

Primeira fase e Segunda fase

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA

PROVA DE QUÍMICA – INSTRUÇÕES

1. Esta prova tem duração **de quatro horas**.
2. Não é permitido deixar o local de exame antes de decorridas **duas horas** do início da prova.
3. Você poderá usar apenas lápis (ou lapiseira), caneta, borracha e régua. **É proibido portar qualquer outro material escolar.**
4. Esta prova é composta de **20 questões de múltipla escolha** (numeradas de 01 a 20) e de **10 questões dissertativas** (numeradas de 21 a 30).
5. As 20 questões de múltipla escolha correspondem a 50 % do valor da prova e as resoluções das questões de 21 a 30, aos 50 % restantes.
6. Você recebeu este **caderno de questões e um caderno de soluções com duas folhas de rascunho**. Verifique se o caderno de questões está completo.
7. Numere sequencialmente de 21 a 30, a partir do verso da capa, cada página do caderno de soluções. O número atribuído a cada página corresponde ao da questão a ser resolvida. **Não** escreva no verso da parte superior da capa (região sombreada) do caderno de soluções. As **folhas centrais coloridas** deverão ser utilizadas **apenas como rascunho** e, portanto **não** devem ser numeradas e **nem** destacadas pelo candidato.
8. Cada questão admite **uma única** resposta.
9. As resoluções das questões dissertativas, numeradas de 21 a 30 podem ser feitas a lápis e devem ser apresentadas de forma clara, concisa e completa. Respeite a ordem e o espaço disponível no caderno de soluções. Sempre que possível use desenhos e gráficos.
10. Antes do final da prova, você receberá uma **folha de leitura óptica, destinada à transição das respostas das questões numeradas de 01 a 20**. Usando **caneta preta**, assinale a opção correspondente à resposta de cada uma das questões de múltipla escolha. Você deve preencher todo o campo disponível para cada resposta, sem extrapolar-lhe os limites, conforme instruções na folha de leitura óptica.
11. Cuidado para não errar no preenchimento da folha de leitura óptica. Se isso ocorrer, avise o fiscal, avise o fiscal, que lhe fornecerá uma folha extra, com o cabeçalho devidamente preenchido.
12. **Não haverá tempo suplementar para o preenchimento da folha de leitura óptica.**
13. Na última página do caderno de soluções, existe uma reprodução da folha de leitura óptica que deverá ser preenchida com um simples traço a lápis, durante a realização da prova.
14. A **não devolução do caderno** de soluções e/ou da folha de leitura óptica implica a **desclassificação do candidato**.
15. No dia 22/12/2009, o gabarito da parte objetiva desta prova estará disponibilizado no site do ITA (www.ita.br).
16. **Aguarde o aviso para iniciar a prova. Ao terminá-la, avise o fiscal e aguarde-o no seu lugar.**

DADOS EVENTUALMENTE NECESSÁRIOS

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) = $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; (R) = $8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

(R) = $62,4 \text{ mmHg} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; (R) = $1,98 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

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

DEFINIÇÕES

Pressão = 1 atm = 760 mmHg = $101325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 760 \text{ Torr}$

1 J = $1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0 °C e 760 mmHg.

Condições ambientes: 25 °C e 1 atm.

Condições – padrão: 25 °C, 1 atm, concentrações 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) ou (c) = sólido cristalino; (l) = líquido; (g) = gás; (aq) = aquoso; (CM) = Circuito Metálico; (conc) = concentrado; (ua) = unidades arbitrárias;

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

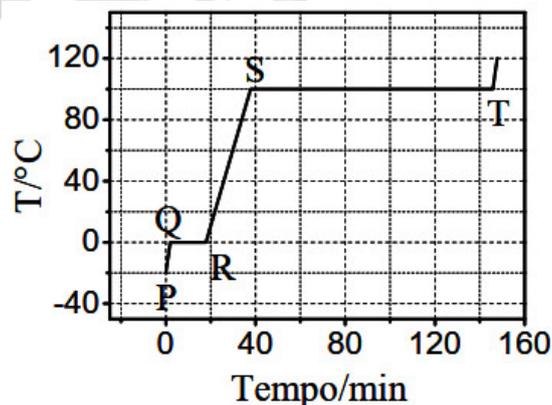
Elemento químico	Número atômico	Massa molar (g.mol ⁻¹)
H	1	1,01
B	5	10,81
C	6	12,01
N	7	14,01
O	8	16,00
Na	11	22,99
P	15	30,97
S	16	32,06
Cl	17	35,45
Ar	18	39,95
K	19	39,10
Ca	20	40,08
Cr	24	52,00

Elemento químico	Número atômico	Massa molar (g.mol ⁻¹)
Fe	26	55,85
Ni	28	58,69
Cu	29	63,55
Zn	30	65,41
Sr	38	87,62
Ag	47	107,87
I	53	126,90
W	74	183,84
Pt	78	195,08
Au	79	196,97
Pb	82	207,21

QUESTÃO 1 – A figura ao lado apresenta a curva de aquecimento de 100 g de uma substância pura genérica no estado sólido.

Sabe-se que calor é fornecido a uma velocidade constante de 500 cal.min⁻¹. Admite-se que não há perda de calor para o meio ambiente, que a pressão é de 1 atm durante toda a transformação e que a substância sólida apresenta apenas uma fase cristalina.

Considere que sejam feitas as seguintes afirmações em relação aos estágios de aquecimento descritos na figura:



- I. No segmento PQ ocorre aumento da energia cinética das moléculas.
- II. No segmento QR ocorre aumento da energia potencial.
- III. O segmento QR é menor que o segmento ST porque o calor de fusão da substância é menor que o seu calor de vaporização.
- IV. O segmento RS tem inclinação menor que o segmento PQ porque o calor específico do sólido é maior que o calor específico do líquido.

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

- A () apenas I.
 B () apenas I, II e III.
 C () apenas II e IV.
 D () apenas III.
 E () apenas IV.

Resolução: Alternativa E

I. Afirmação correta. No segmento PQ observa-se uma elevação de 20 graus na temperatura, ou seja, ocorre uma elevação na energia cinética média das partículas formadoras da substância.

II. Afirmação correta. No segmento QR a temperatura se mantém constante, isto significa que ocorre uma elevação da energia potencial.

III. Afirmação correta. Sabe-se que o calor é fornecido a uma velocidade constante de $500 \text{ cal} \cdot \text{min}^{-1}$, de acordo com a figura, para o segmento QR decorrem 20 minutos. Então:

$$\begin{aligned} 1 \text{ minuto} & \text{ ————— } 500 \text{ cal} \\ 20 \text{ minutos} & \text{ ————— } Q_{QR} \\ Q_{QR} & = \frac{20 \text{ minutos} \times 500 \text{ cal}}{1 \text{ minuto}} \end{aligned}$$

$$Q_{QR} = 10.000 \text{ cal} \text{ (calor para a fusão)}$$

Para o segmento ST decorrem, aproximadamente, 104 minutos. Então:

$$\begin{aligned} 1 \text{ minuto} & \text{ ————— } 500 \text{ cal} \\ 104 \text{ minutos} & \text{ ————— } Q_{ST} \\ Q_{ST} & = \frac{104 \text{ minutos} \times 500 \text{ cal}}{1 \text{ minuto}} \\ Q_{ST} & = 52.000 \text{ cal} \text{ (calor para a vaporização)} \end{aligned}$$

De um modo geral, para uma massa m de uma substância de calor latente L , que sofra mudança de estado, podemos calcular a quantidade de calor Q trocada no processo:

$$\begin{aligned} 1 \text{ g} & \text{ ————— } L \\ m & \text{ ————— } Q \\ Q & = \frac{m \times L}{1} \Rightarrow Q = m \times L \end{aligned}$$

Então, para 100 g da substância, teremos:

$$\left. \begin{aligned} Q_{QR} & = m \times L_F \\ 10.000 & = 100 \times L_F \\ L_F & = 100 \text{ cal} \\ Q_{ST} & = m \times L_V \\ 52.000 & = 100 \times L_V \\ L_V & = 520 \text{ cal} \end{aligned} \right\} \text{ Ou seja, } L_F (100 \text{ cal}) < L_V (520 \text{ cal})$$

IV. Afirmção errada. O aumento da temperatura por segundo ou minuto (dT/dt) é proporcional à taxa de absorção de calor pela amostra (dQ/dt):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C_p} \frac{dQ}{dt}$$

C_p = capacidade calorífica à pressão constante.

O calor específico à pressão constante é definido pela equação $c = C_p \times \Delta T$.

De acordo com a figura o segmento RS tem inclinação menor, conseqüentemente no estado líquido o calor específico será maior.

QUESTÃO 2 – Historicamente, a teoria atômica recebeu várias contribuições de cientistas.

Assinale a opção que apresenta, na ordem cronológica CORRETA, os nomes de cientistas que são apontados como autores de modelos atômicos.

- A () Dalton, Thomson, Rutherford e Bohr.
B () Thomson, Millikan, Dalton e Rutherford.
C () Avogadro, Thomson, Bohr e Rutherford.
D () Lavoisier, Proust, Gay-Lussac e Thomson.
E () Rutherford, Dalton, Bohr e Avogadro.

