

ELITE
PRÉ-VESTIBULAR
c a m p i n a s

Resolve

ITA 2009
QUÍMICA

www.elitecampinas.com.br

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 = 22,4L (CNTP)
- Carga elementar = $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Constante dos gases (R) = $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
= $8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 62,4 \text{ mmHg L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Constante gravitacional (g) = $9,81 \text{ m s}^{-2}$

DEFINIÇÕES

- Pressão de 1 atm = 760 mmHg = 101325 N m^{-2} = 760 Torr
1 N = 1 kg m 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, 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) ou (c) = sólido cristalino; (l) ou (ℓ) = líquido; (g) = gás;
(aq) = aquoso; (graf) = grafite; (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})	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})
H	1	1,01	Fe	26	55,85
He	2	4,00	Ni	28	58,69
Li	3	6,94	Cu	29	63,55
C	6	12,01	Zn	30	65,40
N	7	14,01	Ge	32	72,64
O	8	16,00	As	33	74,92
NE	10	20,18	Br	35	79,90
Na	11	22,99	Kr	36	83,80
Mg	12	24,31	Ag	47	107,87
Al	13	26,98	Cd	48	112,41
Si	14	28,09	Sn	50	118,71
S	16	32,07	I	53	126,90
Cl	17	35,45	Xe	54	131,29
Ar	18	39,95	Cs	55	132,91
K	19	39,10	Ba	56	137,33
Ca	20	40,08	Pt	78	195,08
Cr	24	52,00	Pb	82	207,2
Mn	25	54,94	Ra	86	222

QUESTÃO 01

Uma mistura sólida é composta de carbonato de sódio e bicarbonato de sódio. A dissolução completa de 2,0 g dessa mistura requer 60,0 mL de uma solução aquosa 0,5 mol L^{-1} de HCl. Assinale a opção que apresenta a massa de cada um dos componentes desta mistura sólida.

- a) $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,4 \text{ g}$; $m_{\text{NaHCO}_3} = 1,6 \text{ g}$
- b) $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,7 \text{ g}$; $m_{\text{NaHCO}_3} = 1,3 \text{ g}$
- c) $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,9 \text{ g}$; $m_{\text{NaHCO}_3} = 1,1 \text{ g}$
- d) $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,1 \text{ g}$; $m_{\text{NaHCO}_3} = 0,9 \text{ g}$
- e) $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,3 \text{ g}$; $m_{\text{NaHCO}_3} = 0,7 \text{ g}$

Resolução

Alternativa C

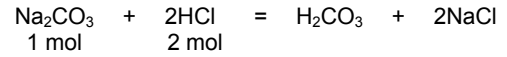
Assumindo que a mistura de Na_2CO_3 e NaHCO_3 seja composta por x g de Na_2CO_3 e y g de NaHCO_3 , temos:

$$x + y = 2,0 \text{ g} \quad (\text{eq. 1})$$

Sendo M a concentração molar do HCl ($M = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl) e V o volume da solução de HCl ($V = 60 \text{ mL}$), a quantidade (n_{HCl}) de HCl pode ser obtida por:

$$n_{\text{HCl}} = M \cdot V = 0,5 \cdot 60 \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad (\text{eq. 2})$$

Reação do carbonato:

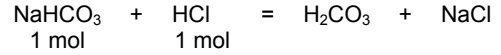


Considerando a massa molar do Na_2CO_3 , que é de 106g, temos que, para a dissolução do Na_2CO_3 , são consumidos n_1 mols de HCl, onde n_1 é obtido por:

$$\frac{106 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3}{x \text{ g de Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2 \text{ mol de HCl}}{n_1 \text{ (mol de HCl)}}$$

$$\Rightarrow n_1 = \frac{2x}{106} = \frac{x}{53} \text{ (mol de HCl)}$$

Reação do bicarbonato:



Considerando a massa molar do NaHCO_3 , que é de 84g, temos que, para a dissolução do NaHCO_3 , são consumidos n_2 mols de HCl, onde n_2 é obtido por:

$$\frac{84 \text{ g de NaHCO}_3}{y \text{ g de NaHCO}_3} = \frac{1 \text{ mol de HCl}}{n_2 \text{ (mol de HCl)}}$$

$$\Rightarrow n_2 = \frac{y}{84} \text{ (mol de HCl)}$$

Considerando que todo o HCl é consumido na dissolução dos sólidos Na_2CO_3 e NaHCO_3 , temos:

$$n_{\text{HCl}} = n_1 + n_2 = \frac{x}{53} + \frac{y}{84}$$

Da eq. 2, segue que:

$$\frac{x}{53} + \frac{y}{84} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad (\text{eq. 3})$$

Considerando o sistema de equações 1 e 3 temos:

$$\begin{cases} x + y = 2,0 \\ \frac{x}{53} + \frac{y}{84} = 3,0 \cdot 10^{-2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x + y = 2,0 \\ x + \frac{53y}{84} = 1,59 \end{cases} \Rightarrow y - \frac{53y}{84} = 0,41$$

$$\Rightarrow \boxed{y = 1,1 \text{ g de NaHCO}_3}$$

$$\therefore \boxed{x = 0,9 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3}$$

QUESTÃO 02

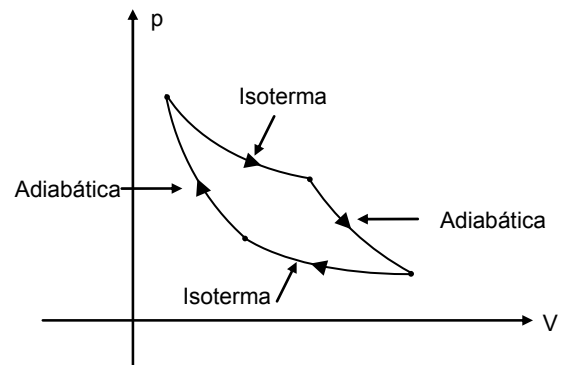
No ciclo de Carnot, que trata do rendimento de uma máquina térmica ideal, estão presentes as seguintes transformações:

- a) duas adiabáticas e duas isobáricas.
- b) duas adiabáticas e duas isocóricas.
- c) duas adiabáticas e duas isotérmicas.
- d) duas isobáricas e duas isocóricas.
- e) duas isocóricas e duas isotérmicas.

Resolução

Alternativa C

O ciclo de Carnot descreve o funcionamento de uma máquina térmica com o maior rendimento teórico possível. É um ciclo composto por uma sequência de quatro transformações, sendo duas adiabáticas e duas isotérmicas, como ilustrado no gráfico a seguir. Note que como se trata de uma máquina térmica, há realização de trabalho e, portanto, o ciclo deve ser percorrido no sentido horário no diagrama pressão x volume.



QUESTÃO 03

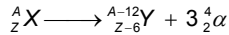
Suponha que um metal alcalino terroso se desintegre radioativamente emitindo uma partícula alfa. Após três desintegrações sucessivas, em qual grupo (família) da tabela periódica deve-se encontrar o elemento resultante deste processo?

- a) 13 (III A) b) 14 (IV A) c) 15 (V A) d) 16 (VI A) e) 17 (VII A)

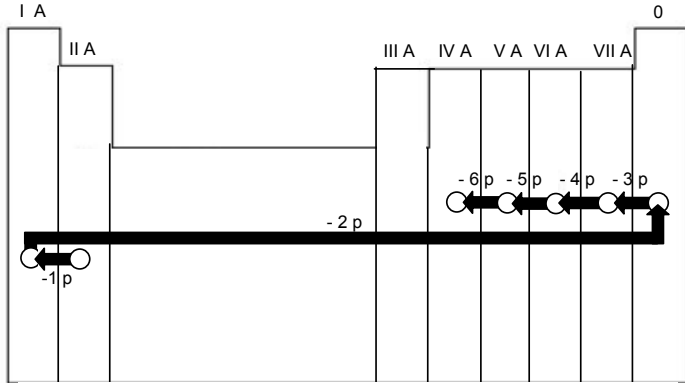
Resolução

Alternativa B

Ao emitir uma partícula alfa, um átomo se transforma em outro com dois prótons a menos e dois nêutrons a menos. Assim, um metal alcalino terroso (família 2) após emitir três partículas alfa, se transforma em outro com seis prótons a menos, de acordo com a equação abaixo:



Para cada próton a menos, o átomo retrocede para a família anterior na tabela periódica, de modo que um metal alcalino volta para a família 18 ou 0 (anterior à família 1).



Assim, após as desintegrações ocorridas, o elemento final pertencerá à família 14 (IV A).

QUESTÃO 04

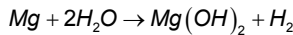
Um estudante mergulhou uma placa de um metal puro em água pura isenta de ar, a 25 °C, contida em um béquer. Após certo tempo, ele observou a liberação de bolhas de gás e a formação de um precipitado. Com bases nessas informações, assinale a opção que apresenta o metal constituinte da placa.

- a) Cádmio
- b) Chumbo
- c) Ferro
- d) Magnésio
- e) Níquel

Resolução

Alternativa D

Metais alcalinos e alcalino-terrosos reagem com a água, formando um hidróxido e liberando H₂ de forma exotérmica. Assim, magnésio (família 2A) reage com a água.



