

QUÍMICA

CONSTANTES

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

DEFINIÇÕES

Pressão de 1 atm = 760 mmHg = 101325 N · m⁻² = 760 Torr .
 1 J = 1 N · m = 1 · kg · m² · s⁻²; 1 pm = 1 × 10⁻¹² m; 1 eV = 1,602 × 10⁻¹⁹ J .
 Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0° C e 760 mmHg .
 Condições ambientes: 25° C e 1 atm.
 Condições-padrão: 25° C e 1 atm; concentração das soluções = 1 mol · L⁻¹ (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão.
 (s) = sólido . (ℓ) = líquido . (g) = gás . (aq) = aquoso .
 (CM) = circuito metálico (conc) = concentrado
 (ua) = unidades de área .
 [A] = concentração da espécie química A em mol · L⁻¹

MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g · mol ⁻¹)
H	1	1,01
B	5	10,81
C	6	12,01
N	7	14,01
O	8	16,00
F	9	19,00
Na	11	22,99
Mg	12	24,31
Al	13	26,98
P	15	30,97
S	16	32,07
Cl	17	35,45
Ar	18	39,95
K	19	39,10
Ti	22	47,87
Cr	24	52,00
Ni	28	58,69
Cu	29	63,55
Zn	30	65,38
As	33	74,92
Se	34	78,96
Ag	47	107,90
Sn	50	118,70
Te	52	127,60
I	53	126,90
Xe	54	131,30
Au	79	197,00
U	92	238

QUESTÃO 01

Metanol (CH₃OH) e água deuterada (D₂O) são misturados numa razão volumétrica de 7:3, respectivamente, nas condições ambientes. A respeito dessa mistura, são feitas as seguintes afirmações:

- Imediatamente após a mistura das duas substâncias é observada uma fase única.
- Após o equilíbrio, observa-se uma fase única que contém as seguintes substâncias: CH₃OH, D₂O, CH₃OD e HOD .
- Se for adicionado um cubo de D₂O(s) à mistura, este flutuará na superfície da mistura líquida.

Assinale a opção que contém a(s) afirmação(ões) CORRETA(S).

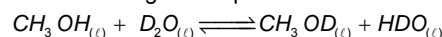
- apenas I
- apenas I e II
- apenas II
- apenas III
- Todas

Resolução

Alternativa B

I - Correta. Assim como a água e o metanol formam uma mistura homogênea, por serem completamente miscíveis, a água pesada (D₂O) e o metanol também formam uma mistura homogênea, devido a fortes interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio entre os compostos.

II - Correta. Conforme o seguinte equilíbrio:



III - Incorreta. Veja a determinação da densidade da D₂O_(ℓ):

$$\frac{18 \text{ g/mol H}_2\text{O}}{1 \text{ g/cm}^3} = \frac{\quad}{\quad} = \frac{20 \text{ g/mol D}_2\text{O}}{d}$$

$$d = 1,1 \text{ g/cm}^3 \cdot \text{D}_2\text{O}_{(\ell)}$$

Sabendo que a densidade do CH₃OH é 0,8g/cm³ e levando em consideração a proporção 7:3 de CH₃OH e D₂O, temos:

$$d_{\text{mistura}} = \frac{d_I V_I + d_{II} V_{II}}{V_I + V_{II}} = \frac{0,8 \cdot 70 + 1,11 \cdot 30}{100} \approx 0,9 \text{ g/cm}^3$$

Veja a determinação da densidade da D₂O_(s):

$$\frac{18 \text{ g/mol H}_2\text{O}}{0,9 \text{ g/cm}^3} = \frac{\quad}{\quad} = \frac{20 \text{ g/mol D}_2\text{O}}{d}$$

$$d = 1,0 \text{ g/cm}^3 \cdot \text{D}_2\text{O}_{(s)}$$

Como a densidade da mistura é menor que a densidade do D₂O_(s), o cubo de D₂O_(s) afundará no sistema.

QUESTÃO 02

Considere os seguintes compostos:

- CH₃CH₂OH
- CH₃CH₂COOCH₃
- HCl
- H₃PO₄
- POCl₃

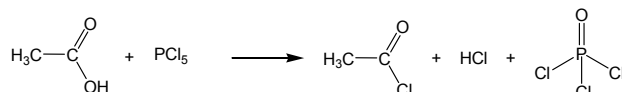
Assinale a opção que contém os produtos que podem ser formados pela reação de ácido acético com pentacloreto de fósforo.

- Apenas I, III e IV.
- Apenas I e IV.
- Apenas II e III.
- Apenas II e V.
- Apenas III e V.

Resolução

Alternativa E

A reação do ácido acético com pentacloreto de fósforo é:



Assim sendo, dos produtos citados no enunciado, são formados apenas o HCl (III) e o POC₃ (V).

QUESTÃO 09

Assinale a opção que apresenta o elemento químico com o número CORRETO de nêutrons.

- a) ${}^{19}_9\text{F}$ tem zero nêutrons.
 b) ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ tem 24 nêutrons.
 c) ${}^{197}_{79}\text{Au}$ tem 79 nêutrons.
 d) ${}^{75}_{33}\text{As}$ tem 108 nêutrons.
 e) ${}^{238}_{92}\text{U}$ tem 146 nêutrons.

Resolução

Alternativa E

Numa representação do elemento químico da forma:



temos que Z é o número atômico, e A é o número de massa.

O número de nêutrons é dado por $A - Z$.

Analisando cada alternativa, temos:

- a) **Falsa.** ${}^{19}_9\text{F}$ tem $19 - 9 = 10$ nêutrons.
 b) **Falsa.** ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ tem $24 - 12 = 12$ nêutrons.
 c) **Falsa.** ${}^{197}_{79}\text{Au}$ tem $197 - 79 = 118$ nêutrons.
 d) **Falsa.** ${}^{75}_{33}\text{As}$ tem $75 - 33 = 42$ nêutrons.
 e) **Verdadeira.** ${}^{238}_{92}\text{U}$ tem $238 - 92 = 146$ nêutrons.

QUESTÃO 10

A pressão de vapor de uma solução ideal contendo um soluto não-volátil dissolvido é diretamente proporcional à

- a) fração molar do soluto.
 b) fração molar do solvente.
 c) pressão osmótica do soluto.
 d) molaridade, em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, do solvente.
 e) molalidade, em $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, do solvente.

Resolução

Alternativa B

Pela Lei de Raoult, a pressão de vapor de uma solução é igual à soma das pressões parciais dos componentes da solução. Como o soluto em questão é não-volátil, sua pressão parcial é zero. Desta forma, a pressão parcial do solvente na solução ideal é igual à pressão de vapor do solvente quando puro (p_{solvente}) multiplicada pela sua fração molar (x_{solvente}):

$$p = p_{\text{solvente}} \cdot x_{\text{solvente}} + \underbrace{p_{\text{soluto}} \cdot x_{\text{soluto}}}_{=0} \Rightarrow$$

$$p = p_{\text{solvente}} \cdot x_{\text{solvente}}$$

Como se pode ver, a pressão de vapor da solução é diretamente proporcional à fração molar do solvente x_{solvente} .

