

ITA 2016

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

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

Constante de Planck (h) = $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$

Velocidade da luz no vácuo = $3,0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

DEFINIÇÕES

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

1 J = 1 N.m = 1 kg.m².s⁻²; $\ln 2 = 0,693$

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 mol.L⁻¹ (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão.

(s) = sólido cristalino; (ℓ) = líquido; (g) = gás; (aq) = aquoso; (CM) = Circuito Metálico;

(conc) = concentrado; (ua) = unidades arbitrárias;

[A] = concentração da espécie química A em mol.L⁻¹.

Elemento químico	Número atômico	Massa molar (g.mol ⁻¹)
H	1	1,01
He	2	4,00
Li	3	6,94
C	6	12,01
N	7	14,01
O	8	16,00
Na	11	22,99
Mg	12	24,31
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
Mn	25	54,94
Fe	26	55,85
Co	27	58,93
Cu	29	63,55
Zn	30	65,38
Br	35	79,90
Ag	47	107,90

Elemento químico	Número atômico	Massa molar (g.mol ⁻¹)
I	53	126,90
Pt	78	195,08
Hg	80	200,59
Pb	82	207,21

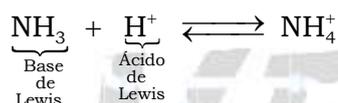
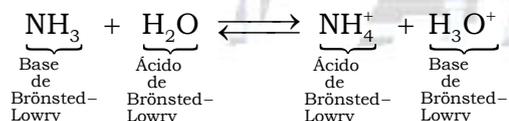
Questão 1. Considerando condições ambientes, assinale a opção ERRADA.

- A () Em solução aquosa, Br⁻ é classificado como base de Brønsted-Löwry e de Lewis.
- B () Em solução aquosa, NH₃ é classificada como base de Arrhenius, de Brønsted-Löwry e de Lewis.
- C () Quando adicionado à água, KH(s) forma uma solução aquosa básica.
- D () Quando LiCl(s) é adicionado à água, a solução permanece neutra.
- E () Uma solução aquosa de CH₃OH a 0,10 mol.L⁻¹ pode ser considerada essencialmente neutra.

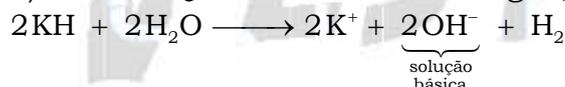
Resolução: Alternativa A

A) Errada. O ácido HBr é um hidrácido forte, conseqüentemente o ânion brometo permanece ionizado na presença de água: $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{ionização do hidrácido forte}} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^-$.

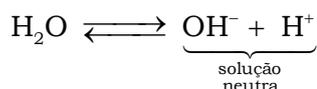
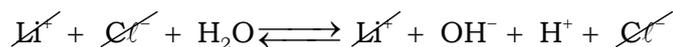
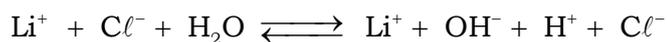
B) Correta. Em solução aquosa, NH₃ é classificada como base de Arrhenius, de Brønsted-Löwry e de Lewis:



C) Correta. Quando adicionado à água, KH(s) forma uma solução aquosa básica.



D) Correta. Quando LiCl(s) é adicionado à água, a solução permanece neutra.



E) Correta. Uma solução aquosa de CH₃OH a 0,10 mol.L⁻¹ pode ser considerada essencialmente neutra, pois a constante de ionização do metanol é muito pequena.



Questão 2. Assinale a opção que apresenta o sal solúvel em água a 25 °C.

- A () CaSO_4
- B () PbCl_2
- C () Ag_2CO_3
- D () Hg_2Br_2
- E () FeBr_3

Resolução: Alternativa E

Sulfatos dos cátions estrôncio, cálcio, bário, rádio e chumbo são praticamente insolúveis em água.

Cloretos dos cátions prata, chumbo e mercúrio são insolúveis em água.

Carbonatos dos cátions da família IIA ou grupo 2, prata, chumbo e mercúrio são praticamente insolúveis em água.

Brometos dos cátions prata, mercúrio e chumbo são praticamente insolúveis em água.

Brometo de ferro III é solúvel em água.

Questão 3. A constante ebulioscópica da água é $0,51 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dissolve-se em água 15,7 g de um composto solúvel, não volátil e não eletrólito, cuja massa molar é de $157 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Assinale a alternativa que corresponde à variação na temperatura de ebulição desta solução aquosa, em kelvin.

- A () 0,05
- B () 0,20
- C () 0,30
- D () 0,40
- E () 0,50

Resolução: Anulada

A partir da teoria da ebulioscopia, vem:

$$\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \times W \times i$$

$$W = \frac{n_{\text{soluto}}}{m_{\text{solvente em kg}}}$$

onde,

ΔT_{eb} : variação da temperatura de ebulição

K_{eb} : constante ebulioscópica

W : molalidade

i : fator de Van't Hoff; igual a 1 para não eletrólitos

$$\Delta T_{\text{eb}} = 0,51 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{15,7 \text{ g}}{157 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1$$

A massa da água não foi fornecida, por isso a questão foi anulada.

Questão 4. A respeito de reações químicas descritas pela equação de Arrhenius, são feitas as seguintes proposições:

I. Para reações bimoleculares, o fator pre-exponencial na equação de Arrhenius é proporcional à frequência de colisões, efetivas ou não, entre as moléculas dos reagentes.

II. O fator exponencial na equação de Arrhenius é proporcional ao número de moléculas cuja energia cinética relativa é maior ou igual à energia de ativação da reação.

III. Multiplicando-se o negativo da constante dos gases ($-R$) pelo coeficiente angular da reta $\ln k$ versus $1/T$ obtém-se o valor da energia de ativação da reação.

IV. O fator pré-exponencial da equação de Arrhenius é determinado pela intersecção da reta $\ln k$ versus $1/T$ com o eixo das abscissas.

Das proposições acima, está(ão) ERRADA(S)

A () apenas I.

B () apenas I e II.

C () apenas I e IV.

D () apenas II e III.

E () apenas IV.

Resolução: Alternativa E

I. Correta. Para reações bimoleculares (dois mols de reagente), o fator pré-exponencial A na equação de Arrhenius é proporcional à frequência de colisões, efetivas ou não, entre as moléculas dos reagentes.

$$k = A \times e^{-\frac{E_{\text{ativação}}}{R \times T}}$$

II. Correta. O fator exponencial na equação de Arrhenius $\left(e^{-\frac{E_{\text{ativação}}}{R \times T}} \right)$ é proporcional ao número de moléculas cuja energia cinética relativa é maior ou igual à energia de ativação da reação ($E_{\text{ativação}}$).

III. Correta. Multiplicando-se o negativo da constante dos gases ($-R$) pelo coeficiente angular da reta $\ln k$ versus $1/T$ obtém-se o valor da energia de ativação da reação.

Aplicando \ln na equação de Arrhenius, vem:

$$k = A \times e^{-\frac{E_{\text{ativação}}}{R \times T}}$$

$$\ln k = \ln \left(A \times e^{-\frac{E_{\text{ativação}}}{R \times T}} \right) \Rightarrow \ln k = \ln A + \ln e^{-\frac{E_{\text{ativação}}}{R \times T}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{\text{ativação}}}{R \times T}$$

$$\underbrace{\ln k}_y = \underbrace{\ln A}_b - \underbrace{\frac{E_{\text{ativação}}}{R}}_a \times \underbrace{\frac{1}{T}}_x \Rightarrow y = ax + b$$

a : coeficiente angular da reta

$$-\frac{E_{\text{ativação}}}{R} \times (-R) = E_{\text{ativação}}$$

IV. Errada. O fator pré-exponencial da equação de Arrhenius não é determinado pela intersecção da reta $\ln k$ versus $1/T$ com o eixo das abscissas, ou seja, quando $\frac{1}{T}$ tende a zero determina-se o valor de $\ln A$.

$$k = A \times e^{-\frac{E_{\text{ativação}}}{R \times T}}$$

$$A = k \times e^{\frac{E_{\text{ativação}}}{R \times T}}$$

$$\ln A = \ln k + \ln e^{\frac{E_{\text{ativação}}}{R \times T}}$$

$$\ln A = \ln k + \frac{E_{\text{ativação}}}{R \times T}$$

$$\ln A = \ln k + \frac{E_{\text{ativação}}}{R} \times \frac{1}{T}$$

$$\frac{1}{T} \rightarrow 0$$

$$\ln A = \ln k + \frac{E_{\text{ativação}}}{R} \times 0$$

$$\ln A = \ln k$$

Questão 5. Considere os seguintes compostos químicos que se encontram no estado líquido à temperatura de 298 K e pressão ambiente de 1 bar:

I. 2-metil-pentano

II. 3-metil-pentano

III. 2,2-dimetil-butano

IV. 2,3-dimetil-butano

V. Hexano

Nestas condições, assinale a opção que apresenta a ordem decrescente da magnitude da pressão de vapor dos respectivos compostos.

A () I > II > III > IV > V

B () II > I > V > III > IV

C () III > IV > I > II > V

D () IV > III > I > II > V

E () V > II > I > IV > III

Resolução: Alternativa C

Quanto mais intensas as forças intermoleculares, menor será a pressão de vapor.

A presença de ramificações diminui a interação entre moléculas iguais, ou seja, quanto maior a quantidade de carbonos terciários e/ou quaternários, menor a atração intermolecular e maior a pressão de vapor.

Então,

I. 2-metil-pentano: apresenta um carbono terciário.

II. 3-metil-pentano: apresenta um carbono terciário.

III. 2,2-dimetil-butano: apresenta um carbono quaternário (menor força intermolecular).

IV. 2,3-dimetil-butano: apresenta dois carbonos terciários.

V. Hexano: não apresenta carbono terciário e/ou quaternário (maior força intermolecular).

Conclusão:

Forças intermoleculares: V > (I ou II) > IV > III; V > II > I > IV > III.