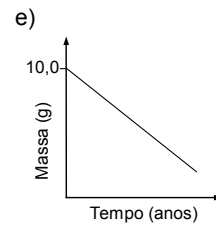
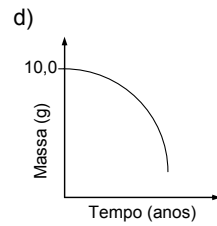
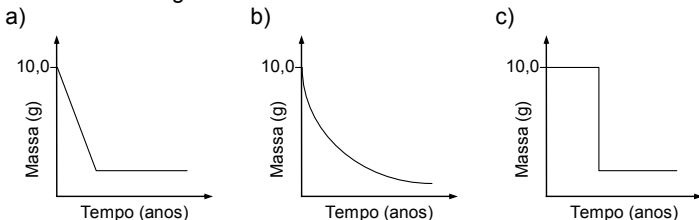
Podemos confirmar esta tendência de oxidação com base nos potenciais de redução nas condições padrão, que segue abaixo:

$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	$E^0 = -0,40V$
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	$E^0 = -0,13V$
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	$E^0 = -0,44V$
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	$E^0 = -2,36V$
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	$E^0 = -0,23V$
$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	$E^0 = -0,83V$

Observa-se que apenas o Mg tem tendência a se oxidar frente à água, pois o potencial de redução do Mg²⁺ é menor que o potencial de redução da água.

QUESTÃO 05

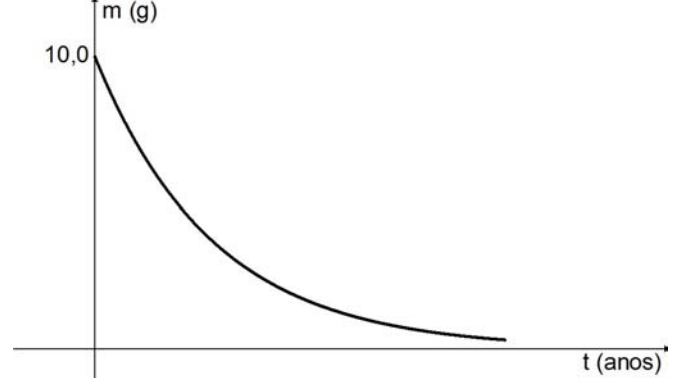
Qual o gráfico que apresenta a curva que melhor representa o decaimento de uma amostra contendo 10,0 g de um material radioativo ao longo dos anos?



Resolução

Alternativa B

Uma amostra de material radioativo decai exponencialmente com o tempo, segundo a equação $m(t) = m_0 \cdot e^{-kt}$. Assim, o gráfico da massa presente na amostra em função do tempo é mais bem ilustrado por:



QUESTÃO 06

Num experimento, um estudante verificou ser a mesma a temperatura de fusão de várias amostras de um mesmo material no estado sólido e também que esta temperatura se manteve constante até a fusão completa. Considere que o material sólido tenha sido classificado como:

- I. Substância simples pura
- II. Substância composta pura
- III. Mistura homogênea eutética
- IV. Mistura heterogênea

Então, das classificações acima, está(ão) ERRADA(S)

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

Resolução

Alternativa E

Quando um material apresenta temperatura de fusão constante ele pode ser classificado como substância pura ou mistura eutética, dependendo do que ocorrer na ebulição. Então neste caso, estaria errada a afirmativa IV, pois numa mistura heterogênea a temperatura de fusão não é constante.

QUESTÃO 07

Assinale a afirmação CORRETA a respeito do ponto de ebulição normal (PE) de algumas substâncias.

- a) O 1-propanol tem menor PE do que o etanol.
- b) O etanol tem menor PE do que o éter metílico.
- c) O n-heptano tem menor PE do que o n-hexano.
- d) A trimetilamina tem menor PE do que a propilamina.
- e) A dimetilamina tem menor PE do que a trimetilamina.

Resolução

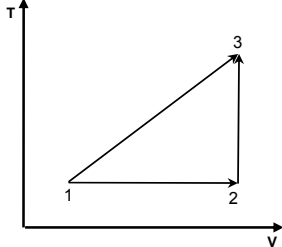
Alternativa D

- a) **Incorreta.** O 1-propanol tem PE maior que o etanol, pois apresenta maior massa molar.
- b) **Incorreta.** O etanol tem maior PE que o éter etílico por ter interação intermolecular mais intensa (Ligação de Hidrogênio) que o éter metílico (dipolo-dipolo).
- c) **Incorreta.** O n-heptano tem maior PE que o n-hexano por ter maior massa molar.
- d) **Correta.** A trimetilamina tem menor PE que a propilamina pois a primeira é uma amina terciária, não sendo possível a interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio. A existência de ligação de hidrogênio na propilamina aumenta o seu PE, de modo que este é maior que o PE da trimetilamina.
- e) **Incorreta.** A dimetilamina tem maior PE que a trimetilamina por possuir interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio,

enquanto que a trimetilamina é uma amina terciária, não tendo, portanto, esse tipo de interação entre suas moléculas.

QUESTÃO 08

O diagrama temperatura (T) versus volume (V) representa hipoteticamente as transformações pelas quais um gás ideal no estado 1 pode atingir o estado 3. Sendo ΔU a variação de energia interna e q a quantidade de calor trocado com a vizinhança, assinale a opção com a afirmação ERRADA em relação às transformações termodinâmicas representadas no diagrama.



- a) $|\Delta U_{12}| = |q_{12}|$
- b) $|\Delta U_{13}| = |\Delta U_{23}|$
- c) $|\Delta U_{23}| = |q_{23}|$
- d) $|\Delta U_{23}| > |\Delta U_{12}|$
- e) $q_{23} > 0$

Resolução

Alternativa A

As transformações gasosas são regidas pela Primeira Lei da Termodinâmica: $Q = \tau + \Delta U$ (calor é a soma do trabalho com a variação de energia interna).

Baseados nessa lei, vamos analisar cada uma das afirmações:

a) Falsa. Na transformação 12, a temperatura permanece constante ($T_1 = T_2$), conseqüentemente, $\Delta U_{12} = 0$. Porém, como $V_2 > V_1$, houve realização de trabalho, de modo que $\tau_{12} > 0$. Assim, pela Primeira Lei da Termodinâmica, segue que $q_{12} = \tau_{12} > 0$. Portanto, $0 = |\Delta U_{12}| < |q_{12}|$.

b) Verdadeira. A variação de energia interna (sem reação química) depende exclusivamente da variação de temperatura. Como as temperaturas em 1 e 2 são iguais, temos $\Delta T_{13} = \Delta T_{23}$. Logo, $\Delta U_{13} = \Delta U_{23} \Rightarrow |\Delta U_{13}| = |\Delta U_{23}|$.

c) Verdadeira. Como $V_2 = V_3$, não há realização de trabalho nesse processo ($\tau_{23} = 0$). Portanto, pela Primeira Lei da Termodinâmica $q_{23} = \Delta U_{23} \Rightarrow |q_{23}| = |\Delta U_{23}|$.

d) Verdadeira. De 1 para 2, como $T_1 = T_2 \Rightarrow \Delta U_{12} = 0$. Por outro lado, como $T_3 > T_2 \Rightarrow \Delta U_{23} > 0$. Assim, $|\Delta U_{23}| > |\Delta U_{12}| = 0$

e) Verdadeira. No processo de 2 para 3, não há realização de trabalho, pois $V_2 = V_3$. E como $T_3 > T_2 \Rightarrow \Delta U_{23} > 0$. Segue pela Primeira Lei da Termodinâmica que $q_{23} = \Delta U_{23} > 0$

QUESTÃO 09

Considere os átomos hipotéticos neutros V, X, Y e Z no estado gasoso. Quando tais átomos recebem um elétron cada um, as configurações eletrônicas no estado fundamental de seus respectivos ânions são dadas por:

$V^-(g)$: [gás nobre] $ns^2np^6nd^{10}(n+1)s^2(n+1)p^6$

$X^-(g)$: [gás nobre] ns^2np^6

$Y^-(g)$: [gás nobre] $ns^2np^6nd^{10}(n+1)s^2(n+1)p^3$

$Z^-(g)$: [gás nobre] ns^2np^3

Nas configurações acima, [gás nobre] representa a configuração eletrônica no diagrama de Linus Pauling para o mesmo gás nobre, e n é o mesmo número quântico principal para todos os ânions. Baseado nessas informações, é CORRETO afirmar que

- a) o átomo neutro V deve ter a maior energia de ionização entre eles.
- b) o átomo neutro Y deve ter a maior energia de ionização entre eles.
- c) o átomo neutro V deve ter maior afinidade eletrônica do que o átomo neutro X.
- d) o átomo neutro Z deve ter maior afinidade eletrônica do que o átomo neutro X.
- e) o átomo neutro Z deve ter maior afinidade eletrônica do que o átomo neutro Y.