QUESTÃO 11

Considere um mol de um gás que se comporta idealmente, contido em um cilindro indeformável provido de pistão de massa desprezível, que se move sem atrito. Com relação a este sistema, são feitas as seguintes afirmações:

- I. Se o gás for resfriado contra pressão externa constante, o sistema contrai-se.
- II. Se pressão for exercida sobre o pistão, a velocidade média das moléculas do gás aumenta.
- III. Se o sistema for aquecido a volume constante, a velocidade média das moléculas aumenta, independentemente da natureza do gás.
- IV. A velocidade média das moléculas será maior se o gás for o xenônio e menor se for o argônio.

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

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

Resolução

Alternativa D

Tendo em vista a equação dos gases ideais $PV = nRT$, julgamos os itens:

I – Verdadeiro. Vê-se pela equação dos gases ideais que se a temperatura diminuir e a pressão for mantida constante, o volume deve diminuir também.

II – Falso. A velocidade média das moléculas do gás só aumenta se a temperatura aumentar. Se a pressão aumentar, existe a possibilidade de o volume diminuir sem variar a temperatura (transformação isotérmica).

III – Verdadeiro. Ao contrário do item anterior, neste item o volume se mantém constante, forçando a temperatura a aumentar. Com o aumento da temperatura, a velocidade média das moléculas do gás aumenta, independente de sua natureza (monoatômico, diatômico etc).

IV – Falso. A velocidade média quadrática das moléculas de um gás pode ser calculada por

$$v_{\text{média}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Como a massa molar do argônio é menor que a massa molar do xenônio, os átomos de argônio possuem velocidade média maior que os átomos de xenônio, se ambos estiverem numa mesma temperatura. Note, que a afirmativa nada diz a respeito das condições dos gases, ou seja, os gases poderiam estar em temperaturas muito diferentes, impossibilitando a comparação das velocidades médias.

QUESTÃO 12

Considere três cubos maciços de 2 cm de aresta, constituídos, respectivamente, de Cr, Ni e Ti puros. Os três cubos são aquecidos até 80 °C e cada cubo é introduzido em um béquer contendo 50 g de água a 10 °C. Com base nas informações constantes da tabela abaixo, assinale a opção que apresenta a relação CORRETA entre as temperaturas dos cubos, quando o conteúdo de cada béquer atingir o equilíbrio térmico.

Substância	Massa específica ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Calor específico ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
H ₂ O	1,00	4,18
Ti	4,54	0,52
Cr	7,18	0,45
Ni	8,90	0,44

- a) $T_{\text{Cr}} > T_{\text{Ni}} > T_{\text{Ti}}$.
 b) $T_{\text{Ni}} = T_{\text{Ti}} > T_{\text{Cr}}$.
 c) $T_{\text{Ni}} > T_{\text{Cr}} > T_{\text{Ti}}$.
 d) $T_{\text{Ti}} > T_{\text{Cr}} > T_{\text{Ni}}$.
 e) $T_{\text{Ti}} > T_{\text{Cr}} = T_{\text{Ni}}$.

Resolução

Alternativa C

Da densidade de uma substância X, temos:

$$\rho_X = \frac{m_X}{V_X} \Leftrightarrow m_X = \rho_X \cdot V_X$$

Sendo de formato cúbico, com L a aresta do cubo, vem que:

$$m_X = \rho_X \cdot L^3$$

Sendo T_A a temperatura inicial da água, T_X a temperatura inicial da substância X, e T a temperatura final da mistura da substância X com a água após atingir o equilíbrio térmico, temos que:

$$m_A \cdot c_A \cdot (T - T_A) + m_X \cdot c_X \cdot (T - T_X) = 0 \Leftrightarrow T = \frac{m_A \cdot c_A \cdot T_A + m_X \cdot c_X \cdot T_X}{m_A \cdot c_A + m_X \cdot c_X}$$

$$\Leftrightarrow T = \frac{m_A \cdot c_A \cdot T_A + \rho_X \cdot a^3 \cdot c_X \cdot T_X}{m_A \cdot c_A + \rho_X \cdot a^3 \cdot c_X}$$

Calculando a temperatura final da substância em cada um dos três casos, temos:

(I) Ti

$$T_{\text{Ti}} = \frac{50 \cdot 4,18 \cdot 10 + 4,54 \cdot 2^3 \cdot 0,52 \cdot 80}{50 \cdot 4,18 + 4,54 \cdot 2^3 \cdot 0,52} \approx 16 \text{ °C}$$

(II) Cr

$$T_{Ti} = \frac{50 \cdot 4,18 \cdot 10 + 7,18 \cdot 2^3 \cdot 0,45 \cdot 80}{50 \cdot 4,18 + 7,18 \cdot 2^3 \cdot 0,45} \approx 18 \text{ }^\circ\text{C}$$

(III) Ni

$$T_{Ti} = \frac{50 \cdot 4,18 \cdot 10 + 8,90 \cdot 2^3 \cdot 0,44 \cdot 80}{50 \cdot 4,18 + 8,90 \cdot 2^3 \cdot 0,44} \approx 19 \text{ }^\circ\text{C}$$

Assim:

$$T_{Ni} > T_{Cr} > T_{Ti}$$

QUESTÃO 13

Considere a reação química genérica $A \rightarrow B + C$. A concentração do reagente $[A]$ foi acompanhada ao longo do tempo, conforme apresentada na tabela que também registra os logaritmos neperianos (\ln) desses valores e os respectivos recíprocos ($1/[A]$).

t (s)	$[A]$ (mol·L ⁻¹)	$\ln[A]$	$1/[A]$ (L·mol ⁻¹)
0	0,90	-0,11	1,11
100	0,63	-0,46	1,59
200	0,43	-0,84	2,33
300	0,30	-1,20	3,33
400	0,21	-1,56	4,76
500	0,14	-1,97	7,14
600	0,10	-2,30	10,00

Assinale a opção que contém a constante de velocidade CORRETA desta reação.

- a) $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- b) $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- c) $4 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- d) $4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
- e) $4 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Resolução

Alternativa A

Primeiramente precisamos identificar a ordem da reação, isto pode ser feito facilmente calculando a diferença entre duas linhas sucessivas da tabela.

t (s)	$[A]$ (mol·L ⁻¹)	Δ	$\ln[A]$	Δ	$1/[A]$ (L·mol ⁻¹)	Δ
0	0,90	-	-0,11	-	1,11	-
100	0,63	-0,27	-0,46	-0,35	1,59	0,48
200	0,43	-0,20	-0,84	-0,38	2,33	0,74
300	0,30	-0,13	-1,20	-0,36	3,33	1,00
400	0,21	-0,09	-1,56	-0,36	4,76	1,43
500	0,14	-0,07	-1,97	-0,41	7,14	2,38
600	0,10	-0,04	-2,30	-0,33	10,00	2,86

onde, Δ é a diferença entre duas linhas sucessivas da coluna anterior.