Pressões de vapor: III > IV > I > II > V.

Questão 6. Assinale a opção que apresenta a afirmação ERRADA.

A () O número de massa, A, de um isótopo é um número inteiro positivo adimensional que corresponde à soma do número de prótons e de nêutrons no núcleo daquele isótopo.

B () Massa atômica refere-se à massa de um único átomo, e é invariante para átomos de um mesmo isótopo.

Quando medida em unidades padrão de massa atômica, ela nunca é um número inteiro exceto para o átomo de ^{12}C .

C () A soma do número de prótons e nêutrons em qualquer amostra de matéria cuja massa é exatamente 1 g vale exatamente 1 mol.

D () A massa molar de um dado elemento químico pode variar em diferentes pontos do sistema solar.

E () Multiplicando-se a unidade padrão de massa atômica pela constante de Avogadro, obtém-se exatamente $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Resolução: Alternativa C

A) Correta. O número de massa, A, de um isótopo é um número inteiro positivo adimensional que corresponde à soma do número de prótons e de nêutrons no núcleo daquele isótopo, ou seja, ao número de núcleons ($A = Z + N$).

B) Correta. Massa atômica refere-se à massa de um único átomo, e é invariante para átomos de um mesmo isótopo. Quando medida em unidades padrão de massa atômica, ela nunca é um número inteiro exceto para o átomo de ^{12}C que é tomado como padrão. A massa atômica média ponderada é aquela fornecida nas tabelas periódicas.

C) Errada. A soma do número de prótons e nêutrons em qualquer amostra de matéria cuja massa é exatamente 1 g não vale exatamente 1 mol, pois a massa de um próton ou de um nêutron não equivale exatamente a 1,00 u. A massa de um nêutron é maior do que a de um próton.

Próton	$1,67262 \times 10^{-27} \text{ kg}$	1,00728 u
Nêutron	$1,67493 \times 10^{-27} \text{ kg}$	1,00866 u

D) Correta. A massa atômica média ponderada que é utilizada no cálculo da massa molar de um dado elemento químico pode variar em diferentes pontos do sistema solar devido às porcentagens dos isótopos.

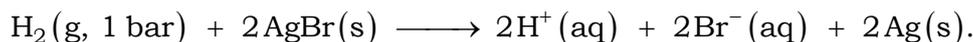
E) Correta. Multiplicando-se a unidade padrão de massa atômica pela constante de Avogadro (N_A), obtém-se exatamente $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$N_A \times 1 \text{ u} = 1 \text{ g} \Rightarrow 1 \text{ mol} \times 1 \text{ u} = 1 \text{ g}$$

$$1 \text{ u} = \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ mol}}$$

$$1 \text{ u} = 1 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$$

Questão 7. Considere a reação descrita pela seguinte equação química:



Se X o potencial padrão (E°) da reação, o pH da solução a 25°C quando o potencial da reação (E) for Y será dado por

- A () $(X - Y)/0,059$.
 B () $(Y - X)/0,059$.
 C () $(X - Y)/0,118$.
 D () $(Y - X)/0,118$.
 E () $2(X - Y)/0,059$.

Resolução: Alternativa D

De acordo com a equação de Nernst:

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

Na qual:

E = potencial de redução (25°C ; solução de qualquer concentração molar).

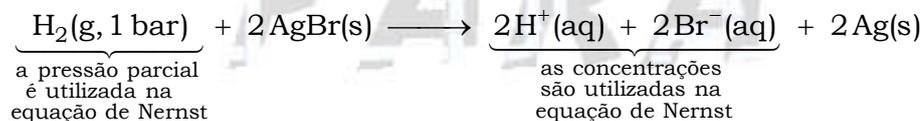
E° = potencial de redução (25°C ; solução de concentração 1 molar ou 1 mol/L).

0,059 = valor constante a 25°C , se a temperatura mudar este valor sofrerá alteração.

n = número de mols de elétrons transferidos durante o processo eletroquímico.

Q = quociente entre concentrações que sofrem alteração durante o funcionamento da pilha.

Então,



$n = 2$ mols de e^-

$$Q = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{Br}^-]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm (1 bar)}$

$$Q = [\text{H}^+]^2[\text{Br}^-]^2$$

$$[\text{H}^+]^2 = [\text{Br}^-]^2$$

$$Q = [\text{H}^+]^2 \times [[\text{H}^+]^2] = [\text{H}^+]^4$$

$E = Y$

$E^\circ = X$

$$Y = X - \frac{0,059}{2} \times \log[\text{H}^+]^4 \Rightarrow Y = X - \frac{0,059}{2} \times 4 \log[\text{H}^+]$$

$$Y = X + 0,059 \times 2(-\log[\text{H}^+])$$

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

$$Y = X + 0,059 \times 2\text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{Y - X}{0,059 \times 2}$$

$$\text{pH} = \frac{Y - X}{0,118}$$

Questão 8. Uma amostra de 4,4 g de um gás ocupa um volume de 3,1 L a 10 °C e 566 mmHg. Assinale a alternativa que apresenta a razão entre as massas específicas deste gás e a do hidrogênio gasoso nas mesmas condições de pressão e temperatura.

- A () 2,2
 B () 4,4
 C () 10
 D () 22
 E () 44

Resolução: Alternativa D

A partir dos valores fornecidos podemos calcular a massa molar (M) do gás.

$$R = 62,4 \text{ mmHg.L.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$m = 4,4 \text{ g}$$

$$V = 3,1 \text{ L}$$

$$T = 10 \text{ }^{\circ}\text{C} + 273 = 283 \text{ K}$$

$$P = 566 \text{ mmHg}$$

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

$$566 \text{ mmHg} \times 3,1 \text{ L} = \frac{4,4 \text{ g}}{M} \times 62,4 \text{ mmHg.L.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 283 \text{ K}$$

$$M = 44,28387 \text{ g.mol}^{-1}$$

A razão entre as densidades (neste caso massas específicas) dos gases é igual à razão entre as massas molares, então:

$$M_{\text{gás}} = 44,28387 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{\text{H}_2} = 2,02 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\frac{d_{\text{gás}}}{d_{\text{H}_2}} = \frac{M_{\text{gás}}}{M_{\text{H}_2}}$$

$$\frac{d_{\text{gás}}}{d_{\text{H}_2}} = \frac{44,28387 \text{ g.mol}^{-1}}{2,02 \text{ g.mol}^{-1}} = 21,922707$$

$$\frac{d_{\text{gás}}}{d_{\text{H}_2}} \approx 22$$

Questão 9. No estado padrão, e de 0,240 V o potencial da pilha cuja reação pode ser descrita pela seguinte equação química: $2\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_2$.

Assinale a alternativa que apresenta o valor da energia livre padrão da reação, em kJ.mol^{-1} .

- A () -11,6
 B () -23,2
 C () -34,8
 D () -46,3
 E () -69,5

Resolução: Alternativa D

A energia livre padrão de Gibbs (ΔG) é dada por: $\Delta G = -n \times F \times \Delta E$.

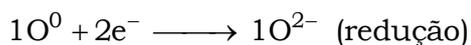
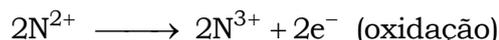
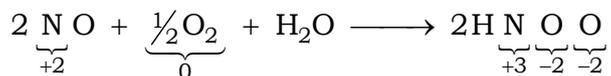
Onde,

n = número de elétrons transferidos

F = constante de Faraday

ΔE = potencial padrão da pilha

Então,



$n = 2$ mols de e^-

$$F = 96.500 \text{ C} = 96.500 \frac{\text{J}}{\text{V}}$$

$$\Delta E = 0,240 \text{ V}$$

$$\Delta G = -n \times F \times \Delta E$$

$$\Delta G = -2 \times 96.500 \frac{\text{J}}{\text{V}} \times 0,240 \text{ V}$$

$$\Delta G = -46.320 \text{ J} = -46,32 \text{ kJ}$$

Questão 10. Quantidades iguais de $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{I}_2(\text{g})$ foram colocadas em um frasco, com todo o sistema à temperatura T , resultando na pressão total de 1 bar. Verificou-se que houve a produção de $\text{HI}(\text{g})$, cuja pressão parcial foi de 22,8 kPa. Assinale a alternativa que apresenta o valor **CORRETO** da constante de equilíbrio desta reação.