Resolução

Alternativa E

A análise da configuração eletrônica de cada ânion nos permite concluir a família de cada um dos respectivos átomos neutros bem como os períodos relativos a um período n:

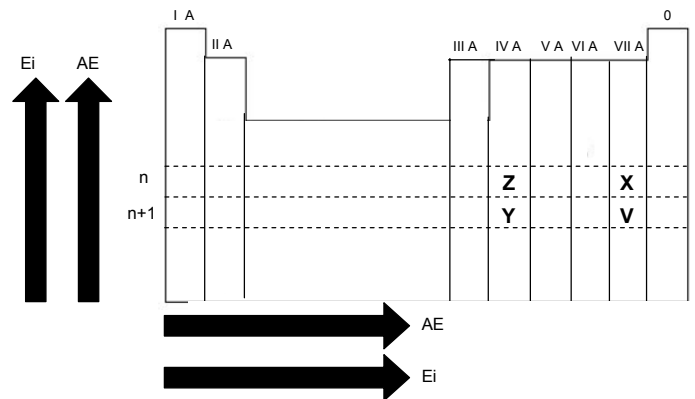
V – halogênio; período n+1

X – halogênio; período n

Y – família do carbono; período n+1

Z – família do carbono; período n

Segundo o esquema abaixo podemos localizar os átomos na tabela periódica e relacioná-los com as tendências de variação das propriedades periódicas energia de ionização (Ei) e afinidade eletrônica (AE):

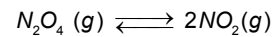


Segundo este esquema, temos:

- a) FALSO:** Ao menos o átomo neutro X deve ter maior energia de ionização que o átomo neutro V.
- b) FALSO:** O átomo neutro Y deve ter a menor energia de ionização entre eles.
- c) FALSO:** O átomo neutro X deve ter maior afinidade eletrônica do que o átomo neutro V.
- d) FALSO:** O átomo neutro Z deve ter menor afinidade eletrônica do que o átomo neutro X.
- e) VERDADEIRO:** Segundo o esquema reproduzido acima, o átomo neutro Z realmente deve ter maior afinidade eletrônica do que o átomo neutro Y.

QUESTÃO 10

Considere a reação de dissociação do $N_2O_4(g)$ representada pela seguinte equação:



Assinale a opção com a equação CORRETA que relaciona a fração percentual (α) de $N_2O_4(g)$ dissociado com a pressão total do sistema (P) e com a constante de equilíbrio em termos de pressão (K_p).

- a) $\alpha = \frac{\sqrt{K_p}}{\sqrt{4P + K_p}}$
- b) $\alpha = \frac{\sqrt{4P + K_p}}{K_p}$
- c) $\alpha = \frac{K_p}{2P + K_p}$
- d) $\alpha = \frac{2P + K_p}{K_p}$
- e) $\alpha = \frac{K_p}{2 + P}$

Resolução

Alternativa A

Partindo-se somente de $N_2O_4(g)$ a uma pressão p_0 teremos o seguinte esquema para acompanhar o andamento da reação, onde a fração α de $N_2O_4(g)$ se dissocia até atingir o equilíbrio:

	$N_2O_4(g)$	\rightleftharpoons	$2NO_2(g)$
INÍCIO	p_0		0
REAGE	$-\alpha \cdot p_0$		$+2\alpha \cdot p_0$
EQUILÍBRIO	$(1-\alpha) \cdot p_0$		$2\alpha \cdot p_0$

Assumindo que o sistema é fechado, temos que a pressão total P do sistema é dada por:

$$p = (1-\alpha) \cdot p_0 + 2\alpha \cdot p_0 \Rightarrow p = (1+\alpha) \cdot p_0$$

Desta forma, $p_0 = \frac{P}{(1+\alpha)}$ (1)

Além disso, temos que a constante de equilíbrio K_p pode ser calculada por:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{(2\alpha \cdot p_0)^2}{(1-\alpha) \cdot p_0} \Rightarrow K_p = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot p_0$$
 (2)

Substituindo (1) em (2):

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot \frac{P}{(1+\alpha)} \Rightarrow K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P \Rightarrow K_p \cdot (1-\alpha^2) = 4\alpha^2 \cdot P \Rightarrow$$

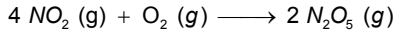
$$\alpha^2(4P + K_p) = K_p \Rightarrow \alpha^2 = \frac{K_p}{4P + K_p}$$

Logo, temos que:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}}$$

QUESTÃO 11

Considere a reação química representada pela seguinte equação:



Num determinado instante de tempo t da reação, verifica-se que o oxigênio está sendo consumido a uma velocidade de $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Nesse tempo t , a velocidade de consumo de NO_2 será de

- a) $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- b) $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- c) $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- d) $4,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- e) $9,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Resolução

Alternativa E

Pela estequiometria da reação a relação entre a quantidade em mols que é consumido de NO_2 é quatro vezes maior que a quantidade em mols que é consumida de O_2 . Logo, a velocidade de consumo de NO_2 será quatro vezes maior do que a de O_2 .

Como a velocidade de consumo do O_2 é de $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, temos que a velocidade de NO_2 é igual a $4 \times 2,4 \times 10^{-2}$

$$v_{\text{NO}_2} = 9,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

QUESTÃO 12

O acidente nuclear ocorrido em Chernobyl (Ucrânia), em abril de 1986, provocou a emissão radioativa predominantemente de Iodo-131 e Césio-137. Assinale a opção CORRETA que melhor apresenta os respectivos períodos de tempo para que a radioatividade provocada por esses dois elementos radioativos decaia para 1% dos seus respectivos valores iniciais. Considere o tempo de meia-vida do Iodo-131 igual a 8,1 dias e do Césio-137 igual a 30 anos.

Dados: $\ln 100 = 4,6$; $\ln 2 = 0,69$.

- a) 45 dias e 189 anos.
- b) 54 dias e 201 anos.
- c) 61 dias e 235 anos.
- d) 68 dias e 274 anos.
- e) 74 dias e 296 anos.

Resolução

Alternativa B

A massa presente na amostra, em função do tempo, é dada por:

$$m(t) = m_0 \cdot e^{-kt}$$

Para o tempo de meia vida (T), fazemos:

$$m(T) = \frac{1}{2} m_0 \Rightarrow m_0 \cdot e^{-kT} = \frac{1}{2} m_0 \Rightarrow e^{-kT} = \frac{1}{2} = 2^{-1} \Rightarrow$$

$$-kT = -\ln 2 \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{T}$$

Para que a quantidade do elemento presente decaia a 1% dos valores iniciais, fazemos:

$$m(t) = \frac{1}{100} m_0 \Rightarrow m_0 \cdot e^{-kt} = \frac{1}{100} m_0 \Rightarrow e^{-kt} = \frac{1}{100} = 100^{-1} \Rightarrow$$

$$-kt = -\ln 100 \Rightarrow \left(\frac{\ln 2}{T}\right) \cdot t = \ln 100 \Rightarrow t = \left(\frac{\ln 100}{\ln 2}\right) \cdot T$$

Assim, de acordo com as aproximações para os logaritmos, temos:

$$\text{Para o Iodo-131, } T = 8,1 \text{ dias} \Rightarrow t = \left(\frac{4,6}{0,69}\right) \cdot 8,1 \Rightarrow \boxed{t = 54 \text{ dias}}$$

$$\text{Para o Césio-137, } T = 30 \text{ anos} \Rightarrow t = \left(\frac{4,6}{0,69}\right) \cdot 30 \Rightarrow \boxed{t = 200 \text{ anos}}$$

QUESTÃO 13

Assumindo um comportamento ideal dos gases, assinale a opção com a afirmação CORRETA.

- a) De acordo com a Lei de Charles, o volume de um gás torna-se maior quanto menor for a sua temperatura.
- b) Numa mistura de gases contendo somente moléculas de oxigênio e nitrogênio, a velocidade média das moléculas de oxigênio é menor do que as de nitrogênio.
- c) Mantendo-se a pressão constante, ao aquecer um mol de gás nitrogênio sua densidade irá aumentar.
- d) Volumes iguais dos gases metano e dióxido de carbono, nas mesmas condições de temperatura e pressão, apresentam as mesmas densidades.
- e) Comprimindo-se um gás a temperatura constante, sua densidade deve diminuir.

Resolução

Alternativa B

Para uma mesma quantidade de gás ideal, vale a Lei Geral dos Gases Perfeitos:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$

Baseados nisso, vamos analisar cada afirmação:

a) Falsa. À pressão constante, teríamos $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$. Assim, se o volume aumentar, a temperatura também deve aumentar.

b) Verdadeira. A velocidade média quadrática das moléculas em um gás é dada por:

$$v = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}$$

Assim, estando os dois gases numa mistura, portanto ambos à mesma temperatura, terá maior velocidade média quadrática o gás com menor massa molar. Como $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g/mol}$ e $M_{\text{N}_2} = 28 \text{ g/mol}$, segue que:

$$M_{\text{O}_2} > M_{\text{N}_2} \Rightarrow v_{\text{O}_2} < v_{\text{N}_2}$$

c) Falsa. Mantendo-se a pressão constante, temos $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$. Como a

temperatura vai aumentar o volume também deve aumentar. Aumentando o volume e mantendo a massa inalterada, a densidade (= massa / volume) diminui.

d) Falsa. Se os dois gases estão à mesma pressão, à mesma temperatura e ocupam o mesmo volume, então a quantidade de gás, em mols, é a mesma nos dois casos:

$$n_{\text{CH}_4} = n_{\text{CO}_2} \Rightarrow \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}$$

Como $M_{\text{CH}_4} = 16 \text{ g/mol}$ e $M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g/mol}$, temos $M_{\text{CH}_4} < M_{\text{CO}_2}$.

Assim, $m_{\text{CH}_4} < m_{\text{CO}_2}$, e como $V_{\text{CH}_4} = V_{\text{CO}_2} \Rightarrow \rho_{\text{CH}_4} < \rho_{\text{CO}_2}$.

e) Falsa. Comprimindo-se um gás à temperatura constante, seu volume deve diminuir. Assim, mantendo-se a massa inalterada, sua densidade (= massa / volume) vai aumentar.

