

CONSTANTES

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

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

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

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

Constante dos gases (R) = $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} =$
 $= 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} =$
 $= 62,4 \text{ mmHg} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

DEFINIÇÕES

Pressão de 1 atm = 760 mmHg = $101\,325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 760 \text{ Torr}$

$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$; $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$;

$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

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 = $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão.

(s) = sólido. (ℓ) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso.

(CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. [A] = concentração da espécie química A em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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	238,00

Metanol (CH_3OH) e água deuterada (D_2O) são misturados numa razão volumétrica de 7:3, respectivamente, nas condições ambientes. A respeito dessa mistura, são feitas as seguintes afirmações:

- I. Imediatamente após a mistura das duas substâncias é observada uma fase única.
- II. Após o equilíbrio, observa-se uma fase única que contém as seguintes substâncias: CH_3OH , D_2O , CH_3OD e HOD .
- III. Se for adicionado um cubo de D_2O (s) à mistura, este flutuará na superfície da mistura líquida.

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

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

Resolução

O metanol $\text{H}_3\text{C} - \text{OH}$ é uma molécula polar e a água pesada (D_2O) também o é.

(I) *Correta.*

Como as duas moléculas são polares, inclusive apresentando pontes de hidrogênio, quando misturadas, formam apenas uma fase.

(II) *Correta.*

Na mistura de metanol ($\text{H}_3\text{C} - \text{OH}$) e água pesada (D_2O), teremos a troca do H do metanol pelo D da água pesada, obtendo-se então o equilíbrio:



(III) *Errada.*

A densidade do metanol (l) ($0,79\text{g/cm}^3$) é menor que a da água pesada (s) ($1,018\text{g/cm}^3$), portanto, por ser mais denso, o cubo de D_2O (s) não deve flutuar no metanol. A densidade da D_2O (s) é aproximadamente 90% da densidade da D_2O (l). Como a mistura tem 70% de metanol, conclui-se que a D_2O (s) é mais densa que a mistura.

Considere os seguintes compostos:

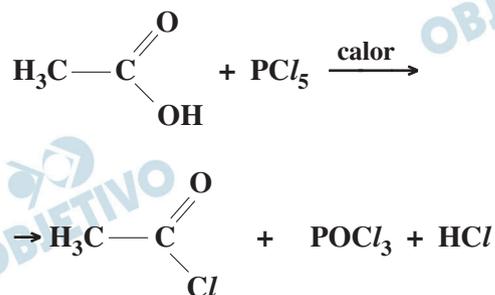
- I. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- II. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
- III. HCl
- IV. H_3PO_4
- V. POCl_3

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

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

Resolução

- **Ácido acético reage com pentacloreto de fósforo:**



- **Dos compostos citados, os produtos são:**
 POCl_3 (V) e HCl (III)

Nas condições ambientes são feitas as seguintes afirmações sobre o ácido tartárico:

- I. É um sólido cristalino.
- II. É solúvel em tetracloreto de carbono.
- III. É um ácido monoprótico quando em solução aquosa.
- IV. Combina-se com íons metálicos quando em solução aquosa.

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

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

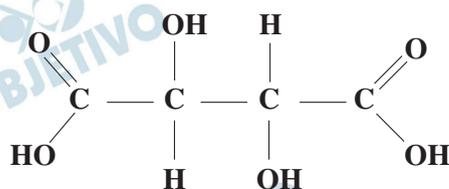
Resolução

I) Verdadeira.

As moléculas do ácido tartárico no estado sólido organizam-se de forma regular.

II) Falsa.

O ácido tartárico é um composto muito polar, com duas carboxilas e duas hidroxilas, tendo 4 carbonos.



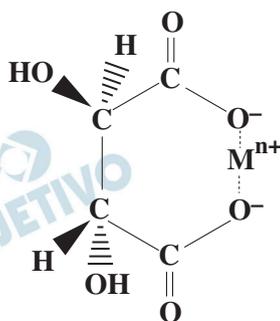
Logo, é insolúvel em CCl_4 .

III) Falsa.

O ácido tartárico é diprótico.

IV) Verdadeira.

O ácido tartárico ionizado realiza função quelante, gerando compostos de coordenação com íons metálicos:



Complexo ou composto de coordenação

4 D

Considere que 1 mol de uma substância sólida está em equilíbrio com seu respectivo líquido na temperatura de fusão de -183°C e a 1 atm. Sabendo que a variação de entalpia de fusão dessa substância é $6,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, assinale a opção que apresenta a variação de entropia, em $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- a) -20 b) -33 c) $+50$ d) $+67$ e) $+100$

Resolução

Dados:

$$\Delta H_{\text{fusão}} = +6,0 \text{ kJ/mol} = +6000 \text{ J/mol}$$

$$t_{\text{fusão}} = -183^{\circ}\text{C} \therefore T_{\text{fusão}} = 90 \text{ K}$$



$$\Delta S_{\text{fusão}} = \frac{q_{\text{reversível}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{fusão}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{fusão}} = \frac{+6000 \text{ J/mol}}{90 \text{ K}}$$

$$\Delta S_{\text{fusão}} = +67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

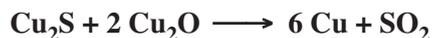
5 C

Assinale a opção que contém o(s) produto(s) formado(s) durante o aquecimento de uma mistura de Cu_2O e Cu_2S , em atmosfera inerte.