Resolução: Alternativa A

A ordem cronológica correta é a seguinte:

Por volta de 1803, John Dalton, professor de ciências inglês e descobridor da alteração genética conhecida como Daltonismo, sugeriu que a maioria das observações químicas feitas no século XVIII poderiam ser explicadas a partir da ideia de que a matéria seria formada por átomos indivisíveis. Foi então que Dalton fez cinco importantes proposições:

- 1ª.) Toda a matéria é formada por unidades fundamentais chamadas átomos.
2ª.) Os átomos são perpétuos e indivisíveis, não podem ser criados, nem destruídos.
3ª.) Os átomos de um determinado elemento químico são idênticos em todas as suas propriedades. Átomos de elementos químicos diferentes têm propriedades diferentes.
4ª.) Uma alteração química (ou reação química) é uma combinação, separação ou rearranjo de átomos.
5ª.) Os compostos químicos são constituídos de átomos de elementos químicos diferentes numa proporção fixa.

Em 1897, Joseph John Thomson, que recebeu o prêmio Nobel em 1906 pelos seus trabalhos sobre o estudo dos elétrons, fez um experimento utilizando o tubo de descargas.

Thomson acrescentou um par de placas metálicas ao arranjo original e verificou que os raios catódicos podem ser desviados na presença de um campo elétrico.

Em 1898, J. J. Thomson começou a se intrigar com a seguinte questão: além dos elétrons o que mais existiria dentro de átomo?

Se os elétrons podem ser retirados de um átomo deixando para trás um íon positivo e como este íon positivo foi formado a partir da retirada desse elétron, conseqüentemente o íon positivo teria uma massa maior do que a massa do elétron.

Foi então que ele propôs um modelo para a estrutura atômica: Cada átomo seria formado por uma grande parte positiva que concentraria a massa do átomo e por elétrons que neutralizariam essa carga positiva. Ou seja, teríamos uma esfera de carga elétrica positiva dentro da qual estariam dispersos os elétrons.

Em 1909, Ernest Rutherford, Hans Geiger e Ernest Marsden realizaram, no próprio laboratório do professor Ernest Rutherford, uma série de experiências que envolveram a interação de partículas alfa com diversos materiais como papel, mica e ouro. Eles perceberam que algumas partículas sofriam diversos tipos de desvio em suas trajetórias quando atravessavam as amostras, ou seja, as partículas sofriam espalhamento.

Rutherford imaginou que o átomo seria composto por um núcleo positivo e muito pequeno, hoje se sabe que o tamanho do átomo varia de 10.000 a 100.000 vezes maior do que o tamanho do seu núcleo. Ele também acreditava que os elétrons giravam ao redor do núcleo e neutralizavam a carga positiva do núcleo. Este modelo foi difundido no meio científico em 1911.

Em 1913, o físico dinamarquês Niels Henrik David Böhr, começou a desvendar o dilema que a física clássica parecia não conseguir explicar, ou seja, por que o átomo era estável?

Para Böhr cada átomo de um elemento químico tem disponível um conjunto de energias quantizadas (constantes) ou níveis de energia ocupados pelos seus elétrons.

Na maior parte do tempo o átomo está no seu estado fundamental, ou seja, os elétrons estão ocupando os níveis de energia mais baixos. Quando o átomo absorve energia de uma descarga elétrica ou de uma chama seus elétrons “pulam” para níveis de energia mais altos. Neste caso dizemos que o átomo está no estado “excitado”.

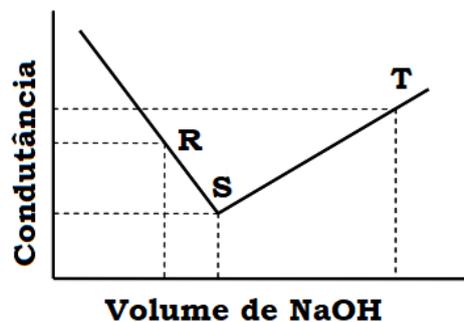
QUESTÃO 3 – $\text{HCl}(\text{g})$ é borbulhado e dissolvido em um solvente X. A solução resultante é não-condutora em relação à corrente elétrica. O solvente X deve ser necessariamente

- A () polar.
 B () não-polar.
 C () hidrofílico.
 D () mais ácido que HCl .
 E () menos ácido que HCl .

Resolução: Alternativa B

Como a solução resultante é não-condutora de corrente elétrica, o solvente X deve ser necessariamente não polar, pois não deve sofrer ionização em contato com o HCl .

QUESTÃO 4 – Uma solução aquosa de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi titulada com uma solução aquosa de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A figura ao lado apresenta a curva de titulação obtida em relação à condutância da solução de HCl em função do volume de NaOH adicionado.

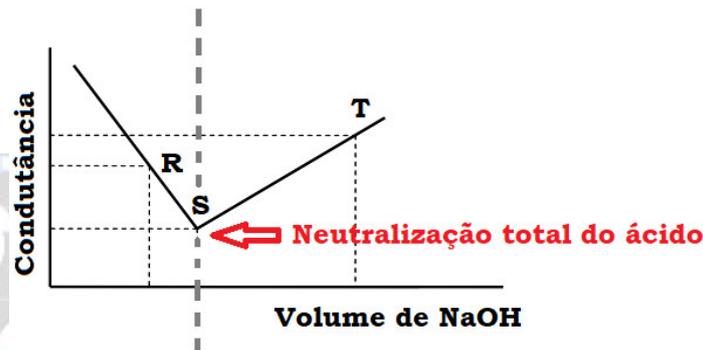
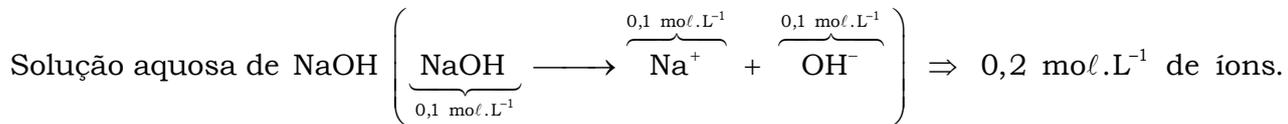
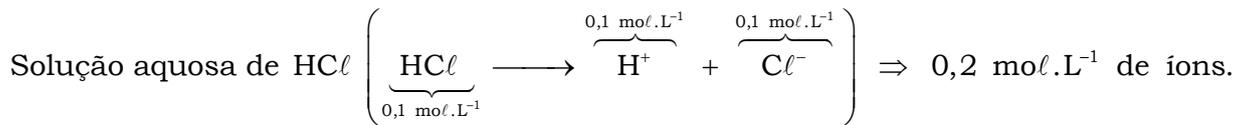


Com base nas informações apresentadas nesta figura, assinale a opção ERRADA.

- A () Os íons responsáveis pela condutância da solução no ponto R são: H^+ , Cl^- e Na^+ .
 B () Os íons responsáveis pela condutância da solução no ponto S são: Na^+ e Cl^- .
 C () A condutância da solução no ponto R é maior que no ponto S porque a mobilidade iônica dos íons presentes em R é maior que a dos íons presentes em S.
 D () A condutância da solução em T é maior que em S porque os íons OH^- têm maior mobilidade iônica que os íons Cl^- .
 E () No ponto S, a solução apresenta neutralidade de cargas, no R, predominância de cargas positivas e, no T, de cargas negativas.

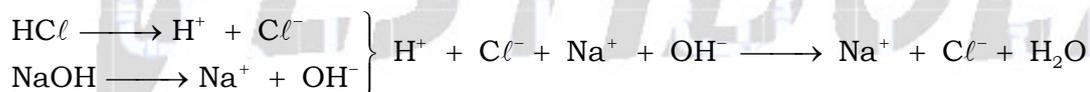
Resolução: Alternativa E

A condutância da solução está relacionada com a concentração de íons, ou seja, quanto maior a concentração, maior a condutância.



A) Correta. De acordo com a figura fornecida, no ponto R ainda não ocorreu a neutralização total do ácido, pois o mínimo (ponto S) não foi atingido, ou seja, não foi acrescentada uma quantidade suficiente de NaOH para consumir todos os íons H^+ derivados do ácido. Isto significa que ainda restam íons H^+ , Cl^- e Na^+ que são responsáveis pela condutância.

B) Correta. De acordo com a figura fornecida, no ponto S ocorre a menor condutância. Isto significa que os íons H^+ reagiram com os “todos” os íons OH^- formando água ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$) e restaram apenas os íons Na^+ e Cl^- .



C) Correta. A condutância da solução no ponto R é maior que no ponto S porque a mobilidade iônica dos íons presentes em R (H^+ , Cl^- e Na^+) é maior que a dos íons presentes em S (Cl^- e Na^+) onde ocorreu a neutralização total.

D) Correta. A condutância da solução em T é maior que em S porque a mobilidade iônica dos íons presentes em T (OH^- , Cl^- e Na^+) é maior que a dos íons presentes em S (Cl^- e Na^+) onde ocorreu a neutralização total.

E) Incorreta. Nos pontos R, S e T tem-se neutralidade de cargas.

No ponto R os íons Cl^- substituirão os íons OH^- e a soma das cargas dará zero.

No ponto S a neutralidade será total, então a soma das cargas dará zero.

No ponto T os íons Na^+ substituirão os íons H^+ e a soma das cargas dará zero.

QUESTÃO 5 – Uma barra de ferro e um fio de platina, conectados eletricamente a um voltímetro de alta impedância, são parcialmente imersos em uma mistura de soluções aquosas de $FeSO_4$ ($1,0 \text{ mol}\cdot L^{-1}$) e HCl isenta de oxigênio. Um fluxo de gás hidrogênio é mantido constante sobre a parte imersa da superfície da platina, com pressão nominal (P_{H_2}) de 1,0 atm, e a força eletromotriz medida a $25^\circ C$ é igual a 0,292 V.