Lembrando as leis de velocidade integrada, temos que para um processo de:

Ordem zero, o gráfico de concentração do reagente em função do tempo é uma reta decrescente;

$$[C] - [C_0] = -k \cdot t$$

Primeira ordem, o gráfico do logaritmo natural da concentração do reagente em função do tempo é uma reta decrescente;

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right) = -k \cdot t$$

Segunda ordem, o gráfico do inverso da concentração do reagente em função do tempo é uma reta crescente.

$$\frac{1}{[C]} - \frac{1}{[C_0]} = +k \cdot t$$

Assim, para que o gráfico em questão seja uma reta, precisamos ter variações (Δ) constantes uma vez que os intervalos de tempo são fixos. Comparando os valores obtidos para as três colunas percebemos que a segunda coluna dos dados fornecidos apresenta uma variação aproximadamente constante. Como esta coluna contém os valores do logaritmo natural das concentrações, percebemos que a reação em questão é um processo de **primeira ordem**.

Sabendo que se trata de um processo de primeira ordem podemos representá-lo por:

$$v = k \cdot [A]$$

Expandindo a lei de velocidade integrada e substituindo os valores da primeira e da última linha da segunda coluna da tabela temos que:

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right) = -k \cdot t$$

$$\ln[C] - \ln[C_0] = -k \cdot t$$

$$(-0,11) - (-2,30) = -k \cdot 600$$

$$k = 3,65 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Nota: poderia ter sido utilizado no cálculo qualquer par de valores da segunda coluna da tabela.

QUESTÃO 14

São feitas as seguintes comparações de valores de pK_a de compostos orgânicos:

- I. $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) > pK_a(\text{ClCH}_2\text{COOH})$
- II. $pK_a(\text{F}_3\text{CCOOH}) > pK_a(\text{Cl}_3\text{CCOOH})$
- III. $pK_a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}) > pK_a(\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH})$

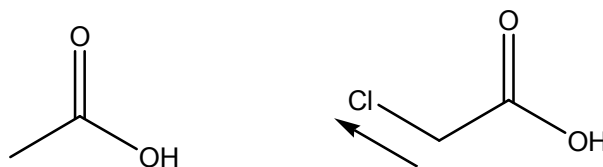
Das comparações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas:

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

Resolução

Alternativa A

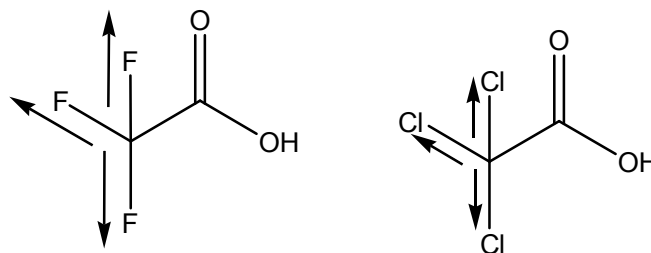
I. CORRETA.



No composto (ClCH_2COOH) Como o cloreto é muito eletronegativo, ele atrai a nuvem eletrônica do composto (ClCH_2COOH), tornando o oxigênio da hidroxila mais pobre em elétrons, facilitando a desprotonação deste composto. Dessa forma:

$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) > pK_a(\text{ClCH}_2\text{COOH})$, pois o (ClCH_2COOH) é um ácido mais forte do que o (CH_3COOH).

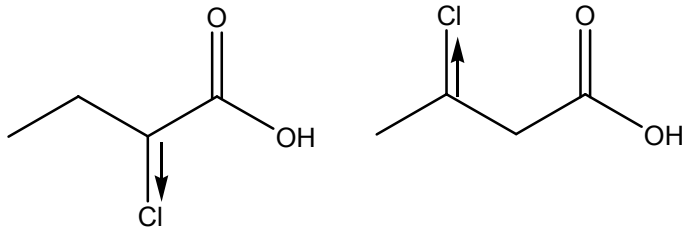
II. INCORRETA.



Como o fluoreto é mais eletronegativo do que o cloreto, o efeito de deslocalização da nuvem eletrônica é mais pronunciado no composto (F_3CCOOH), do que no (Cl_3CCOOH). Logo:

$pK_a(\text{F}_3\text{CCOOH}) < pK_a(\text{Cl}_3\text{CCOOH})$, visto que o composto (F_3CCOOH) é mais ácido do que o (Cl_3CCOOH).

III. INCORRETA.



Como o cloreto se encontra mais próximo da carboxila no composto $CH_3CH_2CH(Cl)COOH$, a deslocalização da nuvem eletrônica é mais pronunciada nesse composto do que no $CH_3CH(Cl)CH_2COOH$. Dessa forma:

$pK_a(CH_3CH_2CH(Cl)COOH) < pK_a(CH_3CH(Cl)CH_2COOH)$, dado que o $CH_3CH_2CH(Cl)COOH$ é mais ácido do que o $CH_3CH(Cl)CH_2COOH$.

QUESTÃO 15

São feitas as seguintes afirmações sobre o que Joule demonstrou em seus experimentos do século XIX:

- I. A relação entre calor e trabalho é fixa.
- II. Existe um equivalente mecânico do calor.
- III. O calor pode ser medido.

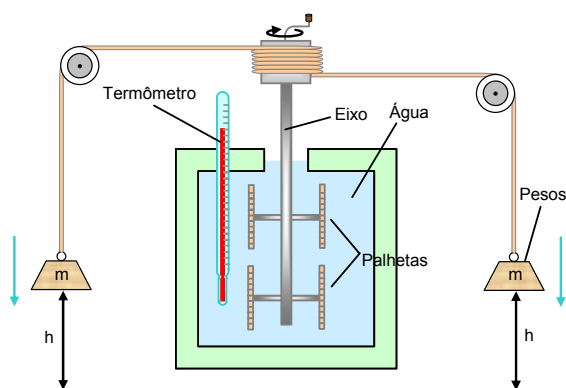
Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas

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

Resolução

Alternativa B

O experimento de Joule consiste de um recipiente cheio de água e um mecanismo com placas movidas por um peso (ou mais pesos) em queda. A energia cinética das placas é transformada em calor, que provoca o aquecimento da água, o qual pode ser monitorado por um termômetro. Utilizando a equação $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$ (onde m é massa, c é capacidade calorífica e ΔT é variação de temperatura), pode-se calcular a quantidade de calor fornecida ao sistema. Este experimento permitiu confirmar experimentalmente a equivalência entre calor e trabalho, ou seja, que um pode ser convertido no outro e vice-versa. Joule realizou várias experiências substituindo a água por outras substâncias e demonstrou a validade do experimento.



Julgando as afirmativas:

I - Correta. Nos seus experimentos Joule chegou à conclusão que a razão entre calor e trabalho é constante: $\frac{W}{Q} = J$, onde J é uma

constante cujo valor é $4,1855 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1}$.

II - Correta. Como mostra a equação acima $4,1855 \text{ J}$ de energia são equivalentes a 1 caloria de calor. Este fator é atualmente usado como fator de conversão entre Joule e caloria.