QUESTÃO 14

Um estudante imergiu a extremidade de um fio de níquel-crômio limpo em uma solução aquosa de ácido clorídrico e, a seguir, colocou esta extremidade em contato com uma amostra de um sal iônico puro. Em seguida, expôs esta extremidade à chama azulada de um bico de Bunsen, observando uma coloração amarela na chama. Assinale a opção que contém o elemento químico responsável pela coloração amarelada observada.

- a) Bário
- b) Cobre
- c) Lítio
- d) Potássio
- e) Sódio

Resolução

Resultados possíveis para o testes a chama:

Elemento químico	Coloração na chama
a) Bário	Verde
b) Cobre	Cu ⁺ verde / Cu ²⁺ azul
c) Lítio	Magenta
d) Potássio	Violeta
e) Sódio	Amarelo

Alternativa E

QUESTÃO 15

Considere os seguintes sais:

- I. Al(NO₃)₃ II. NaCl III. ZnCl₂ IV. CaCl₂

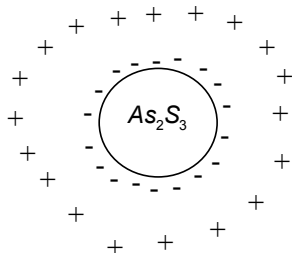
Assinale a opção que apresenta o(s) sal(is) que causa(m) a desestabilização de uma suspensão coloidal estável de sulfeto de arsênio (As₂S₃) em água.

- a) Nenhum dos sais relacionados.
b) Apenas o sal I.
c) Apenas os sais I e II.
d) Apenas os sais II, III e IV.
e) Todos os sais.

Resolução

Alternativa E

As partículas coloidais são capazes de reter íons na sua superfície, formando uma dupla camada elétrica, responsável pela estabilidade do colóide. O sulfeto de arsênio III adsorve íons S²⁻ e HS⁻ na superfície da micela (ou disperso coloidal), tornando-se um colóide negativo.



Os eletrólitos atuam sobre o colóide porque afetam a camada elétrica de proteção da micela desestabilizando a suspensão coloidal. O íon ativo para desestabilizar a suspensão deve ter carga contrária à da micela.

No caso do As₂S₃, o íon que promoverá a desestabilização deverá ter carga positiva, sendo assim os quatro sais mencionados podem promover este fenômeno. Vale ressaltar que o Al(NO₃)₃ será mais eficiente pois quanto maior a carga do íon, maior seu efeito sobre a desestabilização da suspensão coloidal.

QUESTÃO 16

Uma solução aquosa de um ácido fraco monoprotico é mantida à temperatura de 25 °C. Na condição de equilíbrio, este ácido está 2,0 % dissociado. Assinale a opção CORRETA que apresenta, respectivamente, os valores numéricos do pH e da concentração molar (expressa em mol L⁻¹) do íon hidroxila nesta solução aquosa. Dados: pKa (25 °C) = 4,0 ; log 5 = 0,7.

- a) 0,7 e 5,0 x 10⁻¹⁴
b) 1,0 e 1,0 x 10⁻¹³
c) 1,7 e 5,0 x 10⁻¹³
d) 2,3 e 2,0 x 10⁻¹²
e) 4,0 e 1,0 x 10⁻¹⁰

Resolução

Alternativa D

Temos um ácido fraco em solução, que está 2% dissociado, assim, adotaremos a hipótese de que a [H⁺] inicial é desprezível e analisaremos a seguinte reação:

	HA	→	H _(aq) ⁺	+	A _(aq) ⁻
Início	X ₀		0		0
Reage	0,02X ₀		0,02X ₀		0,02X ₀
Fim	X ₀ - 0,02X ₀		0,02X ₀		0,02X ₀

Analisando a constante de equilíbrio, temos pKa = -logKa = 4 ⇒ Ka = 10⁻⁴, logo:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = 10^{-4} = \frac{0,02X_0 \cdot 0,02X_0}{X_0 - 0,02X_0} = \frac{0,02^2 X_0}{0,98} = 10^{-4} \Rightarrow 0,02X_0 \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Assim temos: [H⁺] = 0,02X₀ = 5 · 10⁻³ mol/L.

Logo, pH = -log[H⁺] = -log(5 · 10⁻³) = 3 - log5 = 3 - 0,7 = 2,3.

Supondo condição ambiente, então o equilíbrio da água e seus íons é dado por:

$$K_w = 10^{-14} = [H^+][OH^-] = 5 \cdot 10^{-3} [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = 2 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Assim, **pH = 2,3 e [OH⁻] = 2 · 10⁻¹² mol/L**

QUESTÃO 17

Foi observada a reação entre um composto X e uma solução aquosa de permanganato de potássio, a quente, ocorrendo o aumento do pH da solução e a formação de um composto Y sólido. Após a separação do composto Y e a neutralização da solução resultante, verificou-se a formação de um composto Z pouco solúvel em água. Assinale a opção que melhor representa o grupo funcional do composto orgânico X.

- a) álcool b) amida c) amina d) éster e) éter

Resolução

Alternativa A

A seqüência de reações é mostrada abaixo:



X permanganato Y (aumento do pH)

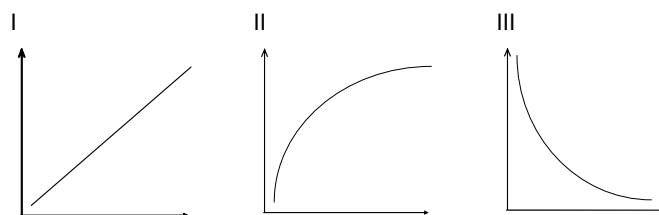


A reação entre um álcool (substância X) e uma solução aquosa de KMnO₄, a quente, causa um aumento do pH da solução (devido à formação de OH⁻, conforme ilustra a eq. 1) e a formação de um precipitado (MnO₂). A presença de OH⁻ na solução desloca o equilíbrio de ionização do ácido no sentido de formação do carboxilato (lado direito da eq.2). Após a separação do MnO₂ e a neutralização da solução resultante (adição de H⁺), ocorre o deslocamento do equilíbrio da equação 2 no sentido de formação do ácido carboxílico.

No enunciado é mencionado que o ácido carboxílico é pouco solúvel em água, o que é devido ao fato da sua cadeia não ser pequena. Isso torna o carboxilato solúvel (interação ânion-água é forte) e o ácido pouco solúvel.

QUESTÃO 18

Nos gráficos abaixo, cada eixo representa uma propriedade termodinâmica de um gás que se comporta idealmente.



Com relação a estes gráficos, é CORRETO afirmar que

- a) I pode representar a curva de pressão versus volume.
b) II pode representar a curva de pressão versus inverso do volume.
c) II pode representar a curva de capacidade calorífica versus temperatura.
d) III pode representar a curva de energia interna versus temperatura.
e) III pode representar a curva de entalpia versus o produto da pressão pelo volume.

Resolução

Sem Resposta

Para a resolução desta questão consideraremos uma amostra de gás ideal, cujo número de mols não varia e que não sofre reações, podendo sofrer qualquer tipo de transformação termodinâmica. Esse gás segue a Equação geral dos gases, isto é:

$$\frac{pV}{T} = \text{constante, onde:}$$

p é a pressão do gás,
V é o volume do gás e
T é a temperatura do gás.

a) Verdadeira. Nada é afirmado no enunciado ou na alternativa a respeito do tipo de transformação, portanto, *pode* se tratar de uma transformação isotérmica, isobárica, etc. Supondo, por exemplo, que a temperatura é diretamente proporcional ao quadrado da pressão ($T = k_1 p^2$) ou diretamente proporcional ao quadrado do volume ($T = k_2 V^2$), teríamos, usando a equação geral dos gases:

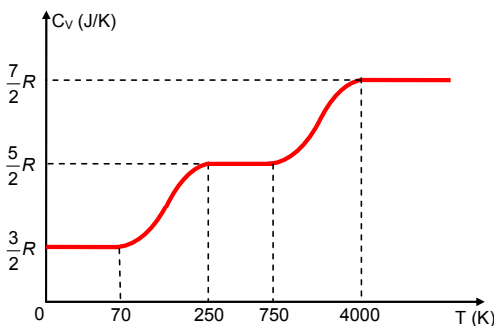
$$\frac{p}{V} = \text{constante}$$

Neste caso o gráfico I representaria a curva de pressão versus volume, isto é, **I pode representar a curva de pressão versus volume.**

Além disso, é perfeitamente possível que o gás seja submetido a uma transformação tal que o diagrama pressão x volume corresponda a qualquer um dos três gráficos apresentados. No caso, o gráfico III corresponderia a uma transformação isotérmica, pois sendo a temperatura constante, a pressão é inversamente proporcional ao volume, o que é descrito por um ramo de hipérbole, conforme apresentado neste gráfico.

b) Verdadeira. Analogamente à alternativa A, novamente enfatizando que o enunciado não afirma qual o tipo de transformação ocorrida, o gráfico da pressão pelo inverso do volume pode ser qualquer um dos três apresentados. O gráfico I, por exemplo, corresponderia à transformação isotérmica (pressão diretamente proporcional ao inverso do volume, descrito por uma semi-reta). Além disso, é possível definir a temperatura como função da pressão e do volume – $T = f(p, V)$ – de modo que a transformação termodinâmica tenha como diagrama $p \times \frac{1}{V}$ o gráfico II.

c) Falsa. A capacidade calorífica de um gás ideal pode ser considerada constante para variações de temperatura não muito altas. Se quiséssemos levar em consideração essa variação da capacidade térmica, para um intervalo grande de temperaturas, teríamos um gráfico como o apresentado a seguir, obtido para a capacidade térmica a volume constante (C_v) do hidrogênio diatômico (H_2):



O primeiro trecho constante do gráfico ($C_v = \frac{3}{2}R$) é aquele em que apenas a energia de translação das moléculas contribui de maneira significativa para a capacidade térmica. Posteriormente, após uma região de transição, o gráfico atinge um segundo trecho constante ($C_v = \frac{5}{2}R$), em que passa a contribuir também a energia de rotação das moléculas. Finalmente, após mais uma região de transição, passa a ser relevante também a energia de vibração das moléculas, e o gráfico atinge um terceiro trecho constante ($C_v = \frac{7}{2}R$). Após isso, haverá um momento em que a vibração das moléculas terá uma amplitude muito alta, e as moléculas acabarão se rompendo, havendo a separação dos dois átomos.