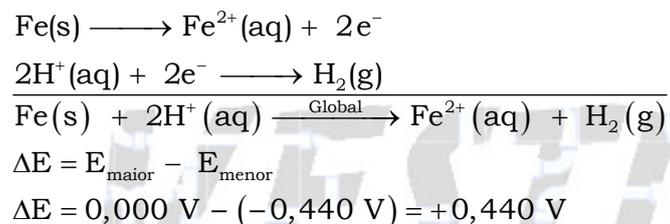
Considerando-se que ambos os metais são quimicamente puros e que a platina é o polo positivo do elemento galvânico formado, assinale a opção CORRETA que apresenta o valor calculado do pH desse meio aquoso.

Dados: $E_{H^+/H_2}^0 = 0,000 \text{ V}$; $E_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 = -0,440 \text{ V}$

A () 0,75 B () 1,50 C () 1,75 D () 2,50 E () 3,25

Resolução: Alternativa D

Comparando os potenciais de redução do hidrogênio e do ferro, percebemos que o do hidrogênio é maior: $0,000 \text{ V} > -0,440 \text{ V}$. Então:



Agora utilizaremos a equação de Nernst, que relaciona a ddp da pilha com a as concentrações molares das soluções nas quais os eletrodos estão imersos: $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q$.

Onde:

ΔE = ddp da pilha a $25^\circ C$ com solução de concentração molar diferente de 1 M.

ΔE^0 = ddp da pilha com solução de concentração 1 M.

0,059 = valor constante a $25^\circ C$, porém pode mudar com a temperatura.

n = número de mols de elétrons transferidos no processo.

Q = quociente entre as concentrações relacionadas, semelhante à constante de equilíbrio.

A partir da equação global da pilha: $\text{Fe(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \xrightarrow{\text{Global}} \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$, vem:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{p(\text{H}_2)}{k'}$$

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \times p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2 \times k'} \Rightarrow \underbrace{K \times k'}_Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \times p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

$$Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \times p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ M} \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ M}; \quad p(\text{H}_2) = 1,0 \text{ atm.}$$

A força eletromotriz medida a 25 °C é igual a 0,292 V (ΔE). O número de elétrons transferidos é igual a 2, ou seja, $n = 2$. Utilizando a equação de Nernst, teremos:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

$$0,292 = 0,440 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1 \times 1}{[\text{H}^+]^2}$$

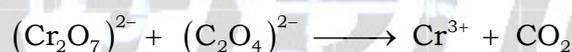
$$\frac{(0,292 - 0,440) \cdot 2}{-0,059} = \log 1 - 2 \log [\text{H}^+]$$

$$+5,0169 = -2 \log [\text{H}^+]$$

$$-\log [\text{H}^+] = 2,5085$$

$$\text{pH} = 2,50$$

QUESTÃO 6 - A seguinte reação não balanceada e incompleta ocorre em meio ácido:



A soma dos coeficientes estequiométricos da reação completa e balanceada é igual a

A () 11.

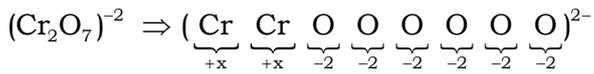
B () 22.

C () 33.

D () 44.

E () 55.

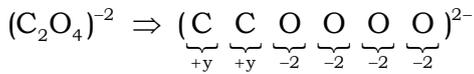
Resolução: Alternativa C



$$+x + x - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 = -2$$

$$2x = 14 - 2 \Rightarrow x = +6$$

$$\text{Nox}(\text{Cr}) = +6$$

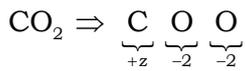


$$+y + y - 2 - 2 - 2 - 2 = -2$$

$$2y - 8 = -2 \Rightarrow y = +3$$

$$\text{Nox}(\text{C}) = +3$$

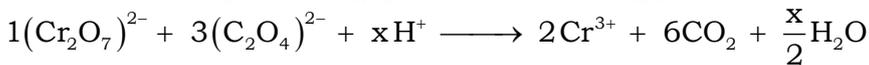
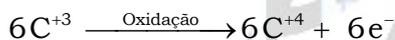
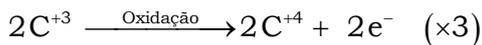
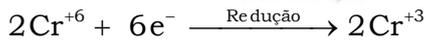
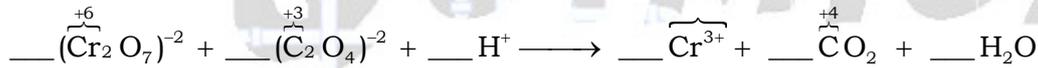
$$\text{Cr}^{3+} \Rightarrow \text{Nox}(\text{Cr}) = +3$$



$$+z - 2 - 2 = 0 \Rightarrow z = +4$$

$$\text{Nox}(\text{C}) = +4$$

Acrescentando H^+ (do lado dos reagentes) e H_2O (do lado dos produtos), vem:



Como a soma das cargas tem que ser a mesma dos dois lados da equação química, teremos:

$$1 \times (-2) + 3 \times (-2) + x \times (+1) = 2 \times (+3) + 6 \times 0 + \frac{x}{2} \times 0$$

$$-8 + x = +6$$

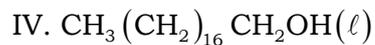
$$x = 14$$



$$\text{Soma dos coeficientes} = 1 + 3 + 14 + 6 + 2 + 7$$

$$\text{Soma dos coeficientes} = 33$$

QUESTÃO 7 – Considere os seguintes líquidos, todos a 25 °C:



Assinale a opção que indica o(s) líquido(s) solúvel(eis) em tetracloreto de carbono.

A () Apenas I, III e V

B () Apenas II, IV e VI

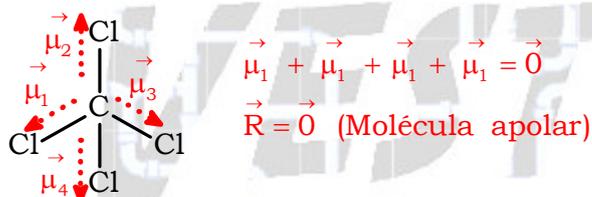
C () Apenas III

D () Apenas IV

E () Apenas V

Resolução: Alternativa B

Sabemos que o tetracloreto de carbono (CCl_4) é um solvente apolar:

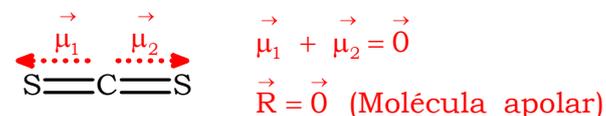


Isto significa que líquidos predominantemente apolares dissolvem em contato com o CCl_4 .

Considerando:



Solução aquosa (polar), os íons são atraídos por solventes polares. Não dissolve bem o CCl_4 .



Solvente apolar. Dissolve bem o CCl_4 .

III. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$

Solvente: água + ácido carboxílico (pouco ionizado), substâncias predominantemente polares. Não dissolve bem o CCl_4 .

IV. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{OH}(\ell)$

Solvente com cadeia carbônica apolar e longa (18 carbonos), substância predominantemente apolar. Dissolve bem o CCl_4 .

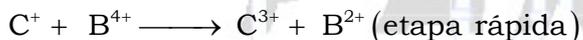
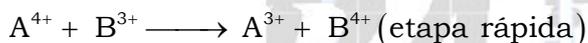
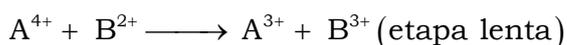
V. $\text{HCl}(\text{aq})$

Solução aquosa (polar), os íons são atraídos por solventes polares. Não dissolve bem o CCl_4 .

VI. $\text{C}_6\text{H}_6(\ell)$ (hidrocarboneto)

Solvente apolar. Dissolve bem o CCl_4 .

QUESTÃO 8 – Considere o seguinte mecanismo de reação genérica:



Com relação a este mecanismo, assinale a opção ERRADA.

A () A reação global é representada pela equação $\text{C}^+ + 2\text{A}^{4+} \longrightarrow \text{C}^{3+} + 2\text{A}^{3+}$.

B () B^{2+} é catalisador.

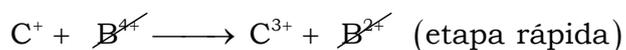
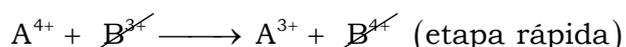
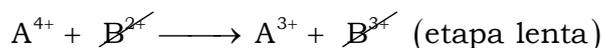
C () B^{3+} e B^{4+} são intermediários da reação.

D () A lei de velocidade é descrita pela equação $v = k[\text{C}^+][\text{A}^{4+}]$.

E () A reação é de segunda ordem.

Resolução: Alternativa D

A partir das equações fornecidas, somando teremos a equação global:



Como B^{2+} entra com o reagente A^{4+} e sai no final do processo com o produto C^{3+} , podemos deduzir que ele é um catalisador.

B^{3+} e B^{4+} são produtos intermediários, pois são fabricados em uma etapa e consumidos na seguinte.

A lei da velocidade depende da etapa mais lenta e será dada por: $v = k[A^{4+}][B^{2+}]$, concluímos que a alternativa D está errada.

A reação é de segunda ordem, pois a soma dos expoentes da equação $v = k[A^{4+}]^1[B^{2+}]^1$; $(1 + 1)$ é igual a 2.

QUESTÃO 9 – A 25°C e 1 atm, uma solução de água pura contendo algumas gotas de solução alcoólica de indicador ácido base azul de bromotimol apresenta coloração azulada.