III - Correta. Calor é energia térmica em trânsito. Assim, só se mede calor (e só faz sentido se falar em calor) transferido entre corpos diferentes. Podemos medi-lo, por exemplo, através da mudança de temperatura de um corpo, utilizando a equação $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$.

QUESTÃO 16

Joseph Black (1728-1799), médico, químico e físico escocês, conceituou o calor específico. Esta conceituação teve importantes aplicações práticas, dentre elas a máquina a vapor, desenvolvida pelo engenheiro escocês James Watt (1736-1819). Que componente do motor a vapor desenvolvido por James Watt revolucionou seu uso e aplicação?

- a) Boiler ou fervedor.
- b) Bomba de recalque.
- c) Caldeira.
- d) Condensador.
- e) Turbina a vapor.

Resolução

Alternativa D

O condensador foi a invenção de James Watt que revolucionou o uso e aplicação da máquina a vapor. Ao aumentar seu rendimento através da diminuição da troca de calor existente entre o sistema e o ambiente, tornou a utilização da máquina economicamente viável.

QUESTÃO 17

Assinale a opção que contém a concentração (em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de um íon genérico M^+ , quando se adiciona um composto iônico MX sólido até a saturação a uma solução aquosa $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em PX .

Dado $K_{ps(MX)} = 5 \times 10^{-12}$.

- a) $2,3 \times 10^{-6}$
- b) $1,0 \times 10^{-7}$
- c) $2,3 \times 10^{-8}$
- d) $1,0 \times 10^{-9}$
- e) $1,0 \times 10^{-10}$

Resolução

Alternativa D

Supondo que na dissociação $M^+X^- \rightarrow M^+ + X^-$ a concentração final de M^+ seja igual a α , então a concentração final de X^- será igual a $\alpha + 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculando então o produto de solubilidade:

$$K_{ps(MX)} = \alpha \cdot (\alpha + 5 \cdot 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-12}$$

Dado o baixo valor do $K_{ps(MX)}$ e a equação acima, torna-se viável aproximar a concentração final de X^- para $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dando continuidade aos cálculos:

$$K_{ps(MX)} = \alpha \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-12} \Leftrightarrow \alpha = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

QUESTÃO 18

Considere os seguintes compostos:

- I. álcoois
- II. aldeídos
- III. carbono particulado (negro de fumo)
- IV. cetonas

Dos componentes acima, é (são) produto(s) da combustão incompleta do *n*-octano com ar atmosférico apenas:

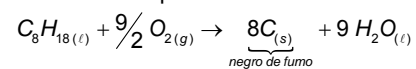
- a) I e II.
- b) I e IV.
- c) II e III.
- d) III.
- e) IV.

Resolução

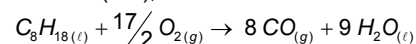
Alternativa C

Sabendo-se que o negro de fumo é o carvão finamente pulverizado, que é obtido das reações de combustão incompleta de alcanos, no caso o *n*-octano.

A equação abaixo apresenta a formação deste composto, a partir da equação de combustão incompleta.



Lembrando que outro produto possível para a combustão incompleta é o monóxido de carbono (CO), temos:

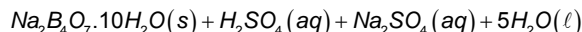


A reação de combustão é uma reação radicalar. Assim, além das reações descritas acima, é possível formar aldeídos no processo devido a esse mecanismo.

A equação pode ser escrita de forma simplificada e não balanceada, como $R-R + O_2 \rightarrow RCHO + R-H + \bullet OH$, em que $R-R$ representam o hidrocarboneto.

QUESTÃO 19

Considere a reação do tetraborato de sódio:



Em relação ao produto da reação $B(OH)_3$ são feitas as seguintes afirmações:

- I. $B(OH)_3$ é um ácido de Brønsted-Lorry.
- II. $B(OH)_3$ é uma base de Arrhenius.
- III. O produto da primeira ionização do $B(OH)_3(aq)$ é o $BO(OH)_2^-(aq)$.

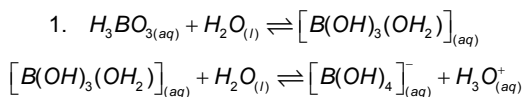
Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas

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

Resolução

Alternativa B

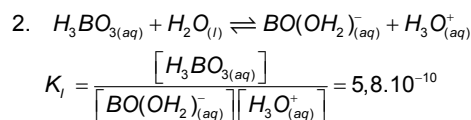
Questão bastante difícil, que exige um conhecimento aprofundado sobre a química do boro do candidato. Podemos afirmar, com certeza, que $B(OH)_3$ (ou H_3BO_3) é um ácido. Porém, a teoria que explica esta característica não é única. Isto porque, ao contrário da maioria dos ácidos, temos duas reações distintas e concomitantes que contribuem para acidez dos compostos. Considerando primeiramente aquela que ocorre numa maior extensão (maior constante de equilíbrio) temos o **equilíbrio I**:



$$K_f = \frac{[H_3O^{+}(aq)][B(OH)_4^{-}(aq)]}{[H_3BO_3(aq)]} = 7,3 \cdot 10^{-10}$$

Este equilíbrio demonstra que o ácido bórico é um ácido de Lewis, mas não um ácido de Brønsted, já que a liberação de íons H_3O^{+} ocorre apenas após a formação do complexo $[B(OH)_3(OH_2)](aq)$.

O segundo mecanismo de ionização origina o **equilíbrio II**. Apesar de uma menor constante de equilíbrio (que faz com que a reação ocorra numa menor extensão), o ácido bórico também pode se ionizar seguindo a teoria de Brønsted-Lowry (a qual também é abrangida pela teoria de Lewis):



Comparando a magnitude das constantes, vemos que as duas são muito próximas e ambos os processo devem contribuir para acidez do composto. Desta forma, o ácido bórico também pode ser classificado como um ácido de Bronsted-Lowry.

Resumindo: A acidez do ácido bórico é explicada por dois mecanismos distintos e concomitantes. O **equilíbrio I** que só pode ser explicado pelo mecanismo de Lewis e o **equilíbrio II** que pode ser explicado tanto pela teoria de Bronsted-Lowry quanto de Lewis.

I. Correta. Conforme a explicação acima.

II. Incorreta. O composto $B(OH)_3$ ou H_3BO_3 não é uma base de Arrhenius, pois não libera íons OH^{-} em água.

III. Correta. Lembrando que a acidez do ácido bórico é explicada por dois mecanismos distintos e concomitantes, temos que o **equilíbrio II**, embora numa menor extensão, contribui para o processo e, portanto a espécie também $BO(OH)_2^{-}(aq)$ pode ser encontrado no equilíbrio considerando a primeira ionização da espécie $H_3BO_3(aq)$. Conforme mostra a equação II, descrita acima.

Nota: Mais detalhes podem ser encontrados na referência a seguir e os interessados poderão também consultá-la em nossa biblioteca: Perelygin, Yu. P.; Chistyakov, D. Yu. (2006). "Boric acid" (PDF). Russian Journal of Applied Chemistry (Pleiades Publishing) 79 (12): 2041–2042.