A () 0,295

B () 0,350

C () 0,490

D () 0,590

E () 0,700

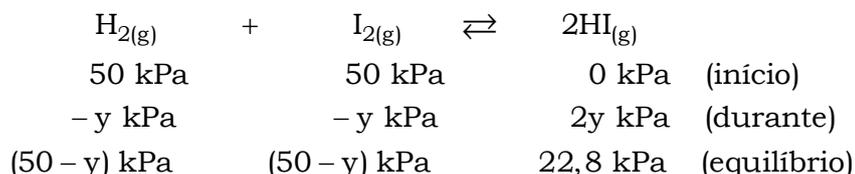
Resolução: Alternativa B

$$P_{\text{total}} = 1 \text{ bar}$$

$$p_{\text{H}_2} + p_{\text{I}_2} = 1 \text{ bar}$$

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} \Rightarrow p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

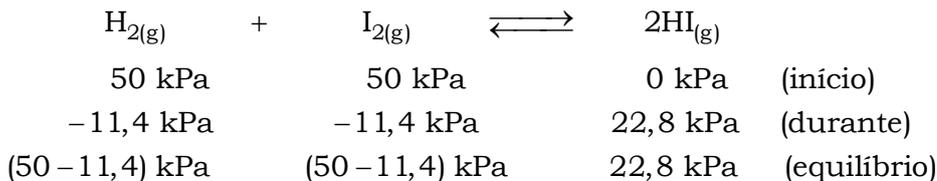
$$p_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ bar} \Rightarrow p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} = 0,5 \times 10^5 \text{ Pa} = 0,5 \times 10^2 \text{ kPa} = 50 \text{ kPa}$$



$$0 + 2y = 22,8$$

$$y = 11,4 \text{ kPa}$$

Revertendo os valores a partir de 22,8 kPa (equilíbrio), teremos :



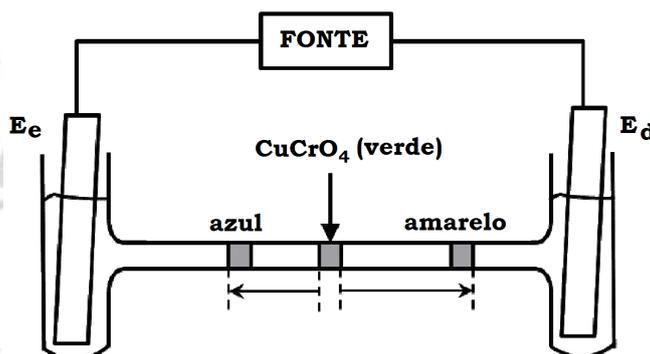
$$K_P = \frac{(p_{HI})^2}{(p_{H_2})^1 \times (p_{I_2})^1}$$

$$K_P = \frac{(22,8 \text{ kPa})^2}{(38,6 \text{ kPa})^1 \times (38,6 \text{ kPa})^1} = 0,348952$$

$$K_P = 0,348952 \approx 0,35$$

Questão 11. Considere uma célula eletrolítica na forma de um tubo em H, preenchido com solução aquosa de $NaNO_3$ e tendo eletrodos inertes mergulhados em cada ramo vertical do tubo e conectados a uma fonte externa. Num determinado instante, injeta-se uma solução aquosa de $CuCrO_4$ verde na parte central do ramo horizontal do tubo.

Após algum tempo de eletrólise, observa-se uma mancha azul e uma amarela, separadas (em escala) de acordo com o esquema da figura.



Com base nas informações do enunciado e da figura, assinale a opção **ERRADA**.

- A () O eletrodo E_e corresponde ao anodo.
- B () Há liberação de gás no E_d .
- C () Há liberação de H_2 no E_e .
- D () O íon cromato tem velocidade de migração maior que o íon cobre.
- E () O pH da solução em torno do E_d diminui.

Resolução: Alternativa A

Análise das opções:

A (Errada) O eletrodo E_e corresponde ao cátodo.

A mancha azul é gerada pelo cátion cobre (Cu^{2+}) que migra para E_e .

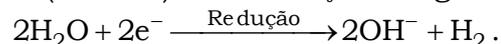
Isto significa que E_e é o polo negativo (a polarização é gerada pela fonte) da célula, ou seja, região onde ocorre a redução e consequentemente o cátodo.

B (Correta) Há liberação de gás oxigênio no eletrodo E_d : $H_2O \xrightarrow{\text{Oxidação}} 2e^- + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2$.

Outra abordagem: o ânion OH^- migra para o polo positivo (E_d): $2OH^- \rightarrow 2e^- + H_2O + \frac{1}{2}O_2$.

Ocorre liberação de gás oxigênio.

C (Correta) Há liberação de gás H_2 no E_e , além da formação predominante de cobre metálico:

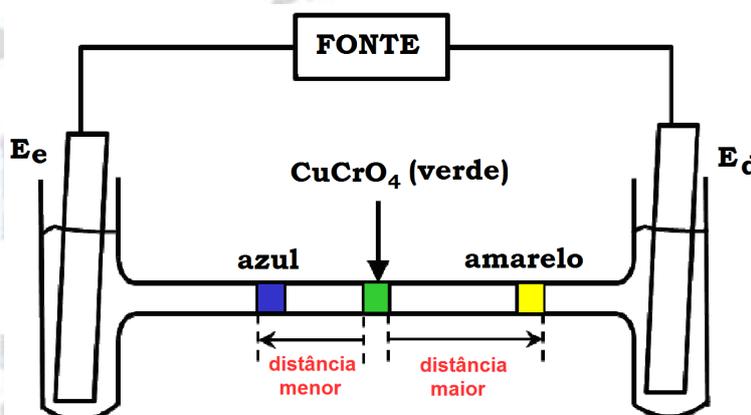


Outra abordagem: o cátion H^+ migra para o polo negativo (E_e): $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.

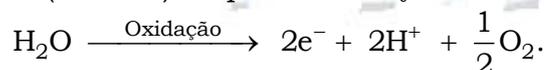
Ocorre liberação de gás hidrogênio.

D (Correta) O íon cromato tem velocidade de migração maior que o íon cobre.

De acordo com a figura fornecida, a distância percorrida pelo íon cromato (CrO_4^{2-}) é maior do que a distância percorrida pelo cátion cobre (Cu^{2+}) num mesmo intervalo de tempo, conclui-se que a velocidade de migração do íon cromato é maior do que a velocidade de migração do cátion cobre.



E (Correta) O pH da solução em torno do E_d diminui, pois ocorre a formação de cátions H^+ :

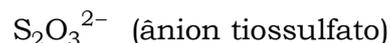


Questão 12. Considere que 20 g de tiossulfato de potássio com pureza de 95 % reagem com ácido clorídrico em excesso, formando 3,2 g de um sólido de coloração amarela. Assinale a alternativa que melhor representa o rendimento desta reação.

A () 100 % B () 95 % C () 80 % D () 70 % E () 65 %

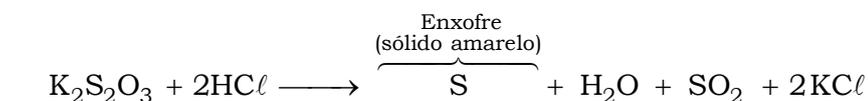
Resolução: Alternativa A

De acordo com os dados fornecidos no cabeçalho da prova, teremos:



$$S = 32,06$$

$$K_2S_2O_3 = 190,32$$



$$190,32 \text{ g} \text{ ————— } 32,06 \text{ g} \times r$$

$$0,95 \times 20 \text{ g} \text{ ————— } 3,2 \text{ g}$$

$$r = 0,999809567 = 99,9809567 \%$$

$$r \approx 100 \%$$

Questão 13. Considere as entalpias padrão de formação dos seguintes compostos:

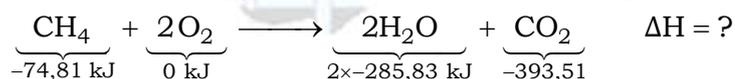
	CH ₄ (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)
$\Delta H_f^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-74,81	zero	-393,51	-285,83

Sabendo que a capacidade calorífica da água, à pressão constante, vale $75,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ e que sua entalpia de vaporização é igual a $40,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, assinale a alternativa que melhor corresponda ao número de mols de metano necessários para vaporizar 1 L de água pura, cuja temperatura inicial é de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ao nível do mar.

- A () 1,0
 B () 2,0
 C () 2,9
 D () 3,8
 E () 4,7

Resolução: Alternativa C

A combustão do metano fornecerá o calor para a vaporização da água.



$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H = [2 \times -285,83 + (-393,51)] - [-74,81 + 0]$$

$$\Delta H = -890,36 \text{ kJ}$$

$$\Delta T = T_{\text{final da água}} - T_{\text{inicial da água}}$$

$$T_{\text{final da água}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{inicial da água}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 100 - 25 = 75 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (a variação em } ^\circ\text{C é igual à variação em K)}$$

Q: energia utilizada no aquecimento da água

$$Q = \text{capacidade calorífica da água (p = constante)} \times \Delta T$$

$$\text{Capacidade calorífica da água (p = constante)} = 75,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$Q = 75,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times 75 \text{ }^\circ\text{C} = 5.692,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q = 5.692,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$18,02 \text{ g de água} \text{ ————— } 5.692,5 \text{ J}$$

$$1.000 \text{ g de água} \text{ ————— } E_1$$

$$E_1 = 315.899,0011 \text{ J} = 315,8990011 \text{ kJ}$$

A entalpia de vaporização da água é igual a $40,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Para 1 L de água, calcula-se a energia (E_2) utilizada na vaporização da água.

$$18,02 \text{ g de H}_2\text{O} \text{ ————— } 40,66 \text{ kJ}$$

$$1.000 \text{ g de H}_2\text{O} \text{ ————— } E_2$$

$$E_2 = 2.256,381798 \text{ kJ}$$

A energia total envolvida é igual à soma da energia utilizada no aquecimento da água com a energia utilizada na vaporização da água.

$$E_{\text{total}} = E_1 + E_2$$

$$E_{\text{total}} = 315,8990011 \text{ kJ} + 2.256,381798 \text{ kJ}$$

$$E_{\text{total}} = 2.572,280799 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ mol de CH}_4 \text{ ————— } 890,36 \text{ kJ liberados}$$

$$n_{\text{CH}_4} \text{ ————— } 2.572,280799 \text{ kJ}$$

$$n_{\text{CH}_4} = 2,889034547 \text{ mols}$$

$$n_{\text{CH}_4} \approx 2,9 \text{ mols}$$

Questão 14. Sabendo que a função trabalho do zinco metálico é $5,82 \times 10^{-19} \text{ J}$, assinale a energia cinética máxima, em joules, de um dos elétrons emitidos, quando luz de comprimento de onda igual a 140 nm atinge a superfície do zinco.

A () $14,2 \times 10^{-18}$

B () $8,4 \times 10^{-18}$

C () $14,2 \times 10^{-19}$

D () $8,4 \times 10^{-19}$

E () $14,2 \times 10^{-20}$

Resolução: Alternativa D

A emissão de elétrons por um material, geralmente metálico, exposto a radiação eletromagnética de frequência suficientemente alta (como a luz) é conhecida como efeito fotoelétrico.