Nestas condições, certa quantidade de uma substância no estado sólido é adicionada e a solução torna-se amarelada.

Assinale a opção que apresenta a substância sólida adicionada.

- A () Iodo.
- B () Sacarose.
- C () Gelo seco.
- D () Nitrato de prata.
- E () Cloreto de sódio.

Resolução: Alternativa C

O azul de bromotimol é um indicador ácido-base que assume as seguintes colorações:

Meio ácido = amarelo

Meio básico = azul

Meio neutro = verde

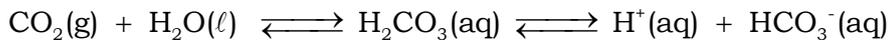
Como a solução tornou-se amarelada, concluímos que o meio ficou ácido.

Analisando as alternativas:

A) Iodo + água: praticamente não hidrolisa.

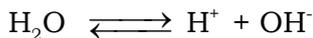
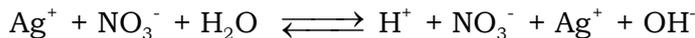
B) Sacarose + água: praticamente não hidrolisa.

C) Gelo seco ($\text{CO}_2(\text{s})$): sofre sublimação e ocorre a seguinte reação:



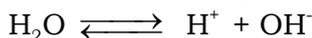
O meio fica ácido e o indicador amarelo.

D) Nitrato de prata:



O meio não fica ácido.

E) Cloreto de sódio:



O meio não fica ácido.

QUESTÃO 10 – Em cinco béqueres foram adicionados 50 mL de uma solução de referência, que consiste de uma solução aquosa saturada em cloreto de prata, contendo corpo de fundo, a 25 °C e 1 atm. A cada bēquer, foram adicionados 50 mL de uma solução aquosa diluída diferente, dentre as seguintes:

I. Solução de cloreto de sódio a 25 °C.

II. Solução de Glicose a 25 °C.

III. Solução de Iodeto de sódio a 25 °C.

IV. Solução de Nitrato de prata a 25 °C.

V. Solução de Sacarose a 50 °C.

Considere que o corpo de fundo permanece em contato com as soluções após rápida homogeneização das misturas aquosas e que não ocorre formação de óxido de prata sólido. Nestas condições, assinale a opção que indica a(s) solução(ões), dentre as acima relacionadas, que altera(m) a constante de equilíbrio da solução de referência.

A () Apenas I, III e IV

B () Apenas I e IV

C () Apenas II e V

D () Apenas III

E () Apenas V

Resolução: Alternativa E

A equação da velocidade de uma reação química, num processo elementar $aA + bB \longrightarrow$ produtos é dada por $v = k[A]^a [B]^b$.

Como a constante do equilíbrio químico depende das constantes de velocidade da reação direta e inversa: $aA + bB \xrightleftharpoons[v_2]{v_1} cC + dD$.

No equilíbrio $v_1 = v_2$.

Podemos dizer, por comparação, que a causa da variação da velocidade da reação direta ou inversa está relacionada com a alteração da temperatura.

A relação entre a velocidade da reação e temperatura foi descoberta em 1887 por Van't Hoff e, depois em 1889 por Arrhenius.

Arrhenius estudou profundamente esta relação e deduziu a equação conhecida pelo seu nome (equação de Arrhenius):

$$K = Ae^{\frac{-E_{at}}{RT}}$$

A = fator de frequência de colisões.

E_{at} = energia de ativação.

R = constante universal.

T = temperatura.

Observe que, pela equação, quando T aumenta, $\left(\frac{E_{at}}{RT}\right)$ diminui e conseqüentemente o valor de K também aumenta. Ou seja, a temperatura é um fator que atua no equilíbrio químico. Como a solução de sacarose está com o dobro da temperatura (50 °C) da solução de referência, concluímos que a constante de equilíbrio da solução de referência será alterada apenas por V.

QUESTÃO 11 – A 25°C e 1 atm, uma amostra de 1,0 L de água pura foi saturada com oxigênio gasoso (O₂) e o sistema foi mantido em equilíbrio nessas condições. Admitindo-se comportamento ideal para o O₂ e sabendo-se que a constante da Lei de Henry para esse gás dissolvido em água é igual a $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$, nas condições do experimento, assinale a opção CORRETA que exprime o valor calculado do volume, em L, de O₂ solubilizado nessa amostra.

A () $1,3 \times 10^{-3}$

B () $2,6 \times 10^{-3}$

C () $3,9 \times 10^{-3}$

D () $1,6 \times 10^{-2}$

E () $3,2 \times 10^{-2}$

Resolução: Alternativa E

De acordo com a lei de Henry a solubilidade do oxigênio é diretamente proporcional à sua pressão parcial ($S = k \times p$).

$$S = k \times p(\text{O}_2)$$

$$S = 1,3 \times 10^{-3} \times 1$$

$$S = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Concluimos que 1 L de água dissolve $1,3 \times 10^{-3}$ mol de gás oxigênio, ou seja, $n(\text{O}_2) = 1,3 \times 10^{-3}$ mol.

$$T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}; \quad R = 8,21 \times 10^{-2} \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$P \times V = n(\text{O}_2) \times R \times T$$

$$1 \times V = 1,3 \times 10^{-3} \times 8,21 \times 10^{-2} \times 298$$

$$V = 3,18 \times 10^{-2} \text{ L} \approx 3,2 \times 10^{-2} \text{ L}$$

QUESTÃO 12 – Um vaso de pressão com volume interno de 250 cm³ contém gás nitrogênio (N₂) quimicamente puro, submetido à temperatura constante de 250 °C e pressão total de 2,0 atm. Assumindo que o N₂ se comporta como gás ideal, assinale a opção CORRETA que apresenta os respectivos valores numéricos do número de moléculas e da massa específica, em kg m⁻³, desse gás quando exposto às condições de pressão e temperatura apresentadas.

A () $3,7 \times 10^{21}$ e 1,1

B () $4,2 \times 10^{21}$ e 1,4

C () $5,9 \times 10^{21}$ e 1,4

D () $7,2 \times 10^{21}$ e 1,3

E () $8,7 \times 10^{21}$ e 1,3

Resolução: Alternativa D

A partir da equação de estado de um gás ideal (Clapeyron):

$$P \times V = n \times R \times T \Rightarrow P \times V = \frac{m}{M} \times R \times T$$

$$\frac{P \times M}{R \times T} = \frac{m}{\underbrace{V}_d} \Rightarrow d = \frac{P \times M}{R \times T}$$

Então,

$$d = \frac{P \times M}{R \times T} \Rightarrow d = \frac{2 \times 28}{8,21 \times 10^{-2} \times 523} = 1,304 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 1,304 \frac{\overbrace{10^3 \times \text{g}}^{1 \text{ kg}}}{\underbrace{10^3 \times \text{L}}_{1 \text{ m}^3}}$$

$$d = 1,304 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Como $P = 2,0 \text{ atm}$; $V = 0,250 \text{ L}$; $R = 8,21 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T = 250^\circ\text{C} = 523 \text{ K}$.

Substituindo na equação de estado (Clapeyron), vem:

$$P \times V = n \times R \times T$$

$$2,0 \times 0,250 = n \times 8,21 \times 10^{-2} \times 523$$

$$n = \frac{2,0 \times 0,250}{8,21 \times 10^{-2} \times 523} \Rightarrow n = 0,01164 \text{ mol}$$

$n = 1,164 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de moléculas, ou seja:

$$1 \text{ mol de moléculas} \text{ ————— } 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

$$1,164 \times 10^{-2} \text{ mol de moléculas} \text{ ————— } x$$

$$x = 7,00728 \times 10^{21} \text{ moléculas}$$

$$x \approx 7,01 \times 10^{21} \text{ moléculas}$$

Teremos: $7,01 \times 10^{21}$ moléculas e $1,304 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

A resposta mais aproximada está na alternativa D.

QUESTÃO 13 – Um recipiente contendo gás hidrogênio (H_2) é mantido à temperatura constante de 0°C . Assumindo que, nessa condição, o H_2 é um gás ideal e sabendo-se que a velocidade média das moléculas desse gás, nessa temperatura, é de $1,85 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, assinale a alternativa CORRETA que apresenta o valor calculado da energia cinética média, em J, de uma única molécula de H_2 .

A () $3,1 \times 10^{-24}$

B () $5,7 \times 10^{-24}$

C () $3,1 \times 10^{-21}$

D () $5,7 \times 10^{-21}$

E () $2,8 \times 10^{-18}$

Resolução: Alternativa D

No ensino médio devemos considerar apenas a energia cinética média translacional em uma direção, que é dada pela seguinte expressão matemática:

$$E = \frac{1}{2} \times m \times v^2 \quad (I)$$

Calculando a massa de uma molécula de hidrogênio, ($H = 1,01$; $H_2 = 2,02$), teremos:

$$2,02 \text{ g} \text{ ——— } 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } H_2$$

$$m \text{ ——— } 1 \text{ molécula de } H_2$$

$$m = 0,335548 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$m = 3,36 \times 10^{-24} \text{ g} = 3,36 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Substituindo em (I), vem:

$$E = \frac{1}{2} \times 3,36 \times 10^{-27} \times (1,85 \times 10^3)^2$$

$$E = 5,7498 \times 10^{-27} \times 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

$$E = 5,75 \times 10^{-21} \text{ J}$$

QUESTÃO 14 – Assinale a opção que apresenta a afirmação CORRETA sobre uma reação genérica de ordem zero em relação ao reagente X.