QUESTÃO 20

Considere uma célula a combustível alcalina (hidrogênio-oxigênio) sobre a qual são feitas as seguintes afirmações:

- I. Sob condição de consumo de carga elétrica, a voltagem efetiva de serviço desse dispositivo eletroquímico é menor que a força eletromotriz da célula.
- II. O combustível (hidrogênio gasoso) é injetado no compartimento do anodo e um fluxo de oxigênio gasoso alimenta o catodo dessa célula eletroquímica.
- III. Sendo o potencial padrão dessa célula galvânica igual a 1,229 V_{EPH} (volt na escala padrão do hidrogênio), a variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) da reação global do sistema redox atuante é igual a $-237,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

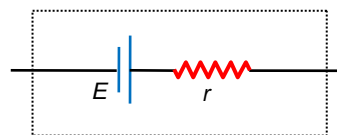
- a) I.
- b) I, II e III.
- c) I e III.
- d) II.
- e) II e III.

Resolução

Alternativa B

I. Correta.

Utilizando o modelo de um gerador real, temos esquematicamente:

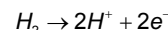


Devido à presença da resistência interna, parte da energia gerada pela reação química é dissipada na própria estrutura física da célula combustível, de modo que a diferença de potencial U disponível para o restante do circuito acoplado externamente é menor que a força eletromotriz E gerada, de acordo com a equação característica do gerador:

$$U = E - r \cdot i$$

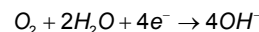
II. Correta.

A semirreação que ocorre com o hidrogênio pode ser escrita como:



Trata-se de uma semirreação de oxidação, que portanto deve ocorrer no anodo da pilha.

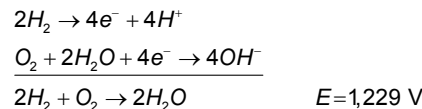
Já a semirreação que ocorre com o oxigênio pode ser escrita como:



Trata-se de uma semirreação de redução; esta deve ocorrer no catodo.

III. Correta.

Podemos escrever a reação global com a soma das duas semirreações abordadas na justificativa da afirmação (II):



Dessa forma a partir do potencial da reação, pode-se calcular a variação da energia livre de Gibbs por:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -4 \times 96500 \times 1,229 \Leftrightarrow \Delta G = -474,4 \text{ kJ}$$

Tomando como base 1 mol de H_2 , divide-se a equação global por 2 bem como o ΔG :

$$\Delta G = -237,2 \text{ kJ/mol de } H_2$$

QUESTÃO 21

O dióxido de potássio tem várias aplicações, entre as quais, a

- (a) produção de peróxido de hidrogênio (g) na presença de água.
- (b) conversão de dióxido de carbono (g) para oxigênio (g).
- (c) absorção de dióxido de carbono (g) na presença de H₂O com formação de oxigênio (g).

Apresente as equações químicas balanceadas que representam as reações descritas nos itens acima.

Resolução

- a) $2 KO_2(s) + 2 H_2O(l) \rightarrow H_2O_2(aq) + 2 KOH(aq) + O_2(g)$
- b) $4 KO_2(s) + 2 CO_2(g) \rightarrow 2 K_2CO_3(aq) + 3 O_2(g)$
- c) $4 KO_2(s) + 4 CO_2(g) + 2 H_2O(l) \rightarrow 4 KHCO_3(aq) + 3 O_2(g)$

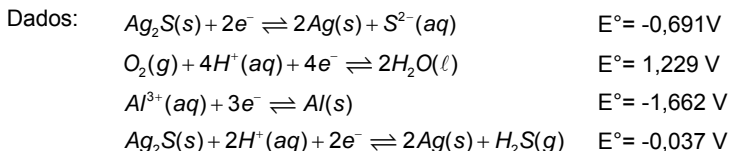
QUESTÃO 22

São descritos dois experimentos:

- I. Ovo cozido em água fervente teve sua casca quebrada, de modo que parte de sua clara permaneceu em contato com esta água, na qual a seguir foi também imerso um objeto polido de prata. Após um certo período de tempo, observou-se o escurecimento desse objeto, que foi retirado da água e lavado.
- II. Em um béquer, foi aquecida água até a fervura e adicionada uma colher das de sopa de cloreto de sódio. A seguir, esta solução foi transferida para um béquer revestido com papel alumínio. O objeto de prata utilizado no experimento I foi então imerso nesta solução e retirado após alguns minutos.

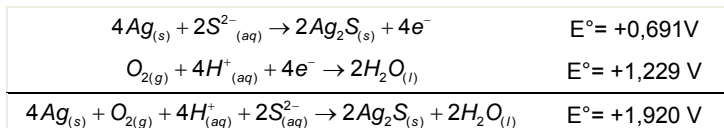
Em relação a esses experimentos:

- a) apresente a equação global que representa a reação química ocorrida na superfície do objeto de prata no experimento I e calcule a diferença de potencial elétrico da reação química.
- b) Preveja a aparência do objeto de prata após a realização do segundo experimento.
- c) Apresente a equação global da reação química envolvida no experimento II e sua diferença de potencial elétrico.



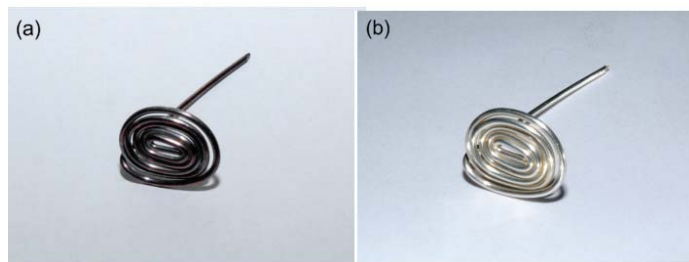
Resolução

a) Alguns alimentos, como o ovo, provocam o escurecimento de objetos de prata. Isso ocorre porque o ovo apresenta em sua composição compostos sulfurados como o aminoácido cisteína, o qual, durante o cozimento, sofre decomposição e libera íons sulfeto. Os íons sulfeto liberados na presença de oxigênio gasoso favorecem a formação de sulfeto de prata na superfície do objeto, como mostra a equação abaixo:



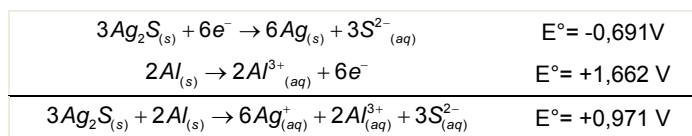
Nota: O aluno poderia ficar em dúvida se deveria utilizar na resolução a primeira ou a quarta equação listada no enunciado. A primeira equação considera o íon sulfeto em solução, enquanto a equação quatro considera o sulfeto de hidrogênio gasoso. Neste momento ele deve notar que o objeto de prata foi imerso na água, portanto, o composto com o qual irá reagir deve estar dissolvido na água (aq) e não no estado gasoso (g).

b) A aparência do objeto de prata antes e após o segundo experimento pode ser visualizada na imagem abaixo. Como percebemos após a realização do segundo experimento a coloração e o brilho típico da prata são recuperados. Veja a seguir a ilustração:



(a) fio de prata com uma camada fina e insolúvel de sulfeto de prata, Ag₂S(s). (b) fio de prata após a reação com alumínio metálico, Al(s), em solução salina de NaCl. (QUÍMICA NOVA NA ESCOLA Escurecimento e Limpeza de Objetos de Prata N° 30, NOVEMBRO 2008 <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc30/11-EEQ-4407.pdf>>)

c) No segundo experimento, o sulfeto de prata atua agora como agente oxidante, oxidando o alumínio metálico (que possui menor potencial de redução que a prata). Desta forma, o sulfeto de prata é reduzido e retorna à forma de prata metálica com seu brilho característico, como o potencial da reação é positivo (E° > 0), temos um processo espontâneo.