- a) CuSO_4 b) Cu_2SO_3 c) Cu e SO_2
d) Cu e SO_3 e) CuO e CuS

Resolução

O aquecimento de uma mistura de óxido de cobre (I) com sulfeto de cobre (I) irá produzir cobre metálico e dióxido de enxofre, de acordo com a equação



A atmosfera inerte evita que ocorra a oxidação do cobre metálico formado.

6 D

Assinale a opção que contém o momento angular do elétron na 5ª órbita do átomo de hidrogênio, segundo o modelo atômico de Bohr.

- a) $h/2\pi$ b) h/π c) $2,5h/2\pi$
 d) $2,5h/\pi$ e) $5h/\pi$

Resolução

O momento angular de um elétron, segundo o modelo atômico de Bohr, é dado pela equação:

$$L = \frac{n h}{2 \pi}$$

em que: n = número da órbita
 h = Constante de Planck

Para o elétron, estando na 5ª órbita, temos:

$$L = \frac{5 h}{2 \pi} \quad \therefore \quad \boxed{L = \frac{2,5 h}{\pi}}$$

7 A

Assinale a opção que contém a base conjugada de OH^- .

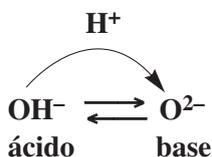
- a) O^{2-} b) O^- c) O_2^- d) H_2O e) H^+

Resolução

Segundo Brönsted, ácido é a espécie que cede prótons (H^+) e base, a espécie que recebe prótons (H^+).

Par conjugado ácido-base são espécies que diferem por um próton (H^+).

Se OH^- é ácido, sua base conjugada será O^{2-} .



8 D

Assinale a opção que contém o número de oxidação do crômio no composto $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.

- a) Zero b) + 1 c) + 2 d) + 3 e) + 4

Resolução



Em um íon composto, a soma dos números de oxidação é igual à carga do íon.

NH_3 : Nox = 0, pois trata-se de uma molécula (partícula neutra).

Cl : Nox = - 1

$$\text{Nox Cr} + 2 \text{ Nox Cl} = + 1$$

$$x \quad - 2 = + 1$$

$$x = + 3$$

$$\text{Nox Cr} = + 3$$

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

$$\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} \text{X} \quad A = N + Z, \quad N = A - Z$$

$${}^{19}_9\text{F} \quad N = 10$$

$${}^{24}_{12}\text{Mg} \quad N = 12$$

$${}^{197}_{79}\text{Au} \quad N = 118$$

$${}^{75}_{33}\text{As} \quad N = 42$$

$${}^{238}_{92}\text{U} \quad N = 146$$

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

A pressão de vapor de uma solução ideal contendo um soluto não volátil dissolvido é diretamente proporcional à fração em mols do solvente (Lei de Raoult).

$$p = x_{\text{solvente}} \cdot p^0$$

p: pressão de vapor do solvente na solução

p^0 : pressão de vapor do solvente puro

x_{solvente} : fração em mol do solvente

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

I) *Verdadeira.*

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

À pressão constante, volume e temperatura absoluta são diretamente proporcionais.

II) *Falsa.*

Se ocorre variação do volume do sistema, não se pode assegurar que o aumento da pressão gera o aumento da temperatura.

III) *Verdadeira.*

O aumento da temperatura significa uma maior velocidade média das moléculas, pois a composição não muda.

IV) *Falsa.*

Considerando que sistemas à mesma temperatura possuem moléculas com a mesma energia cinética média:

$$E_{c1} = E_{c2}$$

$$\frac{m_{Xe} \cdot v_{Xe}^2}{2} = \frac{m_{Ar} \cdot v_{Ar}^2}{2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{v_{Xe}}{v_{Ar}} = \sqrt{\frac{m_{Ar}}{m_{Xe}}}$$

Pela equação, conclui-se que a velocidade média quadrática diminui com o aumento da massa molecular.