A () A velocidade inicial de X é maior que sua velocidade média.

B () A velocidade inicial de X varia com a concentração inicial de X.

C () A velocidade de consumo de X permanece constante durante a reação.

D () O gráfico do logaritmo natural de X versus o inverso do tempo é representado por uma reta.

E () O gráfico da concentração de X versus tempo é representado por uma curva exponencial decrescente.

Resolução: Alternativa C

Para uma reação de ordem zero em relação a um reagente X, teremos:

$$v = k \times [X]^0 \Rightarrow v = k$$

Consequentemente, a velocidade de consumo de X permanece constante durante a reação.

QUESTÃO 15 – Uma solução aquosa saturada em fosfato de estrôncio $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]$ está em equilíbrio químico à temperatura de 25°C , e a concentração de equilíbrio do íon estrôncio, nesse sistema, é de $7,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

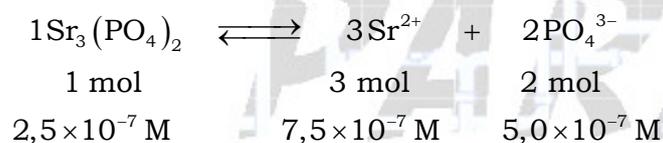
Considerando-se que ambos os reagentes (água e sal inorgânico) são quimicamente puros, assinale a alternativa CORRETA com o valor do $\text{pK}_{\text{PS}(25^\circ\text{C})}$ do $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$.

Dado: K_{PS} = constante do produto de solubilidade.

- A () 7,0
 B () 13,0
 C () 25,0
 D () 31,0
 E () 35,0

Resolução: Alternativa D

Teremos a seguinte equação química para o equilíbrio em solução aquosa:



$$K_{\text{PS}} = [\text{Sr}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$$K_{\text{PS}} = (7,5 \times 10^{-7})^3 \times (5,0 \times 10^{-7})^2$$

$$K_{\text{PS}} = 1,055 \times 10^{-31}$$

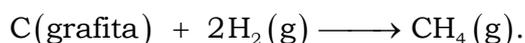
$$\text{pK}_{\text{PS}} = -\log K_{\text{PS}}$$

$$\text{pK}_{\text{PS}} = -\log(1,055 \times 10^{-31})$$

$$\text{pK}_{\text{PS}} = -[\log 1,055 + \log 10^{-31}]$$

$$\text{pK}_{\text{PS}} = 31 - \log 1,055 \approx 31$$

QUESTÃO 16 – Sabe-se que a 25°C as entalpias de combustão (em kJ.mol^{-1}) de grafita, gás hidrogênio e gás metano são, respectivamente: $-393,5$; $-285,9$ e $-890,5$. Assinale a alternativa que apresenta o valor CORRETO da entalpia da seguinte reação:



A () - 211,1 kJ.mol⁻¹

B () - 74,8 kJ.mol⁻¹

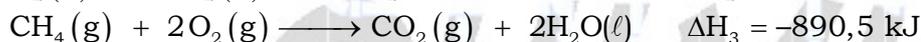
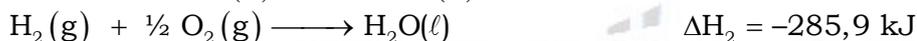
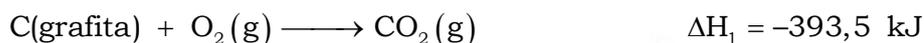
C () 74,8 kJ.mol⁻¹

D () 136,3 kJ.mol⁻¹

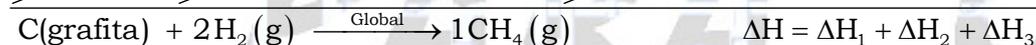
E () 211,1 kJ.mol⁻¹

Resolução: Alternativa B

A partir das entalpias de combustão (em kJ.mol⁻¹), teremos:



Agora devemos acertar estas três equações para que a soma dê a equação global:



Aplicando a lei de Hess :

$$\Delta\text{H} = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 + \Delta\text{H}_3$$

$$\Delta\text{H} = -393,5 + (-285,9) \times 2 + 890,5$$

$$\Delta\text{H} = -74,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

QUESTÃO 17 - Uma lâmpada incandescente comum consiste de um bulbo de vidro preenchido com um gás e de um filamento metálico que se aquece e emite luz quando percorrido por corrente elétrica.

Assinale a opção com a afirmação ERRADA a respeito de características que o filamento metálico deve apresentar para o funcionamento adequado da lâmpada.

A () O filamento deve ser feito com um metal de elevado ponto de fusão.

B () O filamento deve ser feito com um metal de elevada pressão de vapor.

C () O filamento deve apresentar resistência à passagem de corrente elétrica.

D () O filamento deve ser feito com um metal que não reaja com o gás contido no bulbo.

E () O filamento deve ser feito com um metal dúctil para permitir a produção de fios finos.

Resolução: Alternativa B

O filamento deve ser feito de um metal de elevado ponto de fusão, para resistir ao calor gerado, deve apresentar grande resistência elétrica, não pode reagir com o gás residual do bulbo e deve possuir grande ductibilidade, ou seja, capacidade de produzir fios. Finalmente o metal deve ter baixíssima pressão de vapor, pois não pode sublimar com a passagem da corrente elétrica.

QUESTÃO 18 – Em um processo de eletrodeposição de níquel, empregou-se um eletrodo ativo de níquel e um eletrodo de cobre, ambos parcialmente imersos em uma solução aquosa contendo sais de níquel (cloreto e sulfato) dissolvidos, sendo este eletrólito tamponado com ácido bórico. No decorrer do processo, conduzido à temperatura de 55 °C e pressão de 1 atm, níquel metálico depositou-se sobre a superfície do eletrodo de cobre.

Considere que as seguintes afirmações sejam feitas:

- I. Ocorre formação de gás cloro no eletrodo de cobre.
- II. A concentração de íons cobre aumenta na solução eletrolítica.
- III. Ocorre formação de hidrogênio gasoso no eletrodo de níquel.
- IV. O ácido bórico promove a precipitação de níquel na forma de produto insolúvel no meio aquoso.

Com relação ao processo de eletrodeposição acima descrito, assinale a opção CORRETA.

A () Todas as afirmações são verdadeiras.

B () Apenas a afirmação IV é verdadeira.

C () Apenas a afirmação III é falsa.

D () Apenas as afirmações II e IV são falsas.

E () Todas as afirmações são falsas.

Resolução: Alternativa E

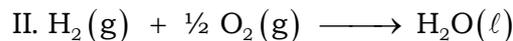
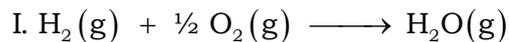
Teremos neste processo:

(+) $\text{Ni(s)} \longrightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$; ânodo ativo (oxidação)

(-) $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni(s)}$; cátodo (eletrodeposição do níquel)

Podemos observar que não ocorrerá a formação de gás cloro, nem de gás hidrogênio.

QUESTÃO 19 – Considere duas reações químicas, mantidas à temperatura e pressão ambientes, descritas pelas equações a seguir:



Assinale a opção que apresenta a afirmação ERRADA sobre estas reações.

A () As reações I e II são exotérmicas.

B () Na reação I, o valor, em módulo, da variação de entalpia é menor que o da variação de energia interna.

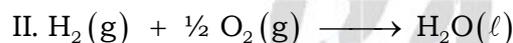
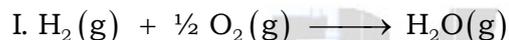
C () O valor, em módulo, da variação de energia interna da reação I é menor que o da reação II.

D () O valor, em módulo, da variação de entalpia da reação I é menor que o da reação II.

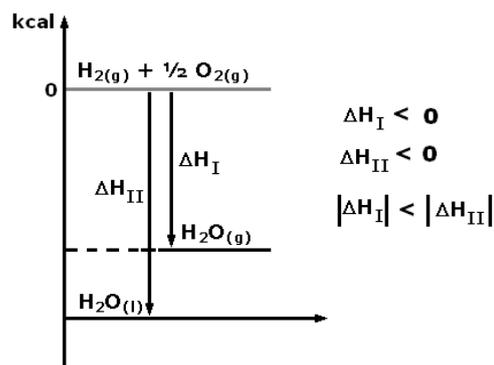
E () A capacidade calorífica do produto da reação I é menor que a do produto da reação II.

Resolução: Alternativa B

Considerando as reações químicas descritas pelas equações:



Teremos:



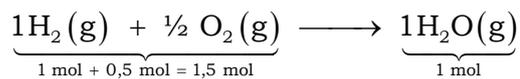
A variação da energia interna (ΔE) pode ser dada por:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n \times RT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n \times RT$$

onde Δn é a variação do número de mols; R a constante universal e T a temperatura.

Para a equação I:



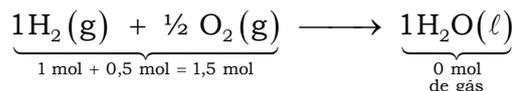
$$\Delta n = 1 - 1,5 = -0,5\text{ mol}$$

$$\Delta E_I = \Delta H_I - (-0,5) \times RT$$

$$\Delta E_I = \Delta H_I + 0,5 \times RT$$

$$|\Delta E_I| < |\Delta H_I| \Rightarrow |\Delta H_I| > |\Delta E_I|$$

Para a equação II:



$$\Delta n = 0 - 1,5 = -1,5\text{ mol}$$

$$\Delta E_{II} = \Delta H_{II} - (-1,5) \times RT$$

$$\Delta E_{II} = \Delta H_{II} + 1,5 \times RT$$

$$|\Delta E_{II}| < |\Delta H_{II}| \Rightarrow |\Delta H_{II}| > |\Delta E_{II}|$$

Capacidades caloríficas:

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 0,48\text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\ell) = 1\text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$$

A capacidade calorífica da água gasosa é menor do que da água líquida.