Pelo método de Einstein:

Energia do fóton = Energia necessária para remover um elétron + Energia cinética do elétron emitido

Algebricamente:

$$h \times f = \phi + E_{\text{C}_{\text{máxima}}}$$

onde

- h é a constante de Planck,
- f é a frequência do fóton incidente,
- $\phi = h \times f_0$ é a função trabalho, ou energia mínima exigida para remover um elétron de sua ligação atômica,
- $E_{\text{C}_{\text{máxima}}} = \frac{1}{2} \times m \times v_m^2$ é a energia cinética máxima dos elétrons expelidos,
- f_0 é a frequência mínima para o efeito fotoelétrico ocorrer,
- m é a massa de repouso do elétron expelido, e
- v_m é a velocidade dos elétrons expelidos.

Então,

$$\text{Constante de Planck } (h) = 6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} = 6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \times \frac{\text{s}^2}{\text{s}^2}$$

$$\text{Constante de Planck } (h) = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$\phi = 5,82 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\lambda = 140 \text{ nm}$$

$$v = 3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$v_m = \lambda \times f$$

$$v_m = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$\lambda = 140 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$f = \frac{v_m}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m/s}}{140 \times 10^{-9} \text{ m}} = 0,021428571 \times 10^{17} \text{ s}^{-1} = 2,1428571 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$h \times f = \phi + E_{c_{\text{máxima}}}$$

$$6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2,1428571 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} = 5,82 \times 10^{-19} \text{ J} + E_{c_{\text{máxima}}}$$

$$E_{c_{\text{máxima}}} = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2,1428571 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} - 5,82 \times 10^{-19} \text{ J}$$

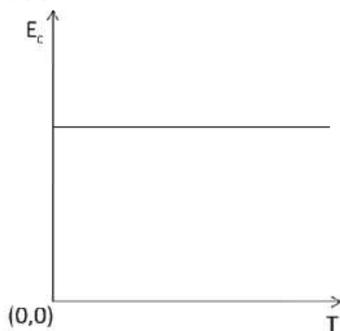
$$E_{c_{\text{máxima}}} = 14,19857114 \text{ J} \times 10^{-19} \text{ J} - 5,82 \times 10^{-19} \text{ J} = 8,37857114 \text{ J}$$

$$E_{c_{\text{máxima}}} = 8,37857114 \times 10^{-19} \text{ J}$$

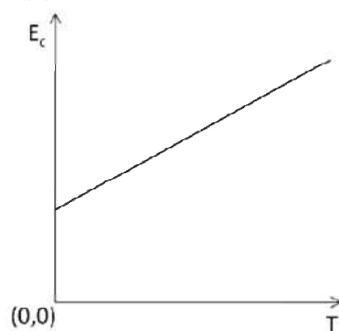
$$E_{c_{\text{máxima}}} \approx 8,4 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Questão 15. Considerando um gás monoatômico ideal, assinale a opção que contém o gráfico que melhor representa como a energia cinética média (E_c) das partículas que compõem este gás varia em função da temperatura absoluta (T) deste gás.

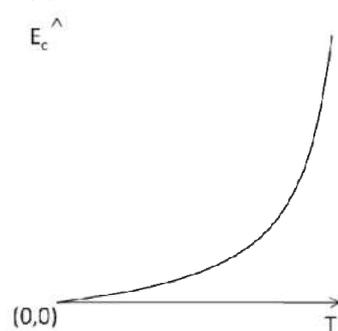
A ()



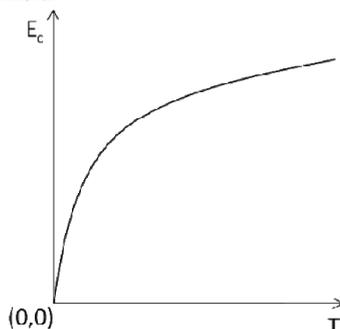
B ()



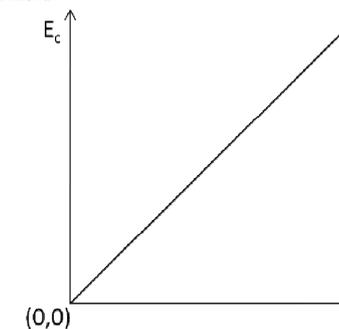
C ()



D ()



E ()



Resolução: Alternativa E

A energia cinética média de um gás ideal é dada por:

$$E_c = \frac{3}{2} \times n \times R \times T$$

onde,

n: número de mols do gás

R: constante universal dos gases ideais

T: temperatura na escala Kelvin

Supondo-se o número de mols constante, vem:

$$E_c = \frac{3}{2} \times n \times R \times T$$

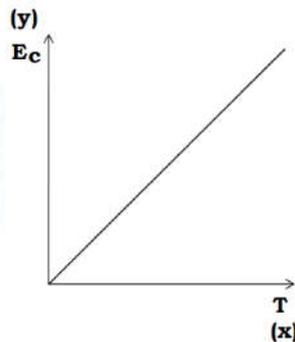
constante

$$E_c = a \times T$$

$$E_c : y$$

$$T : x$$

$y = ax$ (equação de uma reta que passa na origem do sistema)



Questão 16. Considere a expansão de um gás ideal inicialmente contido em um recipiente de 1 L sob pressão de 10 atm. O processo de expansão pode ser realizado de duas maneiras diferentes, ambas à temperatura constante:

- I. Expansão em uma etapa, contra a pressão externa constante de 1 atm, levando o volume final do recipiente a 10 L.
- II. Expansão em duas etapas: na primeira, o gás expande contra a pressão externa constante de 5 atm até atingir um volume de 2 L; na segunda etapa, o gás expande contra uma pressão constante de 1 atm atingindo o volume final de 10 L.

Com base nestas informações, assinale a proposição CORRETA.

- A () O trabalho realizado pelo gás é igual nos dois processos de expansão.
- B () O trabalho realizado no primeiro processo é metade do trabalho realizado no segundo processo.
- C () A variação da energia interna do gás é igual em ambos os processos.
- D () A variação da energia interna do gás no primeiro processo é metade da do segundo processo.
- E () O calor trocado pelo gás é igual em ambos os processos.

Resolução: Alternativa C

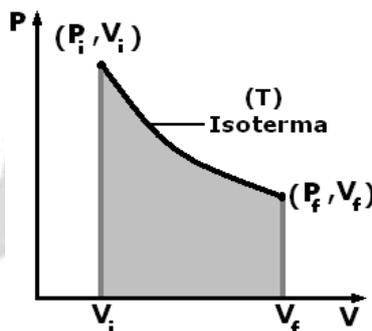
Observação teórica: a transformação isotérmica é aquela que ocorre à temperatura constante.

Conhecendo-se a curva, no plano PV, de um processo de expansão nós podemos calcular o trabalho realizado.

Se o gás for ideal e a temperatura constante podemos usar a equação de estado $PV = nRT$, portanto:

$$P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow PdV = \frac{nRT}{V}dV$$

Ou seja:



O trabalho (W) realizado pelo gás, quando ele sofre expansão isotérmica de V_i até V_f é dado por:

$$W = P \times \Delta V$$

ou

$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Na figura anterior o trabalho (W) é representado pela área hachurada.

A energia interna (U) depende da temperatura, como na transformação isotérmica a temperatura não se modifica o calor removido é igual ao trabalho realizado pelo gás.

$$Q = \underbrace{\Delta U}_{\text{zero}} + W \Rightarrow Q = W$$

ou

$$dQ = dW$$

Análise das proposições:

A (Incorreta) O trabalho realizado pelo gás é diferente nos dois processos de expansão.

I. Expansão em uma etapa, contra a pressão externa constante de 1 atm, levando o volume final do recipiente a 10 L. Temperatura constante.

$$W_I = P \times \Delta V$$

$$W_I = 1 \text{ atm} \times (10 \text{ L} - 1 \text{ L}) = 9 \text{ atm.L}$$

II. Expansão em duas etapas: na primeira, o gás expande contra a pressão externa constante de 5 atm até atingir um volume de 2 L; na segunda etapa, o gás expande contra uma pressão constante de 1 atm atingindo o volume final de 10 L.

$$W_{II} = P \times \Delta V + P' \times \Delta V'$$

$$W_{II} = 5 \text{ atm} \times (2 \text{ L} - 1 \text{ L}) + 1 \text{ atm} \times (10 \text{ L} - 2 \text{ L})$$

$$W_{II} = 13 \text{ atm.L}$$

B (Incorreta) O trabalho realizado no primeiro processo é igual a 9 atm.L e o trabalho realizado no segundo processo é igual a 13 atm.L.

C (Correta) A variação da energia interna do gás é igual em ambos os processos.

Como a variação da energia interna do gás é igual em ambos os processos e vale zero, pois a temperatura, em ambos os casos, é constante.

D (Incorreta) A variação da energia interna do gás nos dois casos é igual a zero, pois a temperatura é constante.

E (Incorreta) O calor trocado pelo gás é igual ao trabalho nos dois casos, portanto é diferente.

Questão 17. Considere a seguinte reação química e a respectiva lei de velocidade experimental:



Para esta reação, são propostos os mecanismos reacionais I, II e III com suas etapas elementares de reação:

I. $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ equilíbrio rápido

$\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ lenta

II. $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_3(\text{g})$ equilíbrio rápido

$\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_3(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ lenta

III. $\text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g})$ rápida

$\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_3(\text{g})$ equilíbrio rápido

$\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ equilíbrio rápido

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ lenta

Dos mecanismos propostos, são consistentes com a lei de velocidade observada experimentalmente

A () apenas I.

B () apenas I e II.

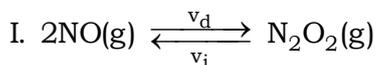
C () apenas II.

D () apenas II e III.

E () apenas III.