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 (g . cm ⁻³)	Calor específico (J . g ⁻¹ . 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) $T_{Cr} > T_{Ni} > T_{Ti}$ b) $T_{Ni} = T_{Ti} > T_{Cr}$
 c) $T_{Ni} > T_{Cr} > T_{Ti}$ d) $T_{Ti} > T_{Cr} > T_{Ni}$
 e) $T_{Ti} > T_{Cr} = T_{Ni}$

Resolução

Multiplicando o volume do cubo (8cm³) pela massa específica, obtemos a massa de cada cubo.

$$V = 8\text{cm}^3 \begin{cases} m_{Cr} = 57,44\text{g} \\ m_{Ni} = 71,20\text{g} \\ m_{Ti} = 36,32\text{g} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} m_{Cr} \cdot c_{Cr} \cdot \Delta\theta_{Cr} + m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot \Delta\theta_{H_2O} &= 0 \\ 57,44 \cdot 0,45 \cdot (\theta_F - 80) + 50 \cdot 4,18 \cdot (\theta_F - 10) &= 0 \\ 25,85 \cdot (\theta_F - 80) + 209 (\theta_F - 10) &= 0 \\ 25,85 \cdot \theta_F - 2068 + 209\theta_F - 2090 &= 0 \\ 234,85 \cdot \theta_F - 4158 = 0 \Rightarrow \theta_F = 17,70^\circ\text{C} & (T_{Cr}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{Ni} \cdot c_{Ni} \cdot \Delta\theta_{Ni} + m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot \Delta\theta_{H_2O} &= 0 \\ 71,20 \cdot 0,44 \cdot (\theta_F - 80) + 50 \cdot 4,18 \cdot (\theta_F - 10) &= 0 \\ 31,33\theta_F - 2506 + 209 \cdot \theta_F - 2090 &= 0 \\ 240,33\theta_F - 4596 = 0 & \\ \theta_F = 19,12^\circ\text{C} & (T_{Ni}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{Ti} \cdot c_{Ti} \cdot \Delta\theta_{Ti} + m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot \Delta\theta_{H_2O} &= 0 \\ 36,32 \cdot 0,52 \cdot (\theta_F - 80) + 50 \cdot 4,18 \cdot (\theta_F - 10) &= 0 \\ 18,89\theta_F - 1511 + 209\theta_F - 2090 &= 0 \\ 227,89\theta_F - 3601 = 0 & \\ \theta_F = 15,80^\circ\text{C} & (T_{Ti}) \end{aligned}$$

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

13  A

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 ($1/[A]$).

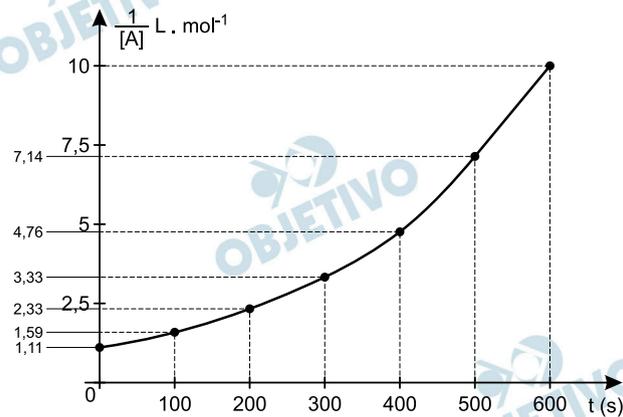
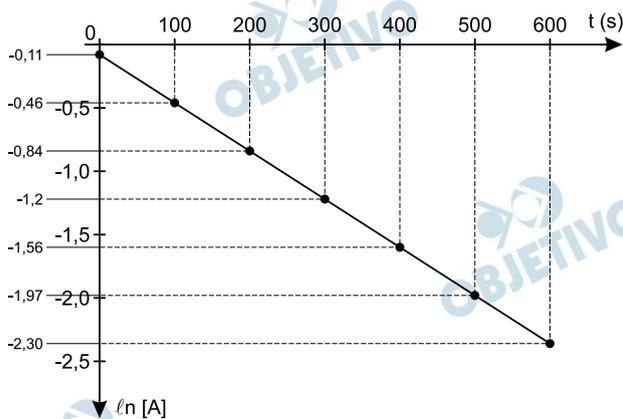
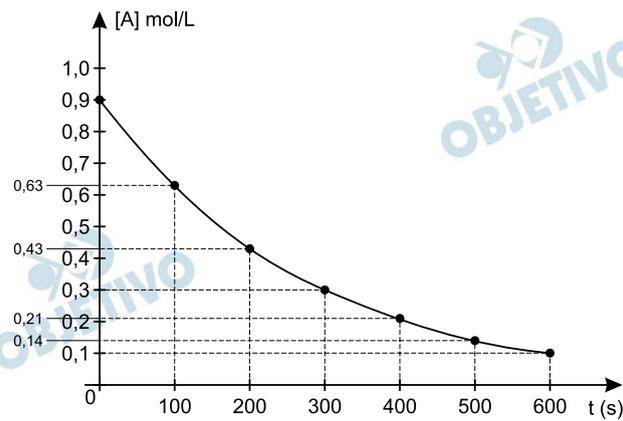
t (s)	[A] (mol . L ⁻¹)	$\ln [A]$	1/[A] (L . mol ⁻¹)
0	0,90	-0,11	1,11
100	0,63	-0,46	1,59
200	0,43	-0,84	2,33
300	0,30	-1,20	3,33
400	0,21	-1,56	4,76
500	0,14	-1,97	7,14
600	0,10	-2,30	10,00