Tal curva costuma ser aproximada por expressões polinomiais como $C = a + bT + cT^2 + \dots$ ou mesmo por expressões envolvendo uma parte polinomial e outra não-polinomial, como $C = a + bT + cT^{-2}$. Nesses casos, os parâmetros a, b, c, \dots são obtidos através de experimentos. Como um gás ideal é apenas um modelo teórico para analisar o comportamento dos gases reais, não faria muito sentido utilizar tal expressão para um modelo que não encontra representação prática perfeita. Além disso, se assumirmos que o gás em questão é um gás real e que o trecho do enunciado “se comporta idealmente” é uma aproximação, podemos admitir que o diagrama II *pode* representar **um trecho** da curva de capacidade calorífica \times temperatura, mas não representa a curva **característica** de capacidade calorífica versus temperatura.

d) Falsa. A energia interna de um gás é diretamente proporcional à sua temperatura ($U = k \cdot T$). Assim, o gráfico que poderia representar a energia interna em função da temperatura seria o gráfico I.

e) Falsa. A entalpia é definida como a soma da energia interna com o produto da pressão pelo volume do gás:

$$H = U + p \cdot V$$

A energia interna é dada em função do número de graus de liberdade (f) das moléculas do gás, por:

$$U = \frac{f}{2} \cdot n \cdot R \cdot T = \frac{f}{2} \cdot p \cdot V$$

Assim, podemos escrever para a entalpia:

$$H = \frac{f}{2} \cdot p \cdot V + p \cdot V \Rightarrow H = \left(\frac{f}{2} + 1\right) \cdot p \cdot V$$

Deste modo a entalpia é diretamente proporcional ao produto da pressão pelo volume, portanto, o único gráfico, dentre os três, que poderia representar esse comportamento seria o gráfico I.

QUESTÃO 19

A 20 °C, a pressão de vapor da água em equilíbrio com uma solução de açúcar é igual a 16,34 mmHg. Sabendo que a 20 °C a pressão de vapor da água pura é igual a 17,54 mmHg, assinale a opção com a concentração CORRETA da solução aquosa de açúcar.

- a) 7% (m/m)
- b) 93% (m/m)
- c) 0,93 mol L⁻¹
- d) A fração molar do açúcar é igual a 0,07
- e) A fração molar do açúcar é igual a 0,93.

Resolução

Alternativa D

Pela lei de Raoult temos que o abaixamento relativo da pressão de vapor é dado por $\frac{\Delta p}{p_0} = X_1$, onde X_1 é a fração molar do soluto não

volátil.

Desta forma, a fração molar do açúcar:

$$X_1 = \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{17,54 - 16,34}{17,54} \cong 0,07$$

QUESTÃO 20

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

Eletrodo I: fio de platina em contato com 500 mL de solução aquosa 0,010 mol L⁻¹ de hidróxido de potássio;

Eletrodo II: fio de platina em contato com 180 mL de solução aquosa 0,225 mol L⁻¹ de ácido perclórico adicionado a 320 mL de solução aquosa 0,125 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio.

Admite-se que a temperatura desse sistema eletroquímico é mantida constante e igual a 25 °C e que a pressão parcial do oxigênio gasoso (P_{O_2}) dissolvido é igual a 1 atm. Assinale a opção CORRETA com o valor calculado na escala do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) da força eletromotriz, em volt, desse elemento galvânico. Dados:

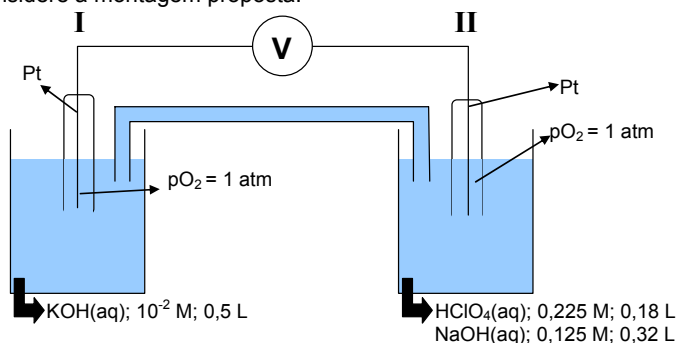
$$E_{O_2/H_2O}^0 = 1,23 \text{ V (EPH); } E_{O_2/OH^-}^0 = 0,40 \text{ V (EPH)}$$

- a) 1,17
- b) 0,89
- c) 0,75
- d) 0,53
- e) 0,46

Resolução

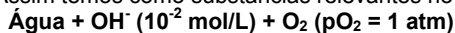
Considere a montagem proposta:

Alternativa D



Vamos analisar cada um dos eletrodos:

Eletrodo I: KOH é uma base forte, estando completamente dissociada. Assim temos como substâncias relevantes no eletrodo I:



Eletrodo II:

Inicialmente temos:

$$n_{\text{ácido}} = 0,225 \cdot 0,18 = 40,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

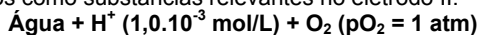
$$n_{\text{base}} = 0,125 \cdot 0,32 = 40,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Como tanto o ácido quanto a base são fortes, temos que pode-se considerar que ambos estão completamente dissociados:

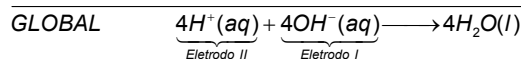
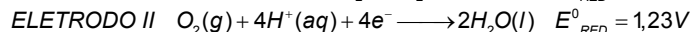
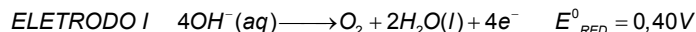
$$n_{\text{H}^+} = 40,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \text{ e } n_{\text{OH}^-} = 40 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Após a reação de neutralização ainda resta em solução um excesso de H⁺ (0,5 · 10⁻³ mol), dissolvido em um volume de V_{ácido} + V_{base} = 0,5 L, temos que [H⁺] = 1,0 · 10⁻³ mol/L.

Assim temos como substâncias relevantes no eletrodo II:



Assumindo que o eletrodo I atua como cátodo e levando em consideração as substâncias relevantes em cada um dos eletrodos, temos as reações:



Conhecendo a equação de Nernst podemos calcular a diferença de potencial para as condições dadas:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{\text{atividade produtos}}{\text{atividade reagentes}} \right)$$

Onde n é o número de mols de elétrons por mol da reação em questão (no caso 4 mols)

Como a atividade é calculada pela relação entre a concentração e a concentração padrão (1 mol/L) para participantes em solução ou pela relação entre a pressão e a pressão padrão (1 atm) para participantes em fase gasosa, e assume valor unitário para reagentes líquidos e sólidos (note ainda que a atividade do O₂, participante intermediário na reação é a mesma nos dois eletrodos):

$$\Delta E = 0,83 - \frac{0,059}{4} \log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]_{\text{II}}^4 \cdot [\text{OH}^-]_{\text{I}}^4} \right)$$

$$\Delta E = 0,83 + 0,059 \cdot \log([\text{H}^+]_{\text{II}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{I}})$$

$$\Delta E = 0,83 + 0,059 \cdot \log(10^{-3} \cdot 10^{-2})$$

$$\Delta E = 0,83 - 5 \cdot 0,059$$

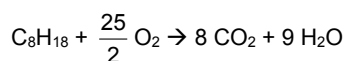
$$\Delta E \cong 0,53$$

QUESTÃO 21

Escreva a equação química balanceada da combustão completa do iso-octano com o ar atmosférico. Considere que o ar é seco e composto por 21% de oxigênio gasoso e 79% de nitrogênio gasoso.

Resolução

A reação de combustão completa do iso-octano com oxigênio é dada por:



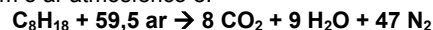
Como a porcentagem de O₂ no ar é de 21%, temos:

$$\frac{25}{2} \text{ mol O}_2 \quad \text{---} \quad 21\%$$

$$x \text{ mol de ar} \quad \text{---} \quad 100\%$$

$$x = 59,5 \text{ mol de ar}$$

Portanto, a equação química balanceada da combustão completa do iso-octano com o ar atmosférico é:



Obs: Pela composição dada, 59,5 mols de ar são formados por 47 mols de N₂ e 12,5 mols de O₂, sendo que o primeiro não é consumido na reação de combustão.

QUESTÃO 22

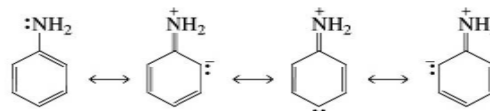
São fornecidas as seguintes informações relativas aos cinco compostos anímicos: A, B, C, D e E. Os compostos A e B são muito solúveis em água, enquanto que os compostos C, D e E são pouco solúveis. Os valores das constantes de basicidade dos compostos A, B, C, D e E são, respectivamente, 1,0x10⁻³; 4,5x10⁻⁴; 2,6x10⁻¹⁰; 3,0x10⁻¹² e 6,0x10⁻¹⁵.