Resolução: Alternativa B

Deve-se verificar se existe uma relação entre a velocidade da etapa lenta de cada mecanismo com o respectivo equilíbrio que coincida com a equação da lei de velocidade experimental ($v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$).



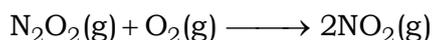
$$v_d = k_d[\text{NO}]^2$$

$$v_i = k_i[\text{N}_2\text{O}_2]$$

No equilíbrio $v_d = v_i$, então,

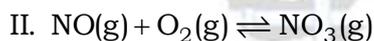
$$k_d[\text{NO}]^2 = k_i \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{\text{fator presente na equação da velocidade da etapa lenta (isolar e substituir)}}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_d}{k_i} [\text{NO}]^2$$



$$v_{\text{lenta}} = k_I[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

$$v_{\text{lenta}} = k_I \underbrace{\frac{k_d}{k_i}}_k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = \underbrace{k[\text{NO}]^2}_{\text{Lei de velocidade experimental}} [\text{O}_2]$$



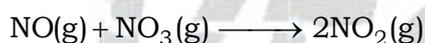
$$v_d = k_d[\text{NO}][\text{O}_2]$$

$$v_i = k_i[\text{NO}_3]$$

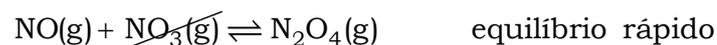
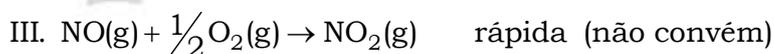
No equilíbrio $v_d = v_i$, então,

$$k_d[\text{NO}][\text{O}_2] = k_i \frac{[\text{NO}_3]}{\text{isolar e substituir}}$$

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_d}{k_i} [\text{NO}][\text{O}_2]$$



$$v_{\text{lenta}} = k_{II} \underbrace{\frac{k_d}{k_i}}_k [\text{NO}][\text{O}_2][\text{NO}] = \underbrace{k[\text{NO}]^2}_{\text{Lei de velocidade experimental}} [\text{O}_2]$$



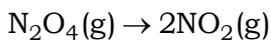
$$v_d = k_d[\text{NO}_2][\text{O}_2]^{1/2}[\text{NO}]$$

$$v_i = k_i[\text{N}_2\text{O}_4]$$

No equilíbrio $v_d = v_i$, então,

$$k_d[\text{NO}_2][\text{O}_2]^{1/2}[\text{NO}] = k_i \underbrace{[\text{N}_2\text{O}_4]}_{\substack{\text{isolar e} \\ \text{substituir}}}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{k_d}{k_i}[\text{NO}_2][\text{O}_2]^{1/2}[\text{NO}]$$



$$v_{\text{lenta}} = k_{\text{III}}[\text{N}_2\text{O}_4] = k_{\text{III}} \underbrace{\frac{k_d}{k_i}}_k [\text{NO}_2][\text{O}_2]^{1/2}[\text{NO}] = \underbrace{k[\text{NO}_2][\text{O}_2]^{1/2}[\text{NO}]}_{\substack{\text{Diferente da Lei de velocidade} \\ \text{experimental}}}$$

Conclusão: dos mecanismos propostos, são consistentes com a lei de velocidade observada experimentalmente apenas I e II.

Questão 18. Uma reação hipotética de decomposição de uma substância gasosa catalisada em superfície metálica tem lei de velocidade de ordem zero, com uma constante de velocidade (k) igual a $10^{-3} \text{ atm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Sabendo que a pressão inicial do reagente é igual a 0,6 atm, assinale a opção que apresenta o tempo necessário, em segundos, para que um terço do reagente se decomponha.

A () 0,00001

B () 200

C () 400

D () 600

E () 693

Resolução: Alternativa B

A lei de velocidade tem ordem zero e a constante de velocidade (k) é igual a $10^{-3} \text{ atm}\cdot\text{s}^{-1}$. Então:

$$v = k[\text{Reagente}]^0$$

$$p_{\text{reagente}} \times V = n \times RT \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{p_{\text{reagente}}}{RT}$$

$$\frac{n}{V} = [\text{Reagente}]$$

$$[\text{Reagente}] = \frac{p_{\text{reagente}}}{RT} = \frac{1}{RT} \times p_{\text{reagente}}$$

$$v = k \left(\frac{1}{RT} \times p_{\text{reagente}} \right)^0$$

$$v = k$$

$$v = 10^{-3} \text{ atm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Um terço do reagente se decompõe:

$$p_{\text{reagente}} (\text{inicial}) = 0,6 \text{ atm}$$

$$\underbrace{\frac{1}{3} \times 0,6 \text{ atm}}_{0,2} \text{ decompõe}$$

$$10^{-3} \text{ atm} \text{ ————— } 1 \text{ s}$$

$$0,2 \text{ atm} \text{ ————— } t$$

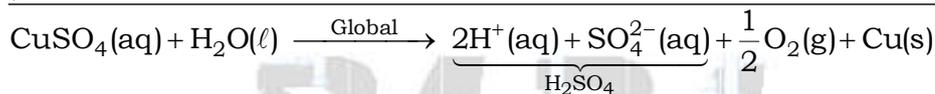
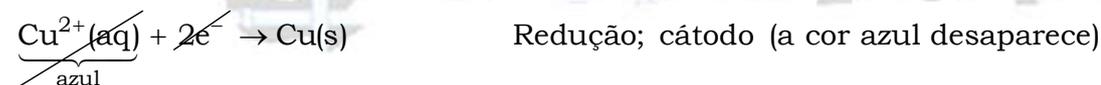
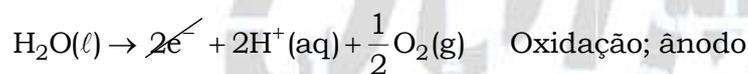
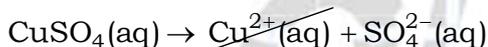
$$t = 200 \text{ s}$$

Questão 19. Duas placas de platina são conectadas a um potenciostato e imersas em um béquer contendo uma solução aquosa de sulfato de cobre. Entre estas duas placas ocorre a passagem de corrente elétrica. Após certo tempo foi verificado que a cor azul, inicialmente presente na solução, desapareceu e que houve a liberação de um gás em uma das placas de platina. A solução, agora totalmente incolor, contém

- A () hidróxido de cobre.
- B () sulfato de platina.
- C () hidróxido de platina.
- D () ácido sulfúrico.
- E () apenas água.

Resolução: Alternativa D

Duas placas de platina são conectadas a um potenciostato e imersas em um béquer contendo uma solução aquosa de sulfato de cobre, então fazendo a eletrólise, vem:



A solução, agora totalmente incolor, contém H_2SO_4 .

Questão 20. A energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio é $-13,6$ eV. Considerando todas as espécies químicas no estado gasoso e em seu estado eletrônico fundamental, é CORRETO afirmar que o valor absoluto

- A () da energia do orbital 1s do átomo de Hélio é menor que $13,6$ eV.
- B () da energia da molécula de H_2 , no seu estado de mínima energia, é menor do que o valor absoluto da soma das energias de dois átomos de hidrogênio infinitamente separados.
- C () da afinidade eletrônica do átomo de hidrogênio é igual a $13,6$ eV.
- D () da soma das energias de dois átomos de deutério, infinitamente separados, é maior do que o valor absoluto da soma das energias de dois átomos de hidrogênio infinitamente separados.
- E () da energia do íon He^+ é igual ao valor absoluto da soma das energias de dois átomos de hidrogênio infinitamente separados.

Resolução: Anulada

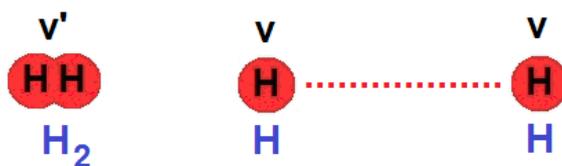
A questão “confunde” teorias da mecânica clássica com a teoria do orbital molecular sem deixar claro o tipo de energia associada ao hidrogênio, deutério ou íon He^+ , por isso foi anulada.

A energia de qualquer orbital é dada por uma integral conhecida como integral de Coulomb:

$$E_i = \int \text{H}\psi_i^2 \, dv$$

onde $\psi_i^2 dv$ representa a probabilidade de o elétron se encontrar no volume elementar dV .

O volume elementar (dV) do átomo separado é maior do que o do átomo ligado, pois diminuem as forças atrativas. Conclui-se que a soma do valor absoluto da energia de dois átomos de hidrogênio infinitamente separados é maior do que o valor absoluto da energia da molécula H₂.



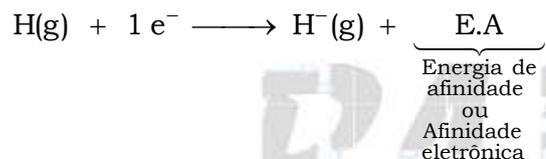
$$v' < (v + v)$$
$$E_{H_2} < E_H + E_H$$

O conhecimento aqui cobrado está além da programação.

A partir da teoria do orbital molecular (TOM) conclui-se que o valor absoluto da energia da molécula de H₂, no seu estado de mínima energia, é menor do que o valor absoluto da soma das energias de dois átomos de hidrogênio infinitamente separados.

A quantidade de energia liberada quando um átomo isolado, no estado gasoso e no estado fundamental recebe um elétron é denominada energia de afinidade, afinidade eletrônica ou eletroafinidade.

Como já existe um elétron no orbital do hidrogênio, o valor da energia liberada é afetado pela repulsão elétron-elétron.