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

Vamos construir os gráficos de $[A]$, $\ln [A]$ e $1/[A]$ em função do tempo.



Observamos que apenas o gráfico $\ln [A]$ x t é uma função linear, e podemos concluir tratar-se de uma reação de primeira ordem.



$$v = k [A]^1$$

A equação integrada da velocidade pode ser expressa por:

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -kt$$

e coeficiente angular

$$\text{tg } \alpha = -k$$

Considerando 2 valores fornecidos, temos:

$$t = 0 \rightarrow \ln [A] = -0,11$$

$$t = 600 \text{ s} \rightarrow \ln [A] = -2,30$$

$$\frac{[-2,30] - [-0,11]}{(600 - 0)} = -k$$

$$k = 0,00365 \cong 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

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.

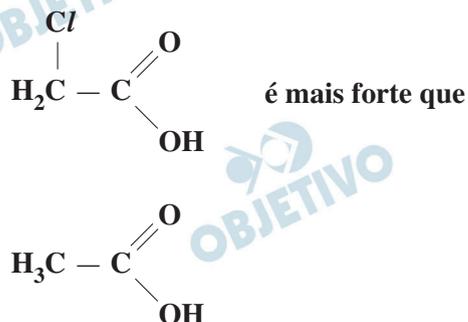
Resolução

$$pK_a = -\log K_a$$

Quanto maior o valor de K_a , mais forte o ácido e, portanto, menor o valor de pK_a .

(I) *Correto.*

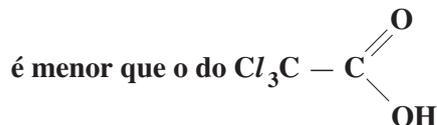
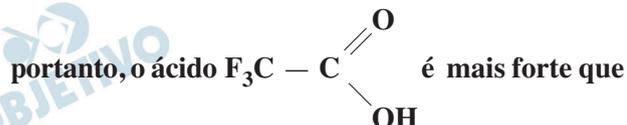
O radical ($\text{Cl}-$) é elétron-atraente e, preso à cadeia orgânica, aumenta a força do ácido.



Logo, o pK_a do H_3CCOOH é maior que o do ClCH_2COOH

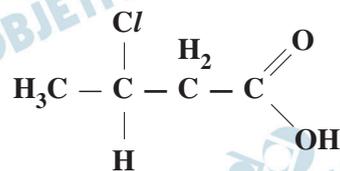
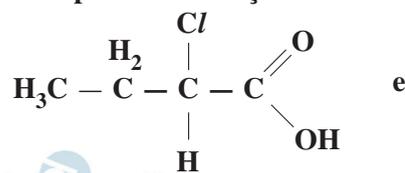
(II) *Errado.*

O flúor é mais eletronegativo que o cloro, logo o radical ($\text{F}-$) é mais elétron-atraente que ($\text{Cl}-$), e,



III) Errada.

Comparando a força dos ácidos



verificamos que o radical ($\text{Cl}-$) no primeiro ácido está mais próximo do grupo carboxila, o que faz aumentar a força ácida.

Logo, o pK_a do primeiro ácido é menor que o do segundo.

15 B

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

I) *Correta.*

Joule conseguiu estabelecer que calor e trabalho são intercambiáveis, que a relação entre ambos é fixa e é inteiramente independente dos materiais ou dos processos empregados.

II) *Correta.*

Joule em seu experimento obteve um equivalente mecânico do calor (J)

$$J = 4,184 \text{ joules/caloria}$$

Esse equivalente mostrou que 4,184J de energia mecânica são equivalentes a 1,0 caloria de calor.

III. *Correta.*

O calor é uma grandeza física e, como tal, pode ser medido.

No entanto, ressalte-se, que sua medição se faz por processos indiretos, tais como medindo a variação de temperatura da água no experimento de Joule.

16 D

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 Watt revolucionou seu uso e aplicação?

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

Resolução

James Watt introduziu um *condensador* no motor a vapor projetado por Newcomem.

Habilmente, ele colocou o condensador separado do cilindro, evitando assim que este se aquecesse e se resfriasse a cada ciclo. Com sua invenção, os motores proporcionaram uma grande economia de combustível e reduziram-se os custos operacionais.