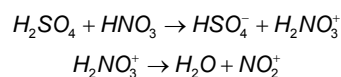


QUESTÃO 23

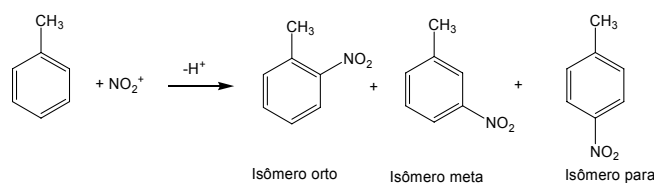
Apresente as equações que representam as reações químicas de nitração do tolueno, na presença de ácido sulfúrico, levando a seus isômeros. Indique o percentual de ocorrência de cada isômero e seus respectivos estados físicos, nas condições-padrão.

Resolução

A primeira etapa da reação de nitração do tolueno acontece através da reação do ácido nítrico com o ácido sulfúrico, gerando o eletrófilo (NO₂⁺), como mostra as equações a seguir:



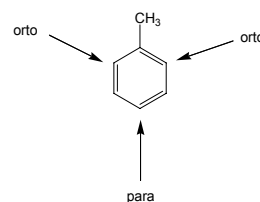
A segunda etapa consiste na reação do eletrófilo com o tolueno:



O grupo -CH₃, ligado ao anel aromático, é um grupo ativador e *orto/para* dirigente. Dessa forma, os isômeros *orto* e *para* são formados em maior quantidade que o isômero *meta*.

Como o grupo -CH₃ não é volumoso, podemos desconsiderar os efeitos de impedimento estérico e considerar somente os efeitos estatísticos no processo de substituição.

Como ilustra a figura, temos duas posições que geram o isômero *orto* e uma posição que gera o isômero *para*.

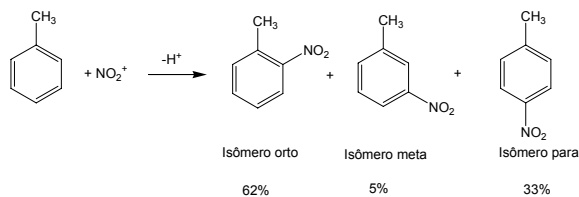


Portanto, o produto *orto* e *para* estão na razão de

$$2 \text{ orto} : 1 \text{ para}$$

Contudo, não existe uma fórmula ou uma maneira de calcular a quantidade de isômero *meta* formado na reação. Seria necessário o

aluno saber que para a reação de nitração do tolueno em questão são formados aproximadamente 5% de isômeros meta. Assim, fazendo a razão de 2:1 para os 95% restantes, obteríamos **aproximadamente** as proporções apresentadas a seguir:*



Para o ponto de fusão* dos isômeros temos os seguintes valores:

Isômero	Ponto de fusão (°C)
orto	-10
meta	16
para	55

Temos que, na condição padrão a temperatura é 25°C, dessa forma os isômeros *orto* e *meta* são líquidos enquanto o isômero *para* é sólido.

É possível estabelecer uma ordem de polaridade dos compostos citados, contudo essa informação não seria suficiente para responder a presente questão, posto que não é possível prever a temperatura de fusão de um composto, mas sim ordenar do maior para o menor de forma qualitativa.

Dessa forma, fica claro que um aluno que não tenha realizado esse experimento na prática, não tem informações suficientes ou uma forma de raciocínio que o levaria as respostas corretas, já que são cobrados dados disponíveis apenas em tabelas de química.

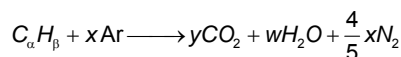
*Introduction to organic chemistry; A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower; 4 edição; 1992; p.703 e 717.

QUESTÃO 24

Escreva a reação de combustão completa de um hidrocarboneto genérico ($\text{C}_\alpha\text{H}_\beta$) com ar atmosférico. Considere a presença do nitrogênio gasoso no balanço estequiométrico da reação e expresse os coeficientes estequiométricos dessa reação em função de α e β .

Resolução

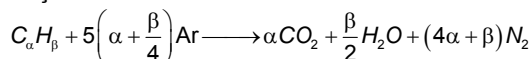
A combustão completa de um hidrocarboneto gera CO_2 e H_2O . Levando em conta que o nitrogênio gasoso está aproximadamente na proporção de 4:1 para o oxigênio gasoso no ar atmosférico (80% de N_2 e 20% de O_2), a reação ainda não balanceada é:



O Ar na reação acima é composto estequiometricamente de 1O_2 e 4N_2 . Para balancear a reação, temos que:

$$\begin{cases} y = \alpha \\ 2w = \beta \\ \frac{2}{5}x = 2y + w \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 5\alpha + \frac{5}{4}\beta = 5\left(\alpha + \frac{\beta}{4}\right) \\ w = \frac{\beta}{2} \end{cases}$$

Assim, a reação balanceada é:



QUESTÃO 25

Em um processo de eletrodeposição, o níquel metálico é eletrodepositado no catodo de uma célula eletrolítica e permanece coeso e aderido a esse eletrodo. Sabendo que a massa específica do níquel metálico ($\rho_{\text{Ni}, 25^\circ\text{C}}$) é igual a $8,9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e que a espessura total da camada eletrodepositada, medida no final do processo, foi de $2,0 \times 10^{-6} \text{ m}$, calcule a densidade de corrente aplicada (admitida constante), expressa em $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$, considerando nesse processo uma eficiência de corrente de eletrodeposição de 100% e um tempo de operação total de 900s.