Atribua corretamente os dados experimentais apresentados aos seguintes compostos:

2-nitroanilina, 2-metilnilina, 2-bromoanilina, metilamina e dietilamina. Justifique a sua resposta.

Resolução

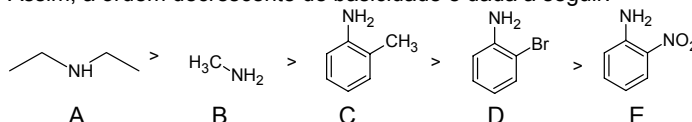
São dadas três aminas aromáticas e duas alifáticas. Sabe-se que aminas aromáticas são bases muito fracas que as alifáticas devido à ressonância que o par de elétrons não compartilhado do nitrogênio faz com o anel aromático, tornando-o menos disponível para receber H⁺ ou outra espécie deficiente de elétrons.



Dentre as aminas aromáticas, a mais básica é a metilanilina pois o grupo metil doa densidade eletrônica por efeito indutivo (efeito indutivo positivo); a menos básica é a nitroanilina pois o grupo nitro retira densidade eletrônica por efeito indutivo (efeito indutivo negativo) e por ressonância; já a bromoanilina tem basicidade intermediária por que o bromo retira densidade por efeito indutivo porém doa densidade eletrônica por ressonância.

Dentre as aminas alifáticas, a mais básica é a dietilamina, pois possui dois grupos alquila causando efeito indutivo positivo, enquanto que a metilamina possui apenas um.

Assim, a ordem decrescente de basicidade é dada a seguir:



E portanto temos as seguintes constantes de basicidade:

A – dietilamina - $k_b = 1,0 \times 10^{-3}$

B – metilamina - $k_b = 4,5 \times 10^{-4}$

C – 2-metilnilina - $k_b = 2,6 \times 10^{-10}$

D – 2-bromoanilina - $k_b = 3,0 \times 10^{-12}$

E – 2-nitroanilina - $k_b = 6,0 \times 10^{-15}$

QUESTÃO 23

A 25 °C, realizam-se estes dois experimentos (Exp I e Exp II) de titulação ácido-base medindo-se o pH da solução aquosa em função do volume da base adicionada:

Exp I: Titulação de 50 mL de ácido clorídrico 0,10 mol L⁻¹ com hidróxido de sódio 0,10 mol L⁻¹.

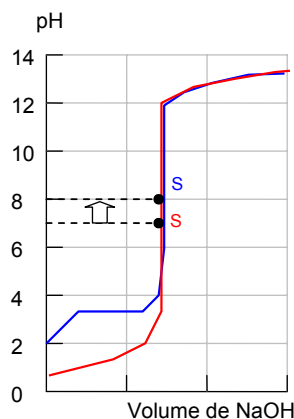
Exp II: Titulação de 50 mL de ácido acético 0,10 mol L⁻¹ com hidróxido de sódio 0,10 mol L⁻¹.

a) Esboce em um mesmo gráfico (pH versus volume de hidróxido de sódio) a curva que representa a titulação do Exp I e a curva que representa a titulação do Exp II. Deixe claro no gráfico os valores aproximados do pH nos pontos de equivalência.

b) O volume da base correspondente ao ponto de equivalência de uma titulação ácido-base pode ser determinado experimentalmente observando-se o ponto de viragem de um indicador. Em laboratório, dispõem-se das soluções aquosas do ácido e da base devidamente preparados nas concentrações propostas, de indicador, de água destilada e dos seguintes instrumentos: balão volumétrico, bico de bunsen, bureta, cronômetro, dessecador, erlenmeyer, funil, kitassato, pipeta volumétrica, termômetro e tubo de ensaio. Desses instrumentos, cite os três mais adequados para a realização desse experimento.

Resolução

a)



A curva em vermelho representa a curva de titulação para ácido forte (HCl) e a curva em azul para titulação do ácido fraco (H₃C-COOH). Observa-se no gráfico os pontos representados pela letra S como o ponto de equivalência em cada caso. Para titulação do ácido forte com base forte forma-se um sal de caráter neutro, o que leva a um pH 7,0 no ponto de equivalência. No caso da titulação do ácido fraco com base forte forma-se um sal de caráter básico e o pH no ponto de equivalência é maior do que 7 (para ácido acético em específico é próximo a 8).

Os valores iniciais de pH são diferentes para os dois ácidos, pois ácido fraco é menos ionizado (menor quantidade de H⁺ em solução) do que o ácido forte. No caso do ácido fraco observa-se também uma região de pH aproximadamente constante antes de se atingir o ponto de equivalência, pois há formação de uma solução tampão quando o ácido fraco foi parcialmente consumido e formou-se parcialmente a base conjugada.

b) Os três equipamentos mais adequados para a realização desse experimento são:

<p>- Pipeta volumétrica: para transferir um volume da solução a ser titulada para o erlenmeyer.</p>	
<p>- Erlenmeyer: recipiente da solução que será titulada.</p>	
<p>- Bureta: acomoda a solução titulante (de concentração conhecida)</p>	

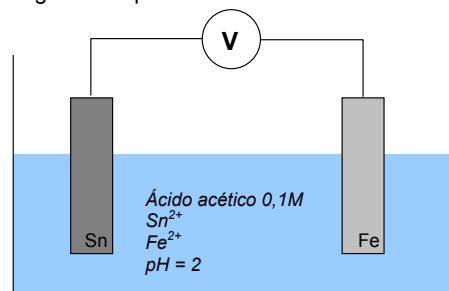
QUESTÃO 24

Um elemento galvânico é constituído por uma placa de ferro e por uma placa de estanho, de mesmas dimensões, imersas em uma solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ de ácido cítrico. Considere que esta solução: contém íons ferrosos e estanosos; é ajustada para pH=2; é isenta de oxigênio; e é mantida nas condições ambientes. Sabendo-se que o ânion citrato reage quimicamente com o cátion Sn²⁺(aq), diminuindo o valor do potencial de eletrodo do estanho, determine o valor numérico da relação entre as concentrações dos cátions Sn²⁺(aq) e Fe²⁺(aq), ([Sn²⁺]/[Fe²⁺]), a partir do qual o estanho passa a se comportar como o anodo do par galvânico.

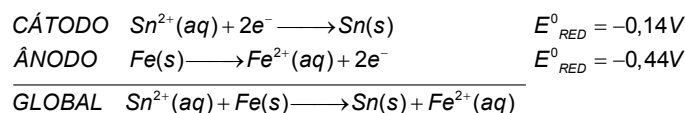
Dados: Potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão: E⁰_{Fe²⁺/Fe = -0,44 V; E⁰_{Sn²⁺/Sn = -0,14 V.}}

Resolução

Considere o seguinte esquema:



Assumiremos que o estanho sofre redução e o ferro oxidação, conforme reações abaixo:



Nas condições padrão, temos que

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{CÁTODO}}^{\circ} - E_{\text{ÂNODO}}^{\circ} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,14 - (-0,44) = 0,30\text{V}$$

Conhecendo a equação de Nernst podemos relacionar a diferença de potencial e as concentrações dos cátions Sn²⁺(aq) e Fe²⁺(aq):

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{\text{atividade produtos}}{\text{atividade reagentes}} \right)$$

Onde n é o número de mols de elétrons por mol da reação em questão (no caso 2 mols).

Sabendo que a atividade de soluções é calculada pela relação entre a concentração e a concentração padrão (1 mol/L) e que a atividade de sólidos é unitária, temos:

$$\Delta E = 0,30 - \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]_{\text{padrão}}}{[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]_{\text{padrão}}} \right) = 0,30 - \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right)$$

Como os íons Sn²⁺ reagem com citrato diminuindo gradativamente o potencial do eletrodo de estanho, este eletrodo passará a se comportar como ânodo a partir do momento que ΔE < 0 (inversão da polaridade). Para calcularmos a relação [Sn²⁺]/[Fe²⁺], reescrevemos a equação:

$$\Delta E = 0,30 - \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right) < 0$$

Desta forma:

$$0,30 < 0,03 \cdot \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right) \Rightarrow 10 < \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right) \Rightarrow 10^{10} < \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \Rightarrow$$

$$\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} < 10^{-10}$$

Logo, o eletrodo de estanho passará a se comportar como ânodo (inversão de polaridade) quando $\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} < 10^{-10}$.

QUESTÃO 25

- a) Considerando que a pressão osmótica da sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a 25 °C é igual a 15 atm, calcule a massa de sacarose necessária para preparar 1,0 L de sua solução aquosa a temperatura ambiente.
- b) Calcule a temperatura do ponto de congelamento de uma solução contendo 5,0 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em 25 g de água. Sabe-se que a constante do ponto de congelamento da água é igual a $1,86\text{ °C kg mol}^{-1}$.
- c) Determine a fração molar de hidróxido de sódio em uma solução aquosa contendo 50% em massa desta espécie.

Resolução

a) Sendo M a concentração molar, a pressão osmótica (π) é dada por:
 $\pi = M \cdot R \cdot T$,
onde R é a constante dos gases e T a temperatura. Pelo enunciado, temos $\pi = 15\text{ atm}$ e $T_{\text{amb}} = 25\text{ °C} = 298\text{ K}$.