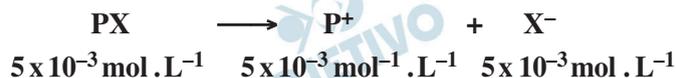
Assinale a opção que contém a concentração (em mol . L⁻¹) de um íon genérico M⁺, quando se adiciona um composto iônico MX sólido até a saturação a uma solução aquosa 5 x 10⁻³ mol . L⁻¹ em PX.

Dado K_{ps}(MX) = 5 x 10⁻¹².

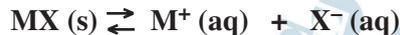
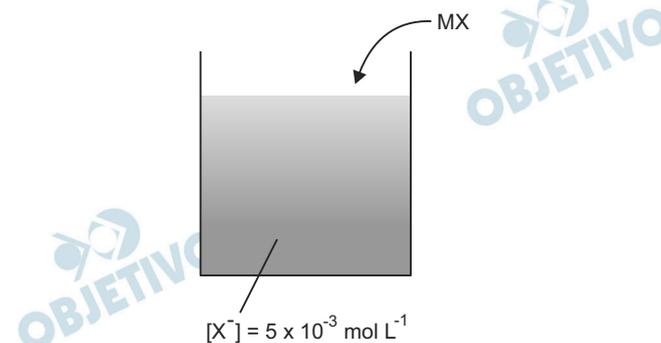
- a) 2,3 x 10⁻⁶ b) 1,0 x 10⁻⁷ c) 2,3 x 10⁻⁸
d) 1,0 x 10⁻⁹ e) 1,0 x 10⁻¹⁰

Resolução

Solução aquosa 5 x 10⁻³ mol . L⁻¹ de PX:



A essa solução, vamos adicionar o sólido iônico MX até a saturação.



$$K_{ps} = [\text{M}^+] \cdot [\text{X}^-]$$

Admitindo que se dissolvam x mol . L⁻¹ da substância MX na solução saturada de PX, no equilíbrio de saturação, teremos:

	MX \rightleftharpoons M ⁺ (aq) + X ⁻ (aq)	
equilíbrio	x mol . L ⁻¹	(5 x 10 ⁻³ + x) mol . L ⁻¹

$$K_{ps} = [\text{M}^+] [\text{X}^-]$$

$$5 \times 10^{-12} = [5 \times 10^{-3} + x] \cdot [x]$$

Como x é pequeno, podemos considerar a concentração de [M⁺] praticamente igual a 5 x 10⁻³ mol . L⁻¹.

$$5 \times 10^{-12} = 5 \times 10^{-3} \cdot x$$

$$x = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Considere os seguintes compostos:

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

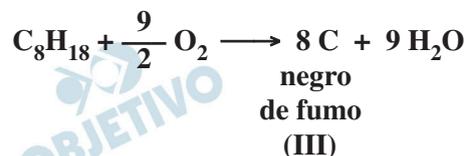
Dos componentes acima, é (são) produto(s) da combustão incompleta do n-octano com ar atmosférico apenas

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

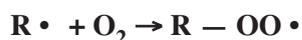
Resolução

O n-octano, de fórmula molecular C_8H_{18} , reage com O_2 do ar atmosférico.

A combustão incompleta pode ser representada, por exemplo, pelas seguintes equações:



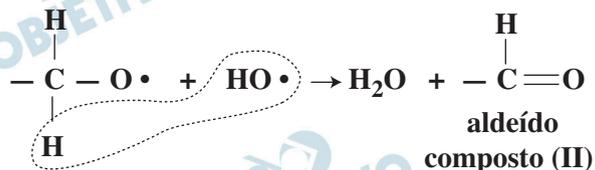
Podem ocorrer reações por mecanismos em cadeia, com radicais, com etapas iniciadoras da cadeia e de propagação da cadeia, como as seguintes equações:



A ligação oxigênio - oxigênio do hidroperóxido de alquila ($RO - OH$) é bastante fraca, e pode ser rompida e formar radicais que podem iniciar outras cadeias.

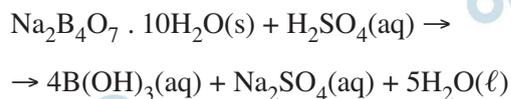


Por exemplo:



19 ➡ ANULADA

Considere a reação do tetraborato de sódio:



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

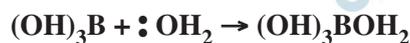
- I. $\text{B}(\text{OH})_3$ é um ácido de Brønsted – Lowry.
- II. $\text{B}(\text{OH})_3$ é uma base de Arrhenius.
- III. O produto da primeira ionização do $\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq})$ é o $\text{BO}(\text{OH})_2^-(\text{aq})$.