Resolução

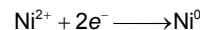
Primeiramente precisamos encontrar a densidade superficial em massa do Níquel:

$$\sigma_m = \rho \cdot h = 8,9 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 17,8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$$

A partir desse valor é possível encontrar a densidade superficial em mols do níquel:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{17,8 \text{ g}}{58,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,303 \text{ mol} \Rightarrow \sigma_n = 0,303 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

A densidade de carga será calculada levando em conta o número de elétrons envolvidos no processo de deposição do níquel no cátodo:



Como $n = 2$ é o número de elétrons envolvidos no processo de deposição do níquel no cátodo, a densidade de carga pode ser calculada por:

$$\sigma_q = n \cdot \sigma_n \cdot F = 2e^- \cdot 0,303 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 96500 \text{ C/mol de } e^- \Rightarrow \sigma_q = 5,85 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$$

A densidade de corrente aplicada ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$) é dada por $J = \frac{\sigma_q}{t}$, onde

σ_q é a densidade de carga e t é o tempo em segundos:

$$J = \frac{\sigma_q}{t} = \frac{5,85 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}}{900 \text{ s}} = 65,04 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$$

QUESTÃO 26

A água líquida neutra ($\text{pH} = 7,0$), inicialmente isenta de espécies químicas dissolvidas, é mantida em um recipiente de vidro aberto e em contato com a atmosfera ambiente sob temperatura constante. Admitindo-se que a pressão parcial do oxigênio atmosférico seja igual a 0,2 atm e sabendo-se que esse gás é solúvel em $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ e o que o sistema está em equilíbrio a uma temperatura de 25°C, pedem-se:

- escrever a equação química balanceada da semirreação que representa o processo de redução do oxigênio gasoso em meio de água líquida neutra e aerada.
- determinar o potencial de eletrodo (V_{EPH}), à temperatura de 25°C, da semirreação obtida no item (a), considerando as condições estabelecidas no enunciado desta questão.
- determinar o valor numérico, expresso em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, da variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) da semirreação eletroquímica do item (a).

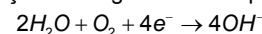
São dados:

$$E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 \text{ V}_{\text{EPH}} \quad V_{\text{EPH}} = \text{volt na escala padrão do hidrogênio}$$

$$\log x = \ell n x / 2,303 \quad 0,2 = 10^{(0,30-1)}$$

Resolução

a) A semirreação redução do oxigênio é dada por:



b) Para determinar o potencial do eletrodo nas condições do experimento é necessário fazer uso da equação de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

Q representa o cociente da reação naquele momento, e é calculado de forma análoga à constante de equilíbrio, relacionando as concentrações dos produtos e reagentes da semirreação elevados aos respectivos coeficientes estequiométricos. Nesse caso temos:

$$Q = \frac{[\text{OH}^-]^4}{p\text{O}_2}$$

De acordo com o enunciado temos que:

- O pH da solução é 7,00. Assim, $[\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.
- A pressão parcial de O_2 é $p\text{O}_2 = 0,2 \text{ atm}$.
- O potencial padrão da reação é $E^\circ = 0,401 \text{ V}$.
- O número de elétrons envolvido no processo é $n = 4$.

Desta forma, podemos substituir os valores na equação e calcular o potencial do eletrodo nas condições do experimento.

$$E = 0,401 - \frac{0,0592}{4} \log \left(\frac{(1 \times 10^{-7})^4}{0,2} \right) \Rightarrow$$

$$E = 0,401 - (0,0148 \times (-28 + 0,7)) \Rightarrow$$

$$E = 0,805V$$

c) O valor da energia livre de Gibbs para uma reação eletroquímica é dado pela expressão $\Delta G = -nFE$.

Como o enunciado pede a variação padrão, temos que usar o potencial padrão da semirreação e não o valor calculado no item anterior.

$$\Delta G^0 = -4 \times 96500 \times 0,401 = -154,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

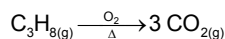
QUESTÃO 27

Considere uma mistura gasosa constituída de C_3H_8 , CO e CH_4 . A combustão, em excesso de oxigênio, de 50 mL dessa mistura gasosa forneceu 70 mL de CO_2 (g). Determine o valor numérico do percentual de C_3H_8 na mistura gasosa.

Resolução

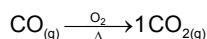
Como todos os componentes da mistura gasosa estarão nas mesmas condições de temperatura e pressão, a proporção em número de mols dos gases na mistura será igual à proporção entre os volumes dos mesmos na mistura. Assim, podemos trabalhar com a proporção entre os volumes ao longo da questão:

(I)



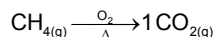
a combustão completa de 1 mL de C_3H_8 libera 3 mL de CO_2 ;

(II)



a combustão completa de 1 mL de CO libera 1 mL de CO_2 ;

(III)



a combustão completa de 1 mL de CH_4 libera 1 mL de CO_2 ;

Assim, chamando de a , b e c os volumes de C_3H_8 , CO e CH_4 na mistura inicial, e sendo 70 mL o volume de CO_2 formado na combustão desses gases, obtemos o seguinte sistema:

$$\begin{cases} a + b + c = 50 \\ 3a + b + c = 70 \end{cases}$$

Subtraindo a segunda equação da primeira, temos:

$$2a = 70 - 50 \Leftrightarrow a = 10 \text{ mL}$$

Assim, o percentual de C_3H_8 na mistura inicial é:

$$\frac{a}{a + b + c} = \frac{10}{50} = 20\%$$

QUESTÃO 28

O ácido nítrico reage com metais, podendo liberar os seguintes produtos: NO (que pode ser posteriormente oxidado na presença do ar), N_2O , NO_2 ou NH_3 (que reage posteriormente com HNO_3 , formando NH_4NO_3). A formação desses produtos depende da concentração do ácido, da natureza do metal e da temperatura da reação.

Escreva qual(is) dos produtos citados acima é (são) formado(s) nas seguintes condições:

a) $Zn(s) + HNO_3$ muito diluído (~ 2 %)

b) $Zn(s) + HNO_3$ diluído (~ 10 %)

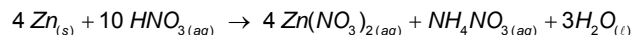
c) $Zn(s) + HNO_3$ concentrado

d) $Sn(s) + HNO_3$ diluído

e) $Sn(s) + HNO_3$ concentrado

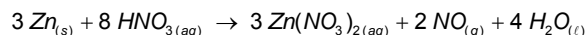
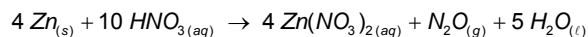
Resolução

a) Reação:



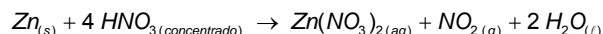
Produto citado: $NH_4NO_3(aq)$

b) O zinco ao reagir com $HNO_3(aq)$ diluído pode sofrer as seguintes reações:



Produto citado: $N_2O(g)$ e $NO(g)$

c) Reação:



Produto citado: $NO_2(g)$

Observação: O ácido nítrico concentrado tem pouco efeito sobre o zinco, uma vez que o nitrato de zinco possui baixa solubilidade sob tais condições.

d) Reação:



Produto citado: $NH_4NO_3(aq)$

e) O ácido nítrico concentrado reage com o $Sn(s)$ levando a formação do óxido de estanho IV

Reação:



Produto citado: $NO(g)$

Referências bibliográficas:

SHRIVER and ATKINS – *Inorganic Chemistry, third edition.*
MAHAN & MYERS – *QUÍMICA, UM CURSO UNIVERSITÁRIO, quarta edição.*

QUESTÃO 29

Considere os seguintes dados:

Entalpia de vaporização da água a 25°C: $\Delta_{vap} H = 44 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Massa específica da água a 25°C: $\rho_{H_2O} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Temperaturas de ebulição a 1 bar:

$$T_{eb. H_2O} = 100^\circ\text{C}; T_{eb. H_2S} = -60^\circ\text{C}; T_{eb. H_2Se} = -41^\circ\text{C} \text{ e } T_{eb. H_2Te} = -2^\circ\text{C}$$

Com base nestas informações:

a) determine o valor numérico da energia liberada, em J, durante a precipitação pluviométrica de 20mm de chuva sobre uma área de $(10 \times 10) \text{ km}^2$.

b) justifique, em termos moleculares, por que H_2O apresenta T_{eb} muito maior que outros calcogenetos de hidrogênio.

c) como se relaciona, em termos moleculares, a elevada $T_{eb. H_2O}$ com a quantidade de energia liberada durante uma precipitação pluviométrica?