Além disso, dos dados da prova:

$$R = 8,21 \times 10^{-2} \text{ atm.L.K}^{-1}$$

Substituindo na equação:

$$15 = M \times 8,21 \times 10^{-2} \times 298 \Rightarrow M = 0,61 \text{ mol/L}$$

Sendo a massa molar da sacarose igual a:

$$M_{\text{sac}} = 12 \times 12,01 + 22 \times 1,01 + 11 \times 16,00 = 342,34 \text{ g/mol, temos:}$$

1 mol		342,34 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$	
0,61 mol		m (g de $C_{12}H_{22}O_{11}$)	

m = 209 g de sacarose em 1L

Nota: É inadequado dizer que a pressão osmótica da sacarose é 15 atm, pois pressão osmótica não é uma propriedade fixa de uma substância ou soluto, mas sim de uma solução.

b) $\Delta T_C = K_C \cdot W \cdot i$ (nesse caso $i = 1$, pois se trata de uma substância molecular)

Como a massa molar da glicose é:

$$M_{\text{glic}} = 6 \times 12,01 + 12 \times 1,01 + 6 \times 16,00 = 180,18 \text{ g/mol, temos:}$$

1 mol		180,18 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$	
x mol		5 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$	

$$x = 0,02775 \text{ mol de glicose}$$

A molalidade (W) é calculada por:

$$W = \frac{\text{número de mol de soluto}}{\text{massa do solvente (kg)}} = \frac{0,02775 \text{ mol de glicose}}{25 \text{ g de } H_2O}$$

$$\Rightarrow W = 1,112 \text{ mol/kg}$$

Como $K_C = 1,86\text{ °C} \cdot \text{Kg. mol}^{-1}$ então:

$$\Delta T_C = 1,86 \times 1,112 \times 1 \Rightarrow \Delta T_C = 2,07\text{ °C}$$

$$\Delta T_C = T_{\text{pura}} - T_{\text{solução}} \Rightarrow 2,07 = 0 - T_{\text{solução}} \Rightarrow T_{\text{solução}} = -2,07\text{ °C}$$

c) 50% m/m NaOH

Considerando 100 g de solução, temos 50 g de NaOH e 50 g de água.

Transformando essas massas em mols:

- NaOH (Massa molar = 40 g/mol)

1 mol		40 g de NaOH	
n_{NaOH} mol		50 g de NaOH	

$$\Rightarrow n_{\text{NaOH}} = 1,25 \text{ mol de NaOH}$$

- H_2O (Massa molar = 18 g/mol)

1 mol		18 g de H_2O	
n_{H_2O} mol		50 g de H_2O	

$$n_{H_2O} = 2,78 \text{ mol de } H_2O$$

Assim, a fração molar de NaOH é dada por:

$$X_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{NaOH}} + n_{H_2O}} = \frac{1,25}{1,25 + 2,78}$$

$$\Rightarrow X_{\text{NaOH}} = 0,31$$

QUESTÃO 26

São dadas as seguintes informações:

- O polietileno é estável até aproximadamente 340 °C. Acima de 350 °C ele entra em combustão.
- Para reduzir ou retardar a propagação de uma chama em casos de incêndio, são adicionados retardantes de chama à formulação dos polímeros.
- O $Al(OH)_3$ pode ser usado como retardante de chama. A aproximadamente 220 °C, ele se decompõe, segundo a reação $2Al(OH)_3(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 3H_2O(g)$, cuja variação de entalpia (ΔH) envolvida é igual a 1170 J g^{-1} .
- Os três requisitos de combustão de um polímero são: calor de combustão, combustível e oxigênio. Os retardantes de chama interferem no fornecimento de um ou mais desses requisitos.

Se $Al(OH)_3$ for adicionado a polietileno, cite um dos requisitos de combustão que será influenciado por cada um dos parâmetros abaixo quando a temperatura próxima ao polietileno atingir 350 °C. Justifique resumidamente sua resposta.

- Formação de $Al_2O_3(s)$
- Formação de $H_2O(g)$
- ΔH de decomposição do $Al(OH)_3$

Resolução

Os três requisitos de combustão são: calor de combustão (interpretaremos como temperatura para que aconteça a combustão), combustível e oxigênio.

a) Requisito de combustão influenciado: Combustível.

A formação de $Al_2O_3(s)$ sobre o polietileno diminui a área de contato disponível para que o combustível (polietileno) reaja com o oxigênio.

b) Requisito de combustão influenciado: Oxigênio.

A formação de água gasosa diminui a concentração de O_2 próximo ao polietileno, devido ao aumento de sua própria concentração. Isto ocorre pois a pressão do ambiente se mantém constante e, portanto, a formação de um outro gás (com determinada pressão parcial) diminui a pressão parcial dos demais componentes (e portanto sua concentração).

c) Requisito de combustão influenciado: Calor de combustão.

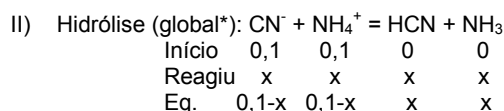
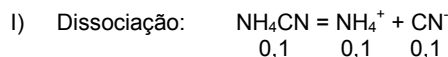
Devido a reação ser endotérmica (absorvendo 1170 J por grama de $Al(OH)_3$ que reage), a decomposição de $Al(OH)_3$ absorverá calor do ambiente, influenciando na diminuição da temperatura do sistema e consequentemente dificultando a combustão.

QUESTÃO 27

Sabendo que a constante de dissolução do hidróxido de amônio e a do ácido cianídrico em água são, respectivamente, $K_b = 1,76 \times 10^{-5}$ ($pK_b = 4,75$) e $K_a = 6,20 \times 10^{-10}$ ($pK_a = 9,21$), determine a constante de hidrólise e o valor do pH de uma solução aquosa 0,1 mol L^{-1} de cianeto de amônio.

Resolução

O cianeto de amônio é derivado de ácido e base fraca, então tem-se as seguintes reações no sistema (concentrações em mol/L):



$$K_h = \frac{[HCN] \cdot [NH_3]}{[CN^-] \cdot [NH_4^+]} \quad (1)$$

Analisando as hidrólises de forma separada:

a) Hidrólise do ânion: $CN^- + H_2O = HCN + OH^-$

$$K_{h(\text{ânion})} = \frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-]} = K_w \frac{[HCN]}{[CN^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (2)$$

b) Hidrólise do cátion: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}^+$

$$K_{h(\text{cátion})} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_w \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} \quad (3)$$

Conjugando as eq. (1), (2) e (3) obtém-se que:

$$\frac{K_w}{K_a} \cdot \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \cdot \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]} \cdot K_w$$

$$\frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]} \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

Desta forma, considerando 25°C ($K_w = 10^{-14}$), temos:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{10^{-14}}{(6,20 \cdot 10^{-10}) \cdot (1,76 \cdot 10^{-5})} = 0,92$$

Utilizando o balanço estequiométrico (II) na eq.1 e o valor calculado da constante de hidrólise calculado, têm-se:

$$K_h = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]} \Rightarrow 0,92 = \frac{x^2}{(0,1-x)^2}$$

$$0,95 = \frac{x}{0,1-x} \Rightarrow x \cong 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L} \Rightarrow (0,1-x) \cong 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}$$

Logo temos aproximadamente 0,05 mol/L de HCN e 0,05 mol/L de NH_3 e aproximadamente 0,05 mol/L de CN^- e 0,05 mol/L de NH_4^+

Pode-se calcular o pH a partir da constante de ionização do ácido:
 $\text{HCN} = \text{H}^+ + \text{CN}^-$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \Rightarrow 6,20 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{H}^+] \cdot 0,05}{0,05} \Rightarrow [\text{H}^+] = 6,20 \cdot 10^{-10}$$

Logo $\boxed{\text{pH} = 10 - \log(6,20) = 9,2}$ ou $\boxed{9 < \text{pH} < 10}$

Obs.: Na realidade, as concentrações de NH_4^+ e CN^- após a hidrólise são muito próximas, mas não iguais. Entretanto, esta é uma boa aproximação levando em consideração o balanço de cargas e que as concentrações tanto de H^+ quanto de OH^- são muito menores que as concentrações de amônio e de cianeto.

QUESTÃO 28

Considere duas reações químicas (I e II) envolvendo um reagente X. A primeira (I) é de primeira ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual a 50 s. A segunda (II) é de segunda ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual à metade da primeira reação. Considere que a concentração inicial de X nas duas reações é igual a 1,00 mol L^{-1} . Em um gráfico de concentração de X (mol L^{-1}) versus tempo (de 0 até 200 s), em escala, trace as curvas de consumo de X para as duas reações. Indique com I a curva que representa a reação de primeira ordem e, com II, a que representa a reação de segunda ordem.

Resolução

Em uma reação de primeira ordem, o tempo de meia-vida é constante com o tempo e a equação da velocidade é dada por $V = k \cdot [X]$

Dessa forma, a equação [X] versus t é dada por:

$$[X] = [X]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Onde a constante de velocidade k é dada por $k = \frac{0,69}{T}$, com T = tempo de meia-vida.