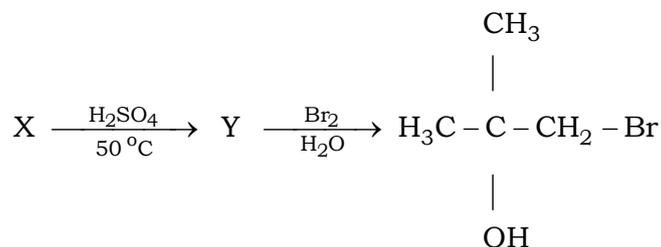
O valor absoluto da afinidade eletrônica do átomo de hidrogênio é igual a 0,7277 eV (Valor de H. Hotop e W. C. Lineberger, Binding energies in atomic negative ions, II, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14, 731-750, 1985).

O valor absoluto da soma das energias de dois átomos de deutério, infinitamente separados, é praticamente igual ao valor absoluto da soma das energias de dois átomos de hidrogênio infinitamente separados, pois a energia orbital é praticamente a mesma.

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

AS QUESTÕES NUMÉRICAS DEVEM SER DESENVOLVIDAS SEQUENCIALMENTE ATÉ O FINAL.

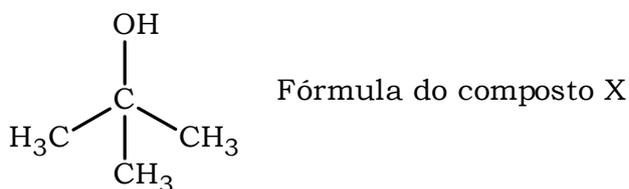
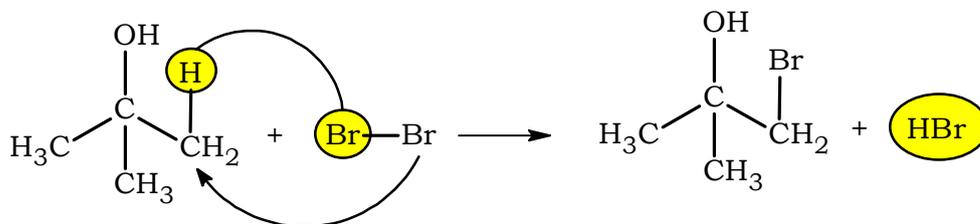
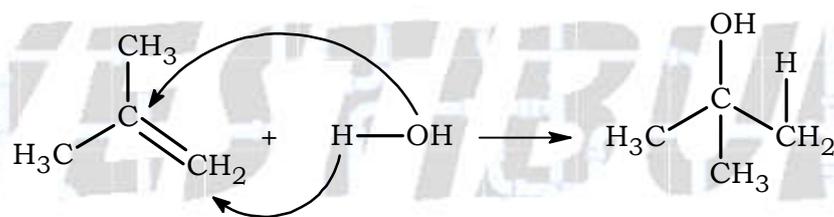
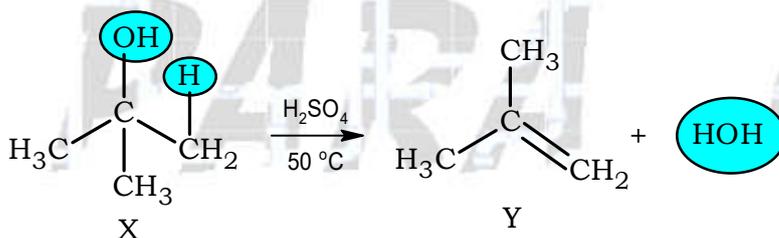
Questão 21. Considere a rota de síntese do 1-bromo-2-metil-2-propanol mostrada abaixo:



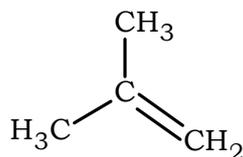
- a) Escreva a fórmula estrutural do composto orgânico X.
- b) Escreva a fórmula estrutural do composto orgânico Y.
- c) Escreva a fórmula estrutural do composto orgânico que seria formado se, ao invés de água, o solvente utilizado na ultima reação química fosse o metanol.

Resolução:

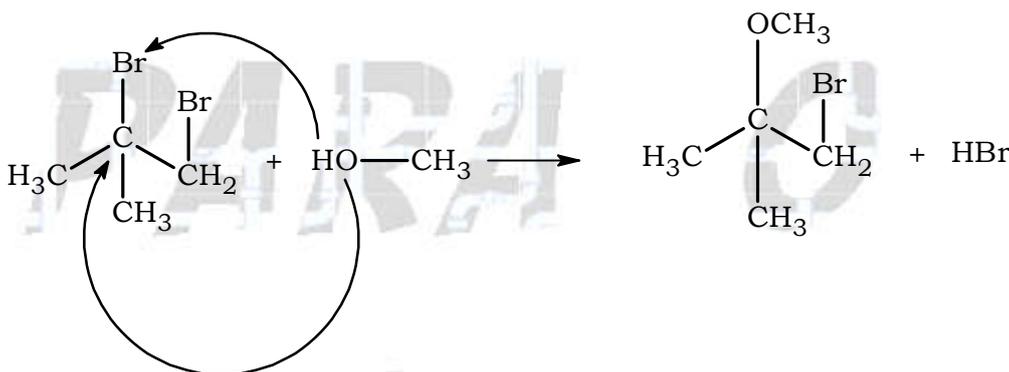
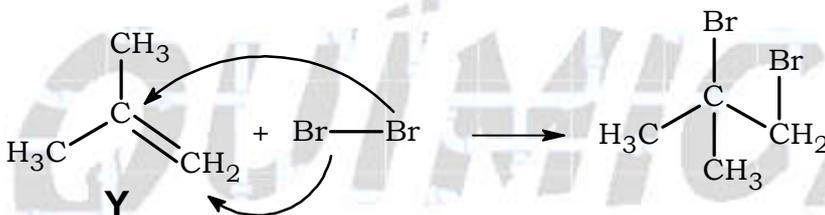
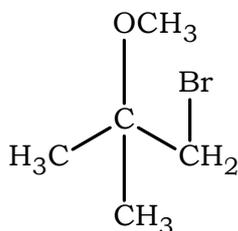
a) Rota de síntese do 1-bromo-2-metil-2-propanol:



b) Fórmula do composto Y:



c) Fórmula estrutural do composto orgânico que seria formado se, ao invés de água, o solvente utilizado na última reação química fosse o metanol:



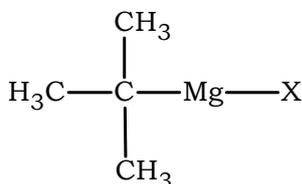
Questão 22. Reações de Grignard são geralmente realizadas utilizando éter dietílico anidro como solvente.

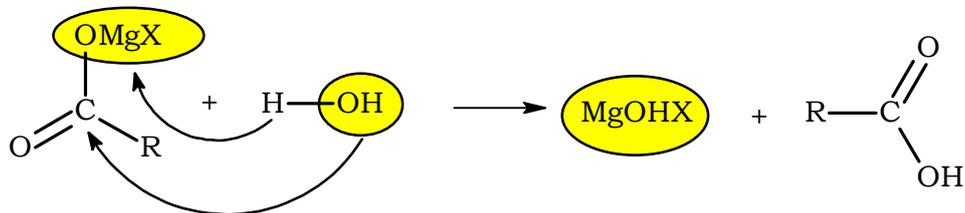
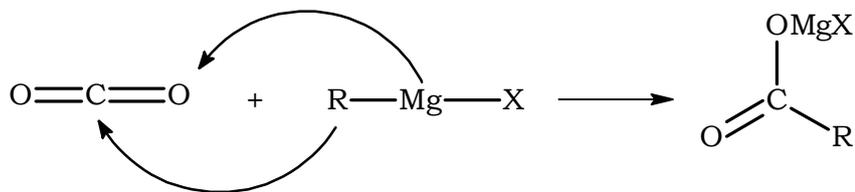
a) Escreva a fórmula estrutural do reagente de Grignard cuja reação com gás carbônico e posterior hidrólise produz ácido di-metil-propanoico.

b) Por que o solvente utilizado em reações de Grignard deve ser anidro? Escreva uma equação química para justificar sua resposta.

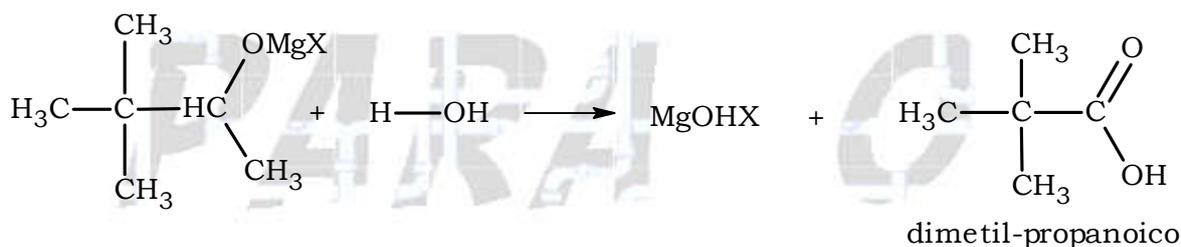
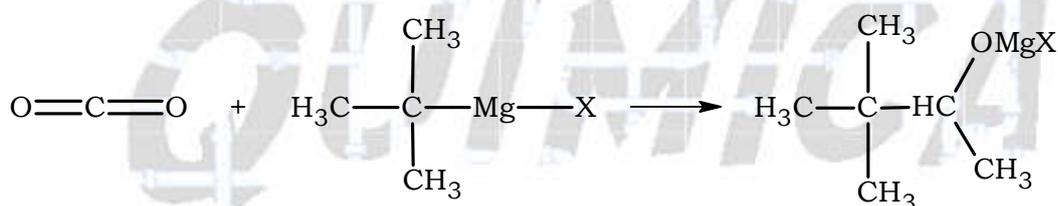
Resolução:

a) Fórmula estrutural do reagente de Grignard cuja reação com gás carbônico e posterior hidrólise produz ácido di-metil-propanoico:

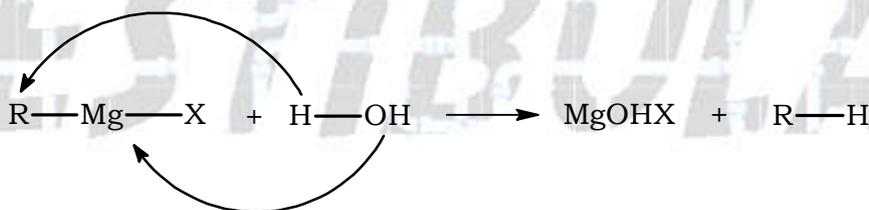




Para a formação do ácido di-metil-propanoico, tem-se:



b) O solvente utilizado nas reações de Grignard deve ser anidro para evitar-se a reação do composto de Grignard com a água:

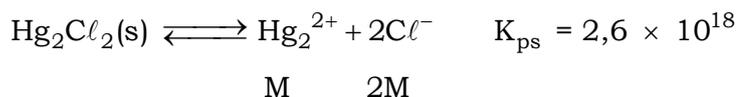


Questão 23. Sabendo que o produto de solubilidade do calomelano (cloreto de mercúrio I) é $K_{ps} = 2,6 \times 10^{-18}$ e que seu logaritmo natural é $\ln(K_{ps}) = -40,5$, determine:

- a concentração, em mol.L^{-1} , de Hg_2^{2+} e de Cl^- numa solução aquosa saturada de calomelano.
- o potencial padrão de um eletrodo de calomelano.

Resolução:

a) Tem-se o seguinte equilíbrio:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Hg}_2^{2+}] \times [\text{Cl}^-]^2$$

$$K_{\text{ps}} = \text{M} \times (2\text{M})^2 \Rightarrow K_{\text{ps}} = 4\text{M}^3$$

$$4\text{M}^3 = 2,6 \times 10^{-18}$$

$$\text{M}^3 = \frac{2,6}{4} \times 10^{-18}$$

$$\text{M}^3 = 0,65 \times 10^{-18}$$

$$\text{M} = \sqrt[3]{0,65 \times 10^{-18}} = \sqrt[3]{0,65} \times \sqrt[3]{10^{-18}}$$

$$\text{M} = \sqrt[3]{0,65} \times 10^{-6}$$

$$\sqrt[3]{0,65} = 0,866239105 \approx 0,866$$

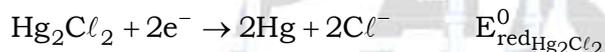
$$\text{M} = 0,866 \times 10^{-6} = 8,66 \times 10^{-7}$$

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = 8,66 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

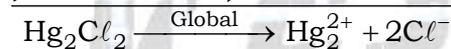
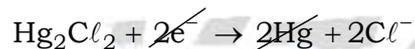
$$[\text{Cl}^-] = 2 \times 8,66 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = 17,32 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,732 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

b) Equacionando-se:



Invertendo a segunda equação, vem :



$$\Delta E^0 = E_{\text{reduçãoHg}_2\text{Cl}_2}^0 + E_{\text{oxidaçãoHg}_2^{2+}}^0$$

Utilizando-se a equação de Nernst, pode-se calcular o valor de ΔE .

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

$$\ln Q = 2,303 \log Q$$

$$\log Q = \frac{\ln Q}{2,303}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \times \frac{\ln Q}{2,303}$$

$$\Delta E = 0,0 \text{ V (equilíbrio)}$$

$$n = 2 \text{ mols de elétrons}$$

$$Q = K_{ps}$$

$$\ln K_{ps} = -40,5$$

$$0,0 = \Delta E^0 - \frac{0,059}{2} \times \frac{-40,5}{2,303}$$

$$\Delta E^0 = -0,518779852 \text{ V} \approx -0,519 \text{ V}$$

$$\Delta E^0 = -0,519 \text{ V}$$

$$\Delta E^0 = E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 + E_{\text{oxidação}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0$$

$$E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0 = +0,788 \text{ V (valor não fornecido na prova)}$$

$$E_{\text{oxidação}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0 = -0,788 \text{ V}$$

$$-0,519 \text{ V} = E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 + (-0,788) \text{ V}$$

$$E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 = +0,269 \text{ V} \approx 0,27 \text{ V}$$

Como o valor de $E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0$ não foi fornecido, tem-se:

$$\Delta E^0 = -0,519 \text{ V}$$

$$\Delta E^0 = E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 + E_{\text{oxidação}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0$$

$$-0,519 \text{ V} = E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 + E_{\text{oxidação}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0$$

$$E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 = -0,519 \text{ V} - E_{\text{oxidação}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0$$

ou

$$E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 = -0,519 \text{ V} + E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0$$

Questão 24. Dadas as informações:

I. O poder calorífico de um combustível representa a quantidade de calor gerada na combustão por unidade de massa.

II. O poder calorífico do $\text{H}_2(\text{g})$ é aproximadamente 3 vezes o da gasolina.

III. O calor latente de ebulição do $\text{H}_2(\ell)$ é desprezível frente ao poder calorífico do $\text{H}_2(\text{g})$.

IV. A massa específica do $\text{H}_2(\ell)$ é de $0,071 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e a da gasolina é de $0,740 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Com base nestas informações, determine o valor numérico:

a) da massa de 45 L de gasolina.

b) do volume de $\text{H}_2(\ell)$ que, ao sofrer combustão, fornece a mesma quantidade de calor liberada na combustão de 45 L de gasolina.

c) do volume que o H_2 ocuparia se estivesse na forma de gás, a pressão de 1 bar e a 25°C .

Resolução:

a) $m_{\text{gasolina}} = ?$

$$d_{\text{gasolina}} = 0,740 \text{ g.cm}^{-3} = 740 \text{ g/L}$$

$$1 \text{ L de gasolina} \text{ ————— } 740 \text{ g}$$

$$45 \text{ L de gasolina} \text{ ————— } m_{\text{gasolina}}$$

$$m_{\text{gasolina}} = 33.300 \text{ g} = 33,3 \text{ kg}$$

b) $V_{\text{H}_2(\ell)} = ?$

$$d_{\text{H}_2(\ell)} = 0,071 \text{ g.cm}^{-3} = 71 \text{ g/L}$$

$$d_{\text{H}_2(\ell)} = \frac{m_{\text{H}_2(\ell)}}{V_{\text{H}_2(\ell)}}$$

$$V_{\text{H}_2(\ell)} = \frac{m_{\text{H}_2(\ell)}}{71} \Rightarrow m_{\text{H}_2(\ell)} = (71V_{\text{H}_2(\ell)}) \text{ g}$$

PC : poder calorífico

$$\text{PC} = \frac{\text{Energia}}{\text{massa}} = \frac{E}{m}$$

$$\text{PC}_{\text{H}_2} = 3 \times \text{PC}_{\text{gasolina}}$$

$$\frac{E_{\text{H}_2}}{m_{\text{H}_2}} = 3 \times \frac{E_{\text{gasolina}}}{m_{\text{gasolina}}}$$

$$\frac{E_{\text{H}_2}}{71V_{\text{H}_2(\ell)}} = 3 \times \frac{E_{\text{gasolina}}}{33.300}$$

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{gasolina}} = E \text{ (mesma quantidade de energia liberada)}$$

$$\frac{E}{71V_{\text{H}_2(\ell)}} = 3 \times \frac{E}{33.300}$$

$$V_{\text{H}_2(\ell)} = 156,3380282 \text{ L} \approx 156,34 \text{ L}$$

c) $m_{\text{H}_2(\ell)} = (71V_{\text{H}_2(\ell)}) \text{ g}$

$$m_{\text{H}_2(\ell)} = 71 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 156,3380282 \text{ L}$$

$$m_{\text{H}_2(\ell)} = 11.100 \text{ g}$$

$$M_{\text{H}_2} = 2 \times 1,01 = 2,02 \text{ g/mol}$$

$$P = 1 \text{ bar}$$

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$$

$$R = 0,082 \times 1,01325 \text{ bar} \times \text{L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$$

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$P \times V_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} \times R \times T$$

$$1 \times V_{\text{H}_2} = \frac{11.100}{2,02} \times 0,082 \times 1,01325 \times 298$$

$$V_{\text{H}_2} = 136.056,2003 \text{ L}$$

$$V_{\text{H}_2} \approx 1,36 \times 10^5 \text{ L}$$

Questão 25. Dado o seguinte mecanismo reacional, constituído de duas etapas elementares (I e II).



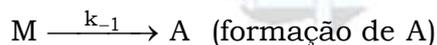
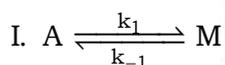
Escreva a expressão para a taxa de variação temporal da concentração do:

- a) reagente A.
- b) intermediário M.
- c) produto C.

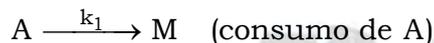
Resolução:

a) Com o passar do tempo A se transforma em M, ou seja, [A] diminui e [M] aumenta.