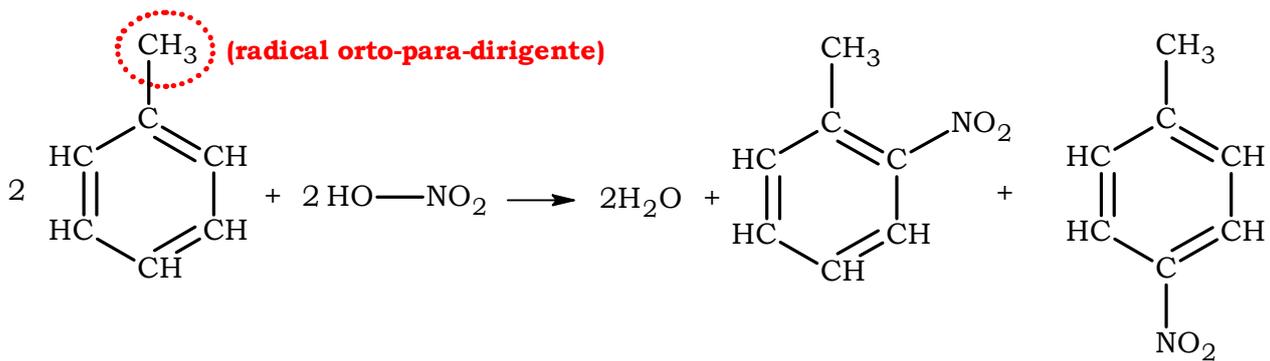
QUESTÃO 20 – Considere o composto aromático do tipo $\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$, em que Y representa um grupo funcional ligado ao anel.

Assinale a opção ERRADA com relação ao(s) produto(s) preferencialmente formado(s) durante a reação de nitração deste tipo de composto nas condições experimentais apropriadas.

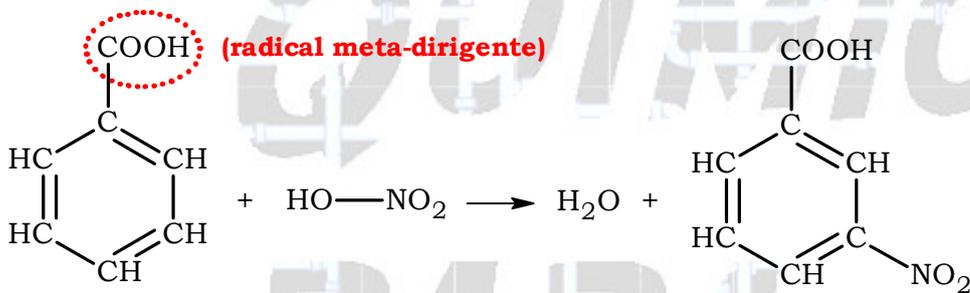
- A () Se Y representar o grupo $-\text{CH}_3$, o produto formado será o m-nitrotolueno.
- B () Se Y representar o grupo $-\text{COOH}$, o produto formado será o ácido m-nitro benzoico.
- C () Se Y representar o grupo $-\text{NH}_2$, os produtos formados serão o-nitroanilina e p-nitroanilina.
- D () Se Y representar o grupo $-\text{NO}_2$, o produto formado será o 1,3-dinitrobenzeno.
- E () Se Y representar o grupo $-\text{OH}$, os produtos formados serão o-nitrofenol e p-nitrofenol.

Resolução: Alternativa A

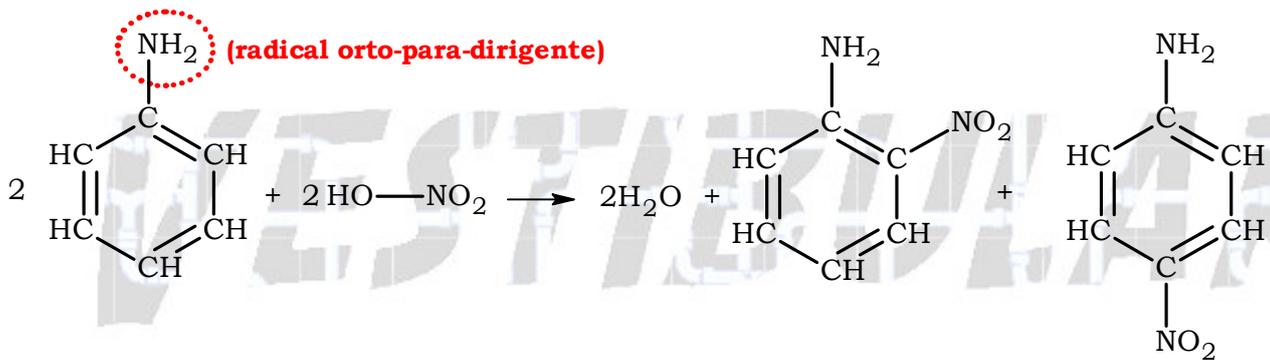
A) Errada. Os produtos formados serão o orto-nitro-tolueno e o para-nitro-tolueno:



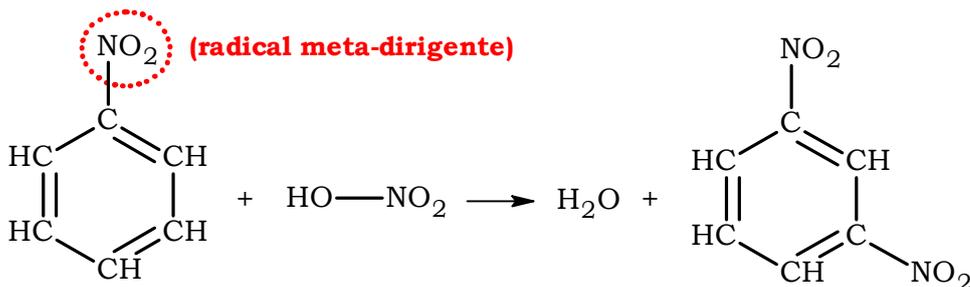
B) Correta. Teremos:



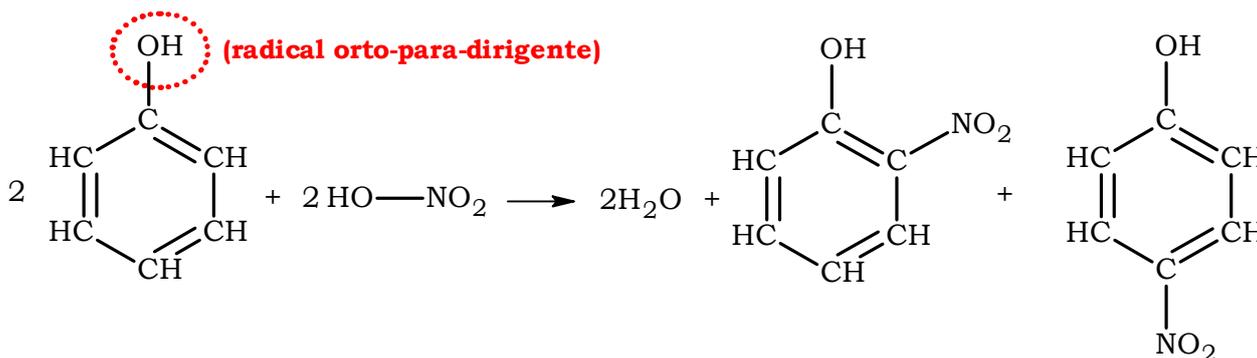
C) Correta. Teremos:



D) Correta. Teremos:



E) Correta. Teremos:



Segunda fase

QUÍMICA

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.

Questão 21. Determine o valor aproximado do pH no ponto de equivalência, quando se titula 25,0 mL de ácido acético 0,1000 mol.L⁻¹ com hidróxido de sódio 0,1000 mol.L⁻¹.

Sabe-se que $\log 2 = 0,3$ e $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

Resolução:

Teremos 25 mL de ácido acético 0,1000 mol.L⁻¹, ou seja:

$$0,1000 \text{ mol de ácido acético} \text{ ——— } 1000 \text{ mL}$$

$$n_{\text{ácido acético}} \text{ ——— } 25 \text{ mL}$$

$$n_{\text{ácido acético}} = \frac{0,1000 \text{ mol} \times 25 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}}$$

$$n_{\text{ácido acético}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



No ponto de equivalência $n(\text{NaOH}) = n(\text{H}_3\text{CCOOH})$, então:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{H}_3\text{CCOOH}) = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Como a concentração de NaOH é igual a 0,1000 M, teremos:

$$0,1000 \text{ mol NaOH} \text{ ——— } 1 \text{ L}$$

$$2,5 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH} \text{ ——— } V(\text{NaOH})$$

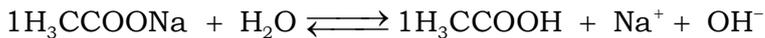
$$V(\text{NaOH}) = \frac{2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 1 \text{ L}}{0,1000 \text{ mol}}$$

$$V(\text{NaOH}) = 2,5 \times 10^{-2} \text{ L} = 25 \text{ mL}$$

No ponto de equivalência teremos 25 mL de solução de ácido acético e 25 mL de solução de NaOH, num total de 50 mL (50×10^{-3} L). Logo,

$$[\text{H}_3\text{CCOOH}]_{\text{início}} = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} = 0,05 \text{ M}$$

Agora observemos a reação de hidrólise:



0,05 M	0 M	0 M	(início)
- x	+ x	+ x	(durante)
<u>(0,05 - x)</u>	x	x	(equilíbrio)
<small>0,05 M</small>			

Em (0,05 - x), desprezamos x, então teremos apenas 0,05 M.