Resolução

a) Primeiramente é necessária a determinação do volume de água de chuva: $v = A \cdot h$, onde:

$A = 100 \text{ km}^2 = 1,0 \cdot 10^8 \text{ m}^2$ é a área onde ocorreu a chuva e

$h = 20 \text{ mm} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ é a altura da precipitação pluviométrica

Logo:

$$v = Ah = 1,0 \cdot 10^8 (\text{m}^2) \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} (\text{m}) = 2,0 \cdot 10^6 \text{m}^3 = 2,0 \cdot 10^{12} \text{cm}^3$$

Como a massa específica da água é $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, a massa de água de chuva é $m = 2,0 \cdot 10^{12} \text{g}$.

Dessa forma, o número de mols de chuva é dado por:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2,0 \cdot 10^{12} (\text{g})}{18 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 1,1 \cdot 10^{11} \text{mols}$$

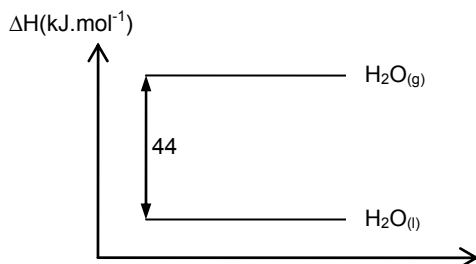
A energia liberada pela precipitação da chuva, a 25°C, é:

$$E = n \cdot \Delta H_{\text{vap}} = 1,1 \cdot 10^{11} \text{mol} \cdot 44 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \Rightarrow \boxed{E = 4,8 \cdot 10^{15} \text{J}}$$

b) A temperatura de ebulição se relaciona diretamente com a intensidade das forças de interação intermolecular. Dos calcogenetos listados, o H_2O é o único que realiza ligações de hidrogênio, enquanto que os outros calcogenetos apresentam forças de interação dipolo-dipolo permanente. As ligações de hidrogênios são mais intensas do que os outros tipos de interação intermolecular, o que justifica a maior temperatura de ebulição existente no caso da H_2O .

c) A elevada temperatura de ebulição da H_2O reflete a grande quantidade de energia que deve ser utilizada para se retirar a água do estado líquido (de menor energia), onde ela está estabilizada pelas ligações de hidrogênio e levá-la ao estado gasoso (de maior energia), onde estas ligações de hidrogênio não existem.

Na precipitação pluviométrica, este processo ocorre no sentido inverso, uma grande quantidade de energia é liberada, quando a água passa do estado gasoso (mais energético), para o estado líquido (menos energético). Abaixo segue o diagrama de energia da água no estado líquido e gasoso:



QUESTÃO 30

Velocidades iniciais (v_i) de decomposição de peróxido de hidrogênio foram determinadas em três experimentos (A, B e C), conduzidos na presença de $\text{I}^- (\text{aq})$ sob as mesmas condições, mas diferentes concentrações iniciais de peróxido ($[\text{H}_2\text{O}_2]_i$), de acordo com os dados abaixo:

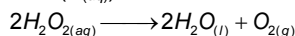
Experimentos	$[\text{H}_2\text{O}_2]_i$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	v_i ($10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
A	0,750	2,745
B	0,500	1,830
C	0,250	0,915

Com base nestes dados, para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio:

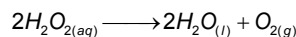
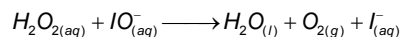
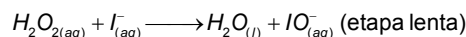
- escreva a equação estequiométrica que representa a reação.
- indique a ordem desta reação.
- escreva a lei de velocidade da reação
- determine o valor numérico da constante de velocidade, k .
- indique a função do $\text{I}^- (\text{aq})$ na equação.

Resolução

a) A reação de decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada pelo íon iodeto ($\text{I}^- (\text{aq})$) é:



Nota: Na verdade, esta é a equação global. A reação catalisada ocorre em duas etapas, sendo a primeira a etapa lenta da reação (lembrando que a etapa lenta é aquela que irá determinar a velocidade da reação).



b) Comparando os experimentos **B** e **C**, percebemos que quando a concentração $[\text{H}_2\text{O}_2]$ diminui pela metade (de 0,500 a 0,250 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), a velocidade da reação também cai a metade (1,830 a 0,915 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Desta forma, a reação em questão deve ser de primeira ordem em relação ao peróxido de hidrogênio.

Caso quiséssemos encontrar este número algebricamente, poderíamos escrever, levando em conta que $v_i = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_i^\alpha$:

$$\begin{cases} 1,830 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,500^\alpha \\ 0,915 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,250^\alpha \end{cases}$$

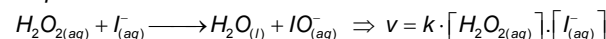
Dividindo a primeira equação pela segunda, temos que:

$$2 = (2)^\alpha \Leftrightarrow \alpha = 1$$

Confirmando que a reação é de primeira ordem.

c) A lei de velocidade da reação é definida pela etapa lenta do processo. Como uma etapa é por definição um processo elementar envolvido numa reação temos que:

Etapa lenta



Porém, como o catalisador não é consumido na reação, sua concentração se mantém constante no processo e pode ser agregado na constante de velocidade:

$$v = k' \cdot [\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}]$$

d) Substituindo os valores do experimento **C** da tabela na lei de velocidade da reação determinada no item **c**:

$$0,915 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k' \cdot 0,250 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \Leftrightarrow \boxed{k = 3,66 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}}$$

e) O íon iodeto ($\text{I}^-_{(\text{aq})}$) é o catalisador da reação. O catalisador aumenta a velocidade da reação sem ser consumido no processo.

Equipe desta resolução

Química

José Roberto Migliato Filho
Roberto Bineli Muterle
Thiago Inácio Barros Lopes
Lucas dos Santos Vargette

Revisão

Daniel Simões Santos Cecílio
Edson Vilela Gadbem
Eliel Barbosa da Silva
Fabiano Gonçalves Lopes
Marcelo Duarte Rodrigues Cecchino Zabani

Digitação, Diagramação e Publicação

Allan Cavalcanti de Moura
Patrícia Beijinho Teixeira
Luiz André Mazzarid