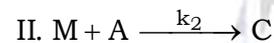
A variação da concentração do reagente A (taxa de variação temporal da concentração), em relação ao tempo, é dada pela diferença entre a velocidade de formação e a velocidade de consumo, ou seja:



$$v_{\text{formação}} = k_{-1}[M]$$



$$v_{\text{consumo}} = k_1[A]$$



$$v'_{\text{consumo}} = k_2[M][A]$$

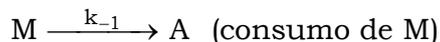
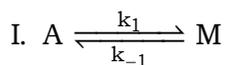
$$v_{\text{consumo total}} = v_{\text{consumo}} + v'_{\text{consumo}}$$

$$v_{\text{consumo total}} = k_1[A] + k_2[M][A]$$

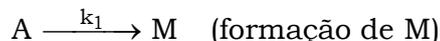
$$\frac{d[A]}{dt} = v_{\text{formação}} - v_{\text{consumo total}}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{-1}[M] - k_1[A] - k_2[M][A]$$

b) A variação da concentração do produto M (taxa de variação temporal da concentração), em relação ao tempo, é dada pela diferença entre a velocidade de formação e a velocidade de consumo, ou seja:



$$v_{\text{consumo}} = k_{-1}[M]$$



$$v_{\text{formação}} = k_1[A]$$



$$v'_{\text{consumo}} = k_2[M][A]$$

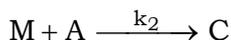
$$v_{\text{consumo total}} = v_{\text{consumo}} + v'_{\text{consumo}}$$

$$v_{\text{consumo total}} = k_{-1}[M] + k_2[M][A]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = v_{\text{formação}} - v_{\text{consumo total}}$$

$$\frac{d[M]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[M] - k_2[M][A]$$

c) A variação da concentração do produto C em relação ao tempo (taxa de variação temporal da concentração) é igual à velocidade da reação, pois não ocorre equilíbrio:



$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[M][A]$$

Questão 26. No diagrama de fases da água pura, o ponto triplo ocorre à temperatura absoluta de 273,16 K e a pressão de 0,006037 atm. A temperatura de ebulição da água a pressão de 1 atm é 373,15 K. A temperatura crítica da água pura é de 647,096 K e sua pressão crítica é de 217,7 atm.

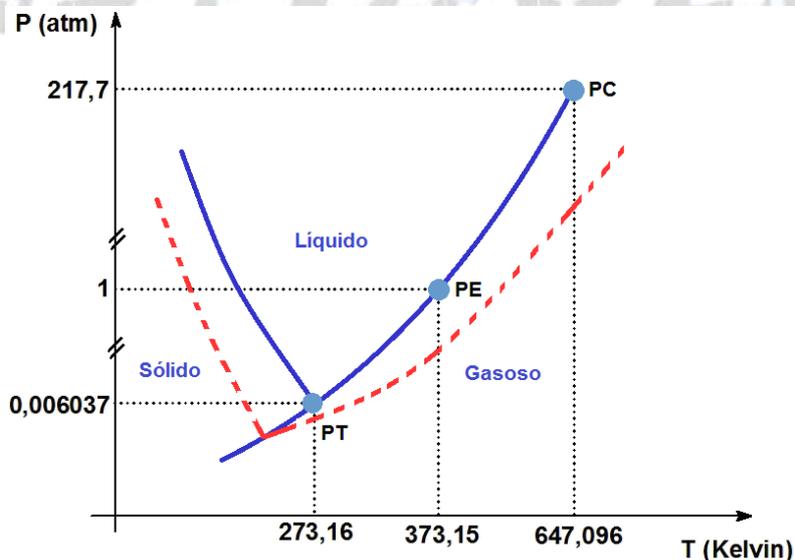
a) Esboce o diagrama de fases da água pura e indique neste diagrama o ponto triplo, o ponto de ebulição a 1 atm e o ponto crítico. No mesmo diagrama, usando linhas tracejadas, desenhe as curvas de equilíbrio sólido-líquido e líquido-gás quando se dissolve na água pura um soluto não volátil e não solúvel na fase sólida.

b) Esboce o diagrama de fases de uma substância que sublima à pressão ambiente, cuja temperatura crítica seja 216,6 K e cuja fase sólida seja mais densa do que a fase líquida.

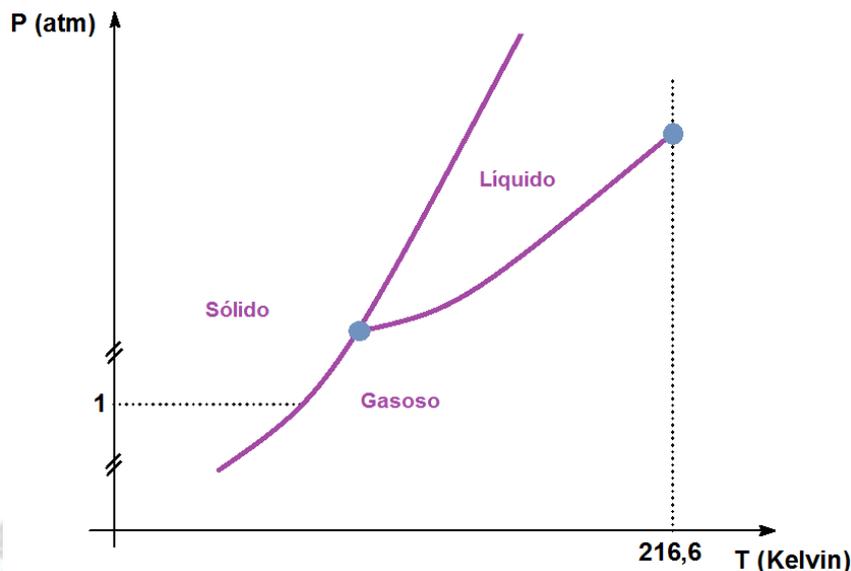
Resolução:

a) Diagrama de fases da água pura com a indicação do ponto triplo (PT), do ponto de ebulição a 1 atm (PE) e do ponto crítico (PC).

As curvas de equilíbrio sólido-líquido e líquido-gás quando se dissolve na água pura um soluto não volátil e não solúvel na fase sólida indicadas por tracejado:



b) Diagrama de fases de uma substância que sublima à pressão ambiente, cuja temperatura crítica seja 216,6 K e cuja fase sólida seja mais densa do que a fase líquida, neste caso a curva referente à fusão posiciona-se mais à direita.



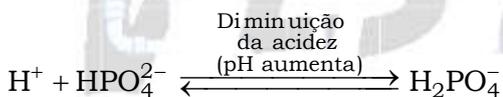
Questão 27. A saliva humana pode ser considerada uma solução tampão. Cite quais espécies químicas inorgânicas compõem este tampão e explique como elas atuam.

Resolução:

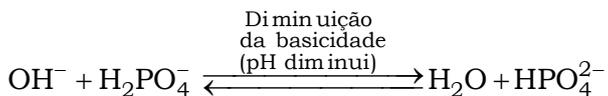
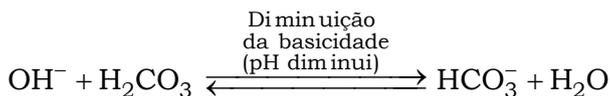
A saliva humana pode ser considerada uma solução tampão, pois o pH permanece praticamente constante, ou seja, apresenta pequena variação entre 6,9 e 7,0.

Os principais tampões inorgânicos são formados por $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ e $\text{HPO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ os quais diminuem a acidez e basicidade evitando grandes variações de pH que podem causar problemas bucais.

Para o excesso de acidez (H^+):



Para o excesso de basicidade (OH^-):



Questão 28. A toda reação química corresponde uma variação de energia interna, ΔU , e uma variação de entalpia, ΔH . Explique em que condições ΔU tem valor igual ao de ΔH .

Resolução:

De acordo com a Primeira Lei da termodinâmica:

$$Q = \Delta U + W$$

onde,

Q : calor fornecido ou recebido

ΔU : energia interna

W : trabalho

$$W = P \times \Delta V$$

$$Q = \Delta H$$

Então,

$$\Delta H = \Delta U + P \times \Delta V$$

$$\Delta V = 0 \text{ (transformação isovolumétrica)} \Rightarrow \Delta H = \Delta U + P \times 0$$

$$\Delta H = \Delta U$$

ΔU tem valor igual ao de ΔH se o volume não variar.

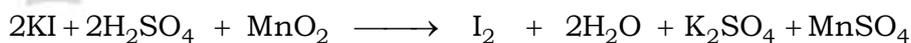
Questão 29. Uma amostra de 50 g de iodeto de potássio, com pureza de 83 %, reage com ácido sulfúrico e dióxido de manganês. O iodo liberado nesta reação reage com fósforo vermelho e o composto resultante sofre hidrólise. Sabendo que o rendimento da primeira reação é de 80 %:

- calcule a massa de iodo produzida na primeira reação química.
- escreva a equação química balanceada para a primeira reação química.
- escreva a equação química balanceada para a segunda reação química.
- escreva a equação química balanceada para a terceira reação química.

Resolução:

a) Cálculo a massa de iodo produzida na primeira reação química:

$$KI = 166; I_2 = 253,8$$

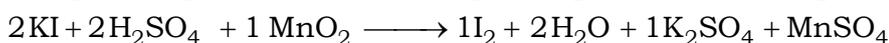


$$2 \times 166 \text{ g} \text{ ————— } 253,8 \text{ g} \times 0,80$$

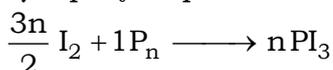
$$0,83 \times 50 \text{ g} \text{ ————— } m_{I_2}$$

$$m_{I_2} = 25,38 \text{ g}$$

b) Equação química balanceada para a primeira reação química:



c) Equação química balanceada para a segunda reação química:



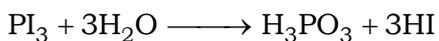
ou



d) Equação química balanceada para a terceira reação química:



ou seja,



ou



Questão 30. O ácido hipocloroso sofre, em solução aquosa, três diferentes processos de transformação que ocorrem de forma independente. Escreva as equações balanceadas que representam as reações químicas que ocorrem nas seguintes condições:

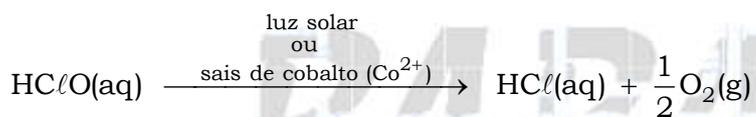
a) sob a ação da luz solar direta ou em presença de sais de cobalto como catalisador.

b) reação ocorrendo na presença de $CaCl_2$ como substância desidratante.