Logo, para a reação (I), como T = 50s e $[X]_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$k_I = \frac{0,69}{50} = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \Rightarrow [X] = e^{-1,38 \cdot 10^{-2} \cdot t}$$

Para a reação de segunda ordem, o tempo de meia-vida é dependente da concentração, segundo a equação $T = \frac{1}{k \cdot [X]}$, e o inverso da concentração em função do tempo é dado por:

$$\frac{1}{[X]} = \frac{1}{[X]_0} + k \cdot t, \text{ com } k \text{ constante de velocidade}$$

Desta forma, temos $[X] = \frac{[X]_0}{1 + k \cdot [X]_0 \cdot t}$

Logo, para a reação (II), como no momento inicial ($[X]_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) o tempo de meia vida é dado como a metade do tempo de meia vida da reação (I), temos:

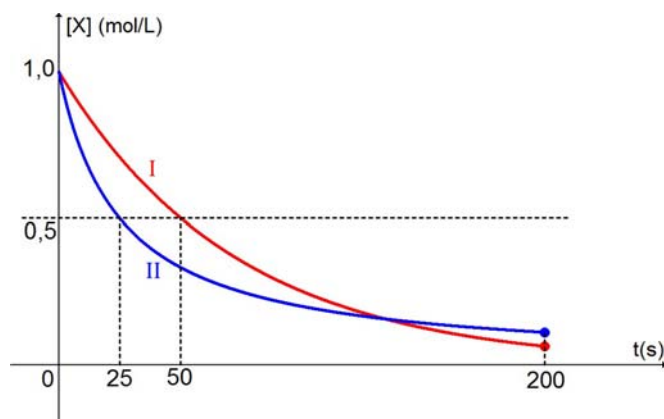
$$T = \frac{1}{k_{II} \cdot [X]} \Rightarrow 25 = \frac{1}{k_{II} \cdot 1} \Rightarrow k_{II} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

E assim,

$$[X] = \frac{[X]_0}{1 + k \cdot [X]_0 \cdot t} \Rightarrow [X] = \frac{1}{1 + 0,04 \cdot t}$$

O esboço do gráfico pode ser feito a partir das equações atribuindo-se alguns valores de t no intervalo de 0 a 200 s.

O gráfico final é:



Algumas análises possíveis para determinação do esboço:

1) t = 0 s:

Para determinar a inclinação vale identificar as velocidades com base nos valores da constante de velocidade encontrados.

$$\left. \begin{aligned} v_I &= k_I \cdot [X]_0 = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ v_{II} &= k_{II} \cdot [X]_0^2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow v_I < v_{II}$$

Desta forma a curva I é menos inclinada que a II no momento inicial.

2) t = 200 s:

Para determinar a concentração neste tempo, basta substituirmos t=200 s na função da concentração.

$$\left. \begin{aligned} [X]_I &= e^{-1,38 \cdot 10^{-2} \cdot 200} = e^{-2,76} \cong 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [X]_{II} &= \frac{1}{1 + 0,04 \cdot 200} \cong 0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow [X]_I < [X]_{II}$$

Desta forma neste tempo a concentração indicada na curva I é menor que a medida na curva II.

3) [X] = 0,5 mol/L (t = T_{meia vida}):

Para determinar quem atinge metade da concentração antes, basta observarmos as meias-vidas de cada uma das reações.

$$\left. \begin{aligned} t_I &= 50 \text{ s} \\ t_{II} &= 25 \text{ s} \end{aligned} \right\} \Rightarrow t_I > t_{II}$$

QUESTÃO 29

Um tanque de estocagem de produtos químicos foi revestido internamente com níquel puro para resistir ao efeito corrosivo de uma solução aquosa ácida contida em seu interior. Para manter o líquido aquecido, foi acoplado junto ao tanque um conjunto de resistores elétricos alimentados por um gerador de corrente contínua. Entretanto, uma falha no isolamento elétrico do circuito dos resistores promoveu a eletrificação do tanque, ocasionando um fluxo de corrente residual de intensidade suficiente para desencadear o processo de corrosão eletrolítica do revestimento metálico.

Admitindo-se que a superfície do tanque é constituída por uma monocamada de níquel com densidade atômica igual a $1,61 \times 10^{19}$ átomos m^{-2} e que a área superficial do tanque exposta à solução ácida é de $5,0 m^2$, calcule:

- a) a massa expressa em gramas, de átomos de níquel que constituem a monocamada atômica do revestimento metálico.
- b) o tempo necessário, expresso em segundos, para que a massa de níquel da monocamada atômica seja consumida no processo de dissolução anódica pela passagem da densidade de corrente de corrosão de $7,0 \mu A cm^{-2}$.

Resolução

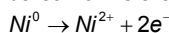
a) Sendo N_{Ni} o número de átomos de níquel no tanque, temos:

$$\begin{array}{l} 1 m^2 \quad \text{-----} \quad 1,61 \cdot 10^{19} \text{ átomos de Ni} \\ 5 m^2 \quad \text{-----} \quad N_{Ni} \quad (\text{átomos de Ni}) \\ \Rightarrow N_{Ni} = 8,05 \cdot 10^{19} \text{ átomos} \end{array}$$

Sendo M_{Ni} a massa molar do níquel e $N_{Avogadro}$ a constante de Avogadro, a massa total de níquel (m_{Ni}) no tanque será dada por:

$$m_{Ni} = \frac{N_{Ni} \cdot M_{Ni}}{N_{Avogadro}} = \frac{8,05 \cdot 10^{19} \cdot 58,69}{6,02 \cdot 10^{23}} \Rightarrow \boxed{m_{Ni} = 7,85 \cdot 10^{-3} g}$$

b) A oxidação do níquel se dá conforme a equação:



Portanto, para a oxidação de todos os átomos presentes ($8,05 \cdot 10^{19}$) deverá ocorrer a passagem de $16,1 \cdot 10^{19}$ elétrons. A carga total destes elétrons (Q) pode ser calculada por:

$$\begin{array}{l} 9,65 \cdot 10^4 C \quad \text{-----} \quad 6,02 \cdot 10^{23} \text{ elétrons} \\ Q (C) \quad \text{-----} \quad 16,1 \cdot 10^{19} \\ Q = \frac{16,1 \cdot 10^{19} \times 9,65 \cdot 10^4}{6,02 \cdot 10^{23}} \Rightarrow Q = 25,81 C \end{array}$$

Sendo $Q = i \cdot t$, onde i é a corrente e t o intervalo de tempo pelo qual esta corrente circulou, devemos determinar a corrente para obtermos o tempo solicitado. Sendo d a densidade superficial de corrente e A a área, temos:

$$i = d \cdot A = 7 \mu A/cm^2 \times 5m^2 \Rightarrow i = 35 \cdot 10^{-2} A$$

Daí segue que o tempo transcorrido até o consumo total do níquel é:

$$t = \frac{Q}{i} = \frac{25,81}{0,35} \Rightarrow \boxed{t = 74s}$$

QUESTÃO 30

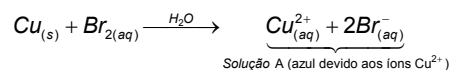
É descrita uma seqüência de várias etapas experimentais com suas respectivas observações:

- I. Dissolução completa de um fio de cobre em água de bromo em excesso com formação de uma solução azulada A.
- II. Evaporação completa da solução A e formação de um sólido marrom B.
- III. Aquecimento do sólido B a $500^\circ C$, com formação de um sólido branco de $CuBr$ e um gás marrom C.
- IV. Dissolução de $CuBr$ em uma solução aquosa concentrada de ácido nítrico, formando uma nova solução azulada D e liberação de dois gases: C e E.
- V. Evaporação da solução azulada D com formação de um sólido preto F e liberação de dois gases: E e G.
- VI. Reação a quente do sólido F com hidrogênio gasoso e na ausência de ar, formando um sólido avermelhado H e liberando água.

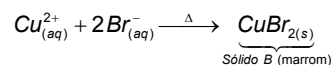
Baseando-se nesta descrição, apresente as fórmulas moleculares das substâncias B, C, E, F, G e H.

Resolução

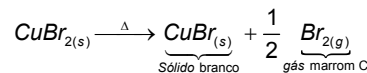
I – Água de bromo é uma solução diluída de Br_2 em água*:



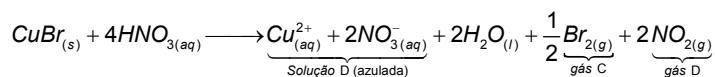
II –



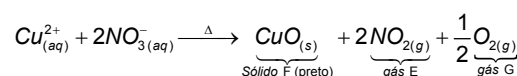
III –



IV –

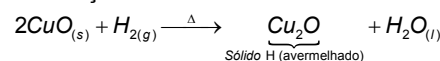


V –

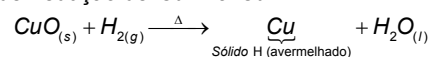


VI – Temos duas possibilidades para a reação, dependendo da disponibilidade de H_2 , ambos gerando um sólido avermelhado.

1ª possibilidade: redução de Cu^{2+} a Cu^+



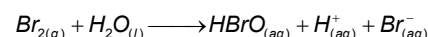
2ª possibilidade: redução de Cu^{2+} a Cu^0



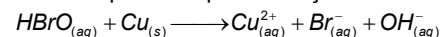
Assim, temos:

- B:** $CuBr_{2(s)}$
- C:** $Br_{2(g)}$
- E:** $NO_{2(g)}$
- F:** $CuO_{(s)}$
- G:** $O_{2(g)}$
- H:** $Cu_2O_{(s)}$ ou $Cu_{(s)}$

Observação (*): Quando se dissolve Br_2 em água tem-se o seguinte equilíbrio:



A espécie $HBrO$ é a responsável pela oxidação do Cu:



Somando as duas equações, temos a equação global mostrada em I.