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

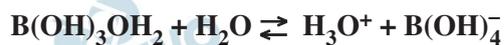
- a) I. b) I e III. c) II. d) II e III. e) III.

Resolução

De acordo com Peter Atkins (*Princípios de Química*, capítulo 14), o H_3BO_3 é um ácido de Lewis, pois forma uma ligação dativa com uma molécula de água:



O composto formado cede próton para a água:



- I) *Errada.*
- II) *Errada.* $\text{B}(\text{OH})_3$ não é base.
- III) *Errada.* O produto é $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

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 $1,229 \text{ V}_{\text{EPH}}$ (volt na escala padrão do hidrogênio), a variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0) 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

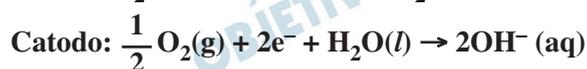
I) Correta.

A voltagem (tensão elétrica) efetiva (U) é sempre menor que a força eletromotriz (E) da célula, sob condição de consumo de carga elétrica.

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

II) Correta.

As equações de semirreação da célula estão abaixo:



O hidrogênio gasoso alimenta o anodo e o gás oxigênio alimenta o catodo.

III) Correta.

O ΔG^0 pode ser calculado pela seguinte relação:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$F = 96500 \text{ C}$$

$$n = 2$$

$$E^0 = 1,229 \text{ V}$$

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 1,229 \therefore \Delta G^0 = -237,2 \text{ kJ por mol de H}_2.$$

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

AS QUESTÕES NUMÉRICAS DEVEM SER DESENVOLVIDAS ATÉ O FINAL, COM APRESENTAÇÃO DO VALOR ABSOLUTO DO RESULTADO.

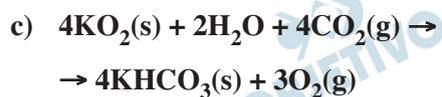
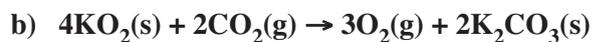
21

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 H_2O com formação de oxigênio (g).

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

Resolução



Observação: O nome correto do KO_2 é superóxido de potássio.

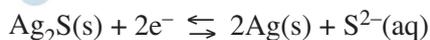
São descritos dois experimentos:

- 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.

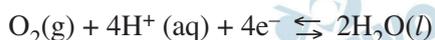
Em relação a esses experimentos:

- 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.

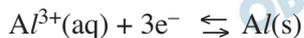
Dados:



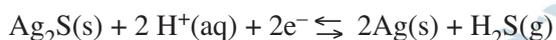
$$E^0 = -0,691\text{V}$$



$$E^0 = 1,229\text{V}$$



$$E^0 = -1,662\text{V}$$



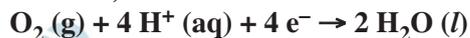
$$E^0 = -0,037\text{V}$$

Resolução

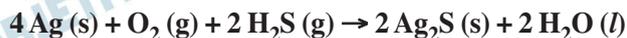
- a) As semirreações que ocorrem no experimento I são:



$$E^0 = +0,037\text{V}$$



$$E^0 = +1,229\text{V}$$

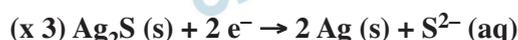


$$\Delta E^0 = +1,266\text{V}$$

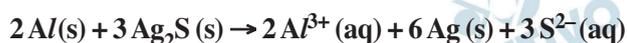
- b) Volta a aparência inicial do objeto de prata, pois haverá redução de Ag_2S a Ag .



$$E^0 = 1,662\text{V}$$



$$E^0 = -0,691\text{V}$$



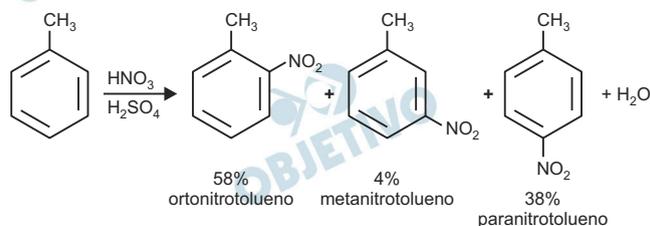
$$\Delta E^0 = +0,971\text{V}$$

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 nitração do tolueno produz uma mistura de isômeros:



O ortonitrotolueno e o metanitrotolueno são líquidos, enquanto o paranitrotolueno é sólido nas condições-padrão. Como os grupos no paranitrotolueno estão ligados ao benzeno na posição 1,4, agrupam-se mais facilmente formando um arranjo cristalino.

Observação: Os percentuais foram obtidos em um manual (*handbook*).

