₅:

Br apresenta 7 elétrons na última camada, fazendo hibridização sp³d² para realizar 5 ligações (cinco orbitais com elétrons desemparelhados) e sobrar um orbital ocupado por um par de elétrons desemparelhados.



Geometria pirâmide de base quadrada