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{CCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{H}_3\text{CCOO}^-]}$$

$$K_h = \frac{x \times x}{(0,05 - x)} = \frac{x^2}{0,05}$$

Como $K_h = \frac{K_w}{K_a}$, teremos:

$$\frac{x^2}{0,05} = \frac{10^{-14}}{K_a}, \quad K_a = 1,8 \times 10^{-5}, \text{ então:}$$

$$\frac{x^2}{0,05} = \frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}}$$

$$x^2 = 27,78 \times 10^{-12} \Rightarrow x = 5,27 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Como $x = [\text{OH}^-]$ e $[\text{OH}^-] = 5,27 \times 10^{-6} \text{ M}$, vem:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] \times 5,27 \times 10^{-6} = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 1,9 \times 10^{-9} \approx 2,0 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

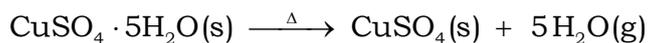
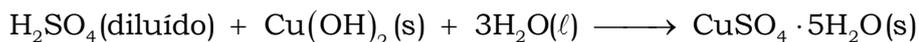
$$\text{pH} = -\log(2,0 \times 10^{-9}) = 9 - \log 2 = 9 - 0,3 = 8,7$$

$$\text{pH} = 8,7$$

Questão 22. Proponha um método de obtenção de sulfato de cobre anidro a partir de uma reação de neutralização. Expresse as etapas para a sua obtenção por meio de equações químicas, indicando as condições necessárias para que cada etapa seja realizada.

Resolução:

Sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) são cristais de cor azul, obtidos pela cristalização da solução resultante da ação de ácido sulfúrico quente e concentrado sobre cobre, ou pela ação de ácido sulfúrico diluído sobre hidróxido ou carbonato de cobre. Então:



Questão 23. A nitroglicerina, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3(\ell)$, é um óleo denso que detona se aquecido a 218°C ou quando é submetido a um choque mecânico. Escreva a equação que representa a reação química do processo, sabendo que a reação de decomposição é completa, e explique porque a molécula é explosiva.

Resolução:

A equação pode ser representada por:



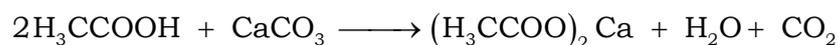
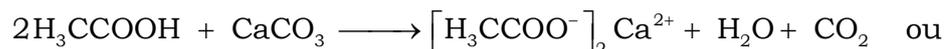
A substância é explosiva, pois a sua velocidade de decomposição tende ao infinito e também devido à formação de vários produtos gasosos estáveis, o que provoca um grande efeito de expansão.

Questão 24. Foram realizadas duas experiências com dois ovos de galinha. Inicialmente, ambos foram imersos em vinagre até a dissolução total da casca, que pode ser considerada constituída prioritariamente por carbonato de cálcio. Os ovos envoltos apenas em suas membranas foram cuidadosamente retirados do vinagre e deixados secar por um breve período. A seguir, um ovo foi imerso em água pura e, o outro, numa solução saturada de sacarose, sendo ambos assim mantidos até se observar variação volumétrica de cada ovo.

- a) Escreva a equação química balanceada que descreve a reação de dissolução da casca de ovo.
- b) O volume dos ovos imersos nos líquidos deve aumentar ou diminuir? Explique sucintamente por que estas variações volumétricas ocorrem.

Resolução:

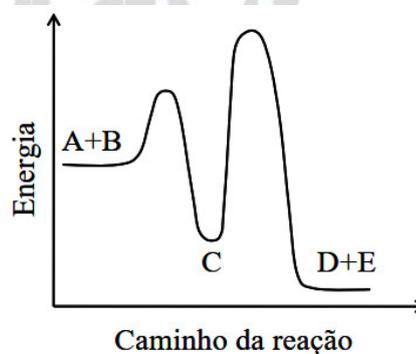
a) Teremos:



b) O ovo colocado na água pura deverá inchar (aumentar), pois a pressão de vapor do solvente puro é maior do que no interior do ovo (osmose).

O ovo colocado na solução de sacarose deverá murchar (diminuir), pois a pressão de vapor do solvente dentro do ovo é maior do que a do solvente da solução de sacarose (osmose).

Questão 25. Considere a curva de variação da energia potencial das espécies A, B, C, D e E, envolvidas em uma reação química genérica, em função do caminho da reação, apresentada na figura ao lado. Suponha que a reação tenha sido acompanhada experimentalmente, medindo-se as concentrações de A, B e C em função do tempo.



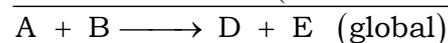
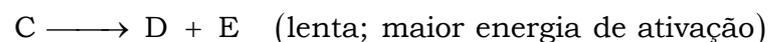
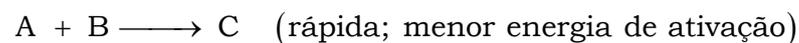
a) Proponha um mecanismo de reação para o processo descrito na figura, indicando a reação global.

b) Indique a etapa lenta do processo e escreva a lei de velocidade da reação.

c) Baseado na sua resposta ao item b) e conhecendo as concentrações de A, B e C em função do tempo, explique como determinar a constante de velocidade desta reação.

Resolução:

a) De acordo com o diagrama fornecido, teremos:



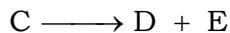
b) A etapa lenta é $\text{C} \longrightarrow \text{D} + \text{E}$, pois apresenta a maior energia de ativação.

A equação da velocidade pode ser representada por $v = k[\text{C}]$, uma reação de primeira ordem.

c) A partir das etapas, teremos:



$$K_{eq} = \frac{[C]}{[A][B]} \Rightarrow [C] = K_{eq}[A][B] \quad (I)$$



$$v = k[C] \quad (II)$$

Substituindo (I) em (II), vem:

$$v = k \cdot \underbrace{K_{eq}}_K [A][B]$$

$$v = K[A][B]$$

$$K = A' \times e^{-\frac{E_{at}}{RT}}$$

Aplicando \ln , vem:

$$\ln K = \ln \left(A' \times e^{-\frac{E_{at}}{RT}} \right) \Rightarrow \ln K = \ln A' - \frac{E_{at}}{RT}$$

$$\ln K = \ln A' - \frac{E_{at}}{R} \times \frac{1}{T}$$

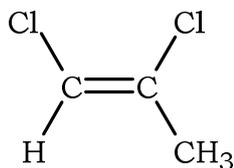
Essa equação tem a forma análoga a de uma reta, $y = ax + b$, onde $y = \ln k$ e $x = \frac{1}{T}$.

Isto significa que se tivermos os valores da constante de velocidade k a diferentes temperaturas, o gráfico de $\ln k$ em função de $\frac{1}{T}$ dará uma reta de inclinação $\left(-\frac{E_{at}}{RT} \right)$.

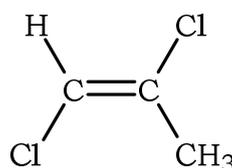
Questão 26. Dada a fórmula molecular $C_3H_4Cl_2$, apresente as fórmulas estruturais dos compostos de cadeia aberta que apresentam isomeria geométrica e dê seus respectivos nomes.

Resolução:

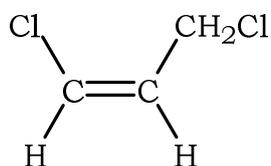
Para a fórmula molecular $C_3H_4Cl_2$ podemos montar as seguintes representações estruturais com isomeria geométrica:



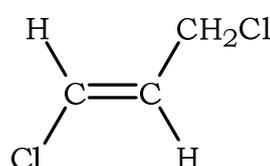
Cis-1,2-dicloro-prop-1-eno



Trans-1,2-dicloro-prop-1-eno



Cis-1,3-dicloro-prop-1-eno



Trans-1,3-dicloro-prop-1-eno

Questão 27 – Considere que certa solução aquosa preparada recentemente contém nitratos dos seguintes cátions: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} e Ag^+ .

Descreva um procedimento experimental para separar esses íons, supondo que você dispõe de placas polidas dos seguintes metais puros: zinco, cobre, ferro, prata, chumbo e ouro e os instrumentos de vidro adequados.

Descreva cada etapa experimental e apresente todas as equações químicas balanceadas.