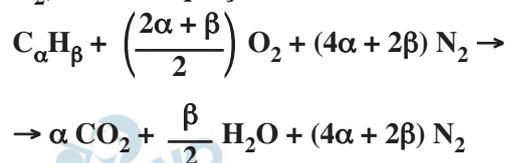
O aluno poderia deduzir que o isômero ortonitrotolueno é produzido em maior quantidade, devido ao metil ($-\text{CH}_3$) ser um grupo ativante do núcleo benzênico e estar vizinho à posição orto.

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

Considerando que a proporção volumétrica no ar atmosférico é aproximadamente 20% de O_2 e 80% de N_2 , temos a equação de combustão:



Em um processo de eletrodeposição, 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 900 s.

Resolução

A densidade de corrente (D) é a relação entre a corrente elétrica (i) e a área (S).

$$D = \frac{i}{S} \quad \therefore \quad D = \frac{Q}{t \cdot S}$$

Cálculo da massa de Ni depositada:

$$1\text{m}^3 \text{ ————— } 8,9 \cdot 10^6\text{g}$$

$$S \cdot 2,0 \cdot 10^{-6}\text{m} \text{ ————— } x \quad \therefore \quad x = S \cdot 17,8\text{g}$$

Cálculo da carga elétrica:



$$2 \cdot 96\,500\text{C} \text{ ————— } 59\text{g}$$

$$Q \text{ ————— } S \cdot 17,8\text{g}$$

$$Q = (S \cdot 58\,227,12)\text{C}$$

$$D = \frac{(S \cdot 58\,227,12)\text{C}}{900\text{s} \cdot S(\text{m}^2)}$$

$$D = 64,7 \text{ A/m}^2$$

Água líquida neutra (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 que o sistema está em equilíbrio à temperatura de 25°C , pedem-se:

- escrever a equação química balanceada da semirreação que representa o processo de redução de 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^0) da semirreação eletroquímica do item (a).

São dados:

$$E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 \text{ V}_{\text{EPH}}$$

V_{EPH} = volt na escala padrão do hidrogênio

$$\log = \ell n/2,303$$

$$0,2 = 10^{(0,30 - 1)}$$

Resolução

- Equação química balanceada da semirreação que representa o processo de redução de oxigênio.



- Aplicando a Equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ell n Q$$

Para temperatura de 298K , $F = 96500\text{C}$, $\ell n = 2,303 \log$ e $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, chega-se à seguinte expressão:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

$$Q = \frac{[\text{OH}^-]^2}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$E = 0,401 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{(10^{-7})^2}{0,2^{1/2}}$$

$$E = 0,401 - 0,0592 \log \frac{10^{-7}}{10^{(0,30 - 1)} \cdot 0,5}$$

$$E = 0,401 - 0,0592 \log \frac{10^{-7}}{10^{-0,35}}$$

$$E = 0,401 - 0,0592 \log 10^{-6,65}$$

$$E = 0,401 + 0,394$$

$$E = 0,795 \text{ V}$$

c) $\Delta G^0 = -nFE^0$

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96\,500 \text{ C} \cdot 0,401 \text{ V}$$

$$\Delta G^0 = -77\,393 \text{ J}$$

$$\Delta G^0 = -77,393 \text{ kJ}$$

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.

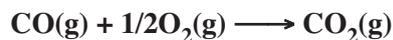
Resolução

Considerando que os gases estejam nas mesmas condições de pressão e temperatura, temos:



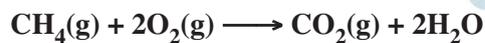
$$1 \text{ mol} \text{ ————— } 3 \text{ mol}$$

$$x \text{ mL} \text{ ————— } 3x \text{ mL}$$



$$1 \text{ mol} \text{ ————— } 1 \text{ mol}$$

$$y \text{ mL} \text{ ————— } y \text{ mL}$$



$$1 \text{ mol} \text{ ————— } 1 \text{ mol}$$

$$z \text{ mL} \text{ ————— } z \text{ mL}$$

Volume da mistura \Rightarrow 50 mL

$$x + y + z = 50 \text{ (equação 1)}$$

Volume de CO_2 (g) \Rightarrow 70 mL

$$3x + y + z = 70 \text{ (equação 2)}$$

Subtraindo a equação 1 da equação 2, temos:

$$2x = 20$$

$$x = 10 \text{ mL}$$

Portanto: 50 mL ——— 100%

$$10 \text{ mL} \text{ ——— } p$$

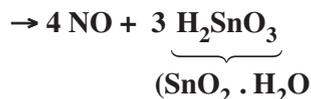
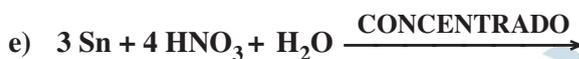
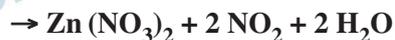
$$p = 20\% \text{ de } C_3H_8$$

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:

- $Zn(s) + HNO_3$ muito diluído (~ 2%)
- $Zn(s) + HNO_3$ diluído (~ 10%)
- $Zn(s) + HNO_3$ concentrado
- $Sn(s) + HNO_3$ diluído
- $Sn(s) + HNO_3$ concentrado

Resolução



Considere os seguintes dados:

Entalpia de vaporização da água a 25 °C:

$$\Delta_{\text{vap}}H = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Massa específica da água a 25°C: $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Temperaturas de ebulição a 1 bar:

$$T_{\text{eb,H}_2\text{O}} = 100^\circ\text{C}; T_{\text{eb,H}_2\text{S}} = -60^\circ\text{C}; T_{\text{eb,H}_2\text{Se}} = -41^\circ\text{C} \text{ e}$$

$$T_{\text{eb,H}_2\text{Te}} = -2^\circ\text{C}$$

Com base nestas informações:

- determine o valor numérico da energia liberada, em J, durante a precipitação pluviométrica de 20 mm de chuva sobre uma área de $(10 \times 10) \text{ km}^2$.
- justifique, em termos moleculares, por que H_2O apresenta T_{eb} muito maior que outros calcogenetos de hidrogênio.
- como se relaciona, em termos moleculares, a elevada $T_{\text{eb,H}_2\text{O}}$ com a quantidade de energia liberada durante uma precipitação pluviométrica?

Resolução

a) Cálculo do volume de água:

$$1 \text{ km} = 1\,000 \text{ m}, 1 \text{ km}^2 = 10^6 \text{ m}^2$$

$$1 \text{ m} = 1\,000 \text{ mm}, h = 20 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$V = A \cdot h$$

$$V = (10 \times 10) 10^6 \text{ m}^2 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 2 \cdot 10^6 \text{ m}^3$$

$$1 \text{ m} = 100 \text{ cm}, 1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3$$

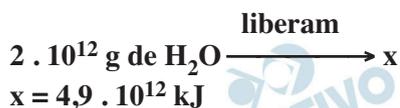
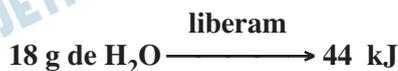
$$V = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3$$

Cálculo da massa de água:

$$\text{Como } d = 1 \text{ g/cm}^3,$$

$$\text{temos: } 2 \cdot 10^{12} \text{ g de H}_2\text{O}$$

Cálculo da energia liberada na condensação de água:



$$1 \text{ kJ} = 1\,000 \text{ J} \therefore \boxed{4,9 \cdot 10^{15} \text{ J}}$$

- As interações que ocorrem nos calcogenetos de hidrogênio são:
 H_2O : ligação de hidrogênio



A temperatura de ebulição da água é maior que a dos outros calcogenetos, pois as interações são mais fortes (ligação de hidrogênio).

- c) A temperatura de ebulição elevada devido às ligações de hidrogênio acarreta um elevado ΔH de vaporização. Quando ocorre a precipitação pluviométrica, haverá uma grande liberação de energia.

Velocidades iniciais (v_i) de decomposição de peróxido de hidrogênio foram determinadas em três experimentos (A, B e C), conduzidos na presença de I^- (aq) sob as mesmas condições, mas com diferentes concentrações iniciais de peróxido ($[H_2O_2]_i$), de acordo com os dados abaixo:

Experimento	$[H_2O_2]_i$ (mol.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 I^- (aq) na reação.

Resolução



b) A equação da velocidade pode ser expressa por:

$$V = k [H_2O_2]^x$$

em que x corresponde à ordem da reação em relação a H_2O_2 .

Substituindo os valores fornecidos nas experiências, temos:

$$(A) \quad 2,745 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k \cdot (0,750 \text{ mol L}^{-1})^x$$

$$(B) \quad 1,830 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k \cdot (0,500 \text{ mol L}^{-1})^x$$

Dividindo uma pela outra:

$$\frac{2,745 \cdot 10^{-3}}{1,830 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot (0,750)^x}{k \cdot (0,500)^x}$$

$$1,5 = 1,5^x$$

$$x = 1$$

Podemos concluir tratar-se de uma reação de primeira ordem.

Observação: Considerando os experimentos B e C, verifica-se que, diminuindo a concentração à metade,

a velocidade também é reduzida à metade. Portanto, a velocidade é diretamente proporcional à concentração (ordem 1).

c) $v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^1$

d) Substituindo os valores da experiência A, temos:

$$2,745 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = k \cdot 0,750 \text{ mol L}^{-1}$$

$$k = 3,660 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

e) $\text{I}^- (\text{aq})$ atua como catalisador, acelerando a decomposição do H_2O_2 .