Dados:

$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$$

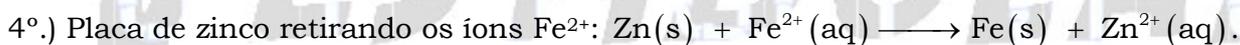
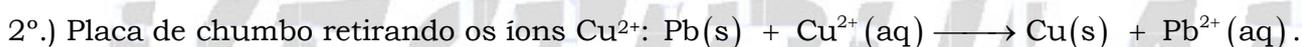
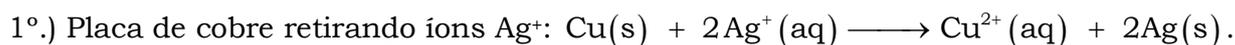
$$E^{\circ}_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = 1,40 \text{ V}$$

Resolução:

Para um cátion de um metal depositar em uma placa, esta deve ser formada por um metal de menor potencial de redução. Comparando os potenciais de redução fornecidos:

$$E_{\text{Au}} > E_{\text{Ag}} > E_{\text{Cu}} > E_{\text{Pb}} > E_{\text{Fe}} > E_{\text{Zn}}$$

Procedimentos:

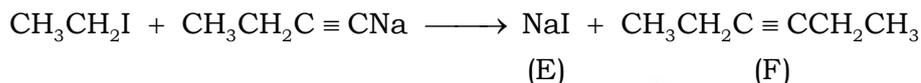
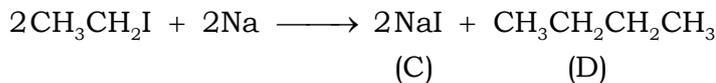
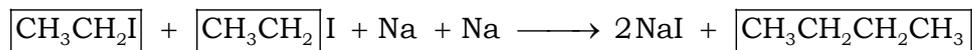
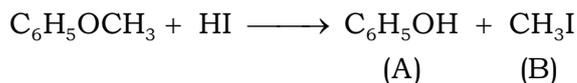


Questão 28 – Considere que as reações químicas representadas pelas equações não balanceadas a seguir ocorram em condições experimentais apropriadas e que as espécies A, B, C, D, E e F representam os produtos destas reações.



Apresente as equações químicas balanceadas e os respectivos produtos.

Resolução:



Questão 29 – Uma chapa metálica de cobre recoberta com uma camada passiva de óxido de cobre (I) é imersa em um recipiente de vidro contendo água destilada acidificada (pH = 4) e gás oxigênio (O₂) dissolvido, sendo a temperatura e a pressão deste sistema iguais a 25 °C e 1 atm, respectivamente. Admitindo-se que a concentração inicial de equilíbrio dos íons de cobre (II) na solução aquosa é de 10⁻⁶ mol.L⁻¹ e, considerando que, nessas condições, a camada de óxido que envolve o metal pode ser dissolvida:

a) Escreva a equação química balanceada da reação que representa o processo de corrosão do Cu₂O(s) no referido meio líquido com o O₂(g) dissolvido.

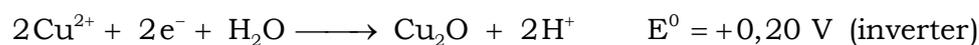
b) Determine o valor numérico da pressão de oxigênio, expresso em atm, a partir do qual o Cu₂O(s) apresenta tendência termodinâmica de sofrer corrosão espontânea no meio descrito acima.

Dados: E°_{Cu²⁺/Cu₂O} = 0,20 V; E°_{O₂/H₂O} = 1,23 V

Resolução:

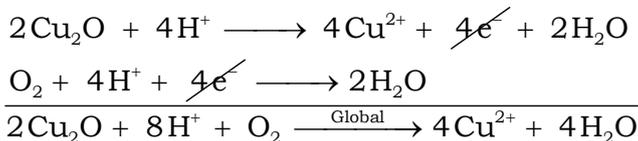
a) Comparando os potenciais fornecidos:

E°_{Cu²⁺/Cu₂O} = 0,20 V; E°_{O₂/H₂O} = 1,23 V, teremos:

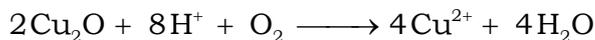


$$+1,23 \text{ V} > +0,20 \text{ V}$$

Multiplicando por dois e invertendo a primeira equação e somando com a segunda equação, vem:



A equação da reação global representa o processo de corrosão espontânea:



b) Num processo espontâneo o valor de ΔE deve ser positivo.



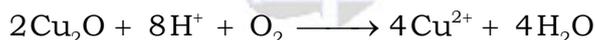
$$\Delta E = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$$

$$\Delta E = 1,23 \text{ V} - 0,20 \text{ V}$$

$$\Delta E = +1,03 \text{ V} \quad (\Delta E > 0; \text{ processo espontâneo})$$

A partir da equação de Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q$$



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^4}{[\text{H}^+]^8 \times [\text{O}_2]} ; \text{ como } p(\text{O}_2) = k'[\text{O}_2] \Rightarrow [\text{O}_2] = \frac{p(\text{O}_2)}{k'}$$

$$K_{\text{eq}} \cdot (k')^{-1} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^4}{[\text{H}^+]^8 \times p(\text{O}_2)} \Rightarrow Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^4}{[\text{H}^+]^8 \times p(\text{O}_2)}$$

$$\text{Substituindo na equação de Nernst: } \Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]^4}{[\text{H}^+]^8 \times p(\text{O}_2)}$$

$$\Delta E^0 = +1,03 \text{ V}; \quad T = 298 \text{ K}; \quad n = 4 \text{ (elétrons transferidos)}; \quad [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}; \quad [\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ M} \text{ (pH} = 4\text{)}.$$

$$\Delta E = +1,03 - \frac{0,059}{4} \times \log \frac{[10^{-6}]^4}{[10^{-4}]^8 \times p(\text{O}_2)}$$

$$\Delta E = +1,03 - 0,0148 \times \log \frac{10^8}{p(\text{O}_2)}$$

$$\Delta E = +1,03 - 0,0148 \times (8 - \log p(\text{O}_2)) \Rightarrow \Delta E = 1,03 - 0,12 + 0,0148 \times \log p(\text{O}_2)$$

$$\Delta E = 0,91 + 0,0148 \times \log p(\text{O}_2)$$

Para o processo ser espontâneo $\Delta E > 0$, logo:

$$0,91 + 0,0148 \times \log p(\text{O}_2) > 0$$

$$0,0148 \times \log p(\text{O}_2) > -0,91$$

$$\log p(\text{O}_2) > -\frac{0,91}{0,0148} \Rightarrow \log p(\text{O}_2) > -61,49$$

$$\log p(\text{O}_2) > -61,49$$

$$p(\text{O}_2) > 10^{-61,49} \text{ atm}$$

Questão 30 – Cobre metálico exposto à atmosfera ambiente úmida sofre corrosão, com formação de cuprita (Cu_2O) sobre a sua superfície. Este fato é comprovado em laboratório com a aplicação de corrente elétrica, proveniente de um gerador de corrente contínua, em um eletrodo de cobre (isento de óxido) imerso numa solução aquosa neutra de cloreto de potássio ($\text{pH} = 7$) contendo oxigênio gasoso (O_2) dissolvido. Considere que esse procedimento é realizado nas seguintes condições:

I. Eletrodos metálicos empregados: catodo de platina e anodo de cobre.

II. Área imersa do anodo: $350,0 \text{ cm}^2$.

III. Densidade de corrente aplicada: $10,0 \mu\text{Acm}^{-2}$.

IV. Tempo de eletrólise: 50 s.

Baseado no procedimento experimental acima descrito:

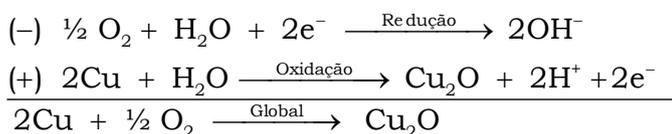
a) Escreva as equações químicas balanceadas que representam as reações envolvidas na formação da cuprita sobre cobre metálico.

b) Calcule o valor numérico da massa de cuprita, expressa em g, formada sobre a superfície do anodo.

c) Sabendo que a massa específica média da cuprita é igual a $6,0 \text{ g.cm}^{-3}$, calcule o valor numérico da espessura média, expressa em μm , desse óxido formado durante a eletrólise.

Resolução:

a) Teremos:



b) Área = $350,0 \text{ cm}^2$.

Densidade da corrente aplicada = $10,0 \text{ m.Acm}^{-2}$.

Tempo = 50 s.

$$1 \text{ cm}^2 \text{ ——— } 10,0 \text{ } \mu\text{A}$$

$$350,0 \text{ cm}^2 \text{ ——— } i$$

$$i = \frac{350,0 \text{ cm}^2 \times 10,0 \text{ } \mu\text{A}}{1 \text{ cm}^2}$$

$$i = 3,5 \times 10^3 \text{ } \mu\text{A} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ A}$$

$$Q = i \times t$$

$$Q = 3,5 \times 10^{-3} \times 50$$

$$Q = 175 \times 10^{-3} = 1,75 \times 10^{-1} \text{ C}$$

$$M(\text{Cu}_2\text{O}) = 143,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Temos 2 mols de elétrons no circuito, $1F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, então:

$$2 \text{ mol } e^- : 1 \text{ mol de } \text{Cu}_2\text{O}$$

$$2 F : 143,1 \text{ g}$$

$$2 \times 9,6510^4 \text{ C ——— } 143,1 \text{ g}$$

$$1,75 \times 10^{-1} \text{ C ——— } m$$

$$m = \frac{1,75 \times 10^{-1} \text{ C} \times 143,1 \text{ g}}{2 \times 9,6510^4 \text{ C}}$$

$$m = 1,298 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Como a massa específica média da cuprita é igual a $6,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, vem:

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow 6,0 = \frac{1,298 \times 10^{-4}}{V}$$

$$V = 0,21633 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$$

$$V = \text{Área} \times \text{Espessura}$$

$$\text{Espessura} = \frac{V}{\text{Área}}$$

$$\text{Espessura} = \frac{0,21633 \times 10^{-4}}{350,0}$$

$$\text{Espessura} = 6,18 \times 10^{-8} \text{ cm} = 6,18 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{m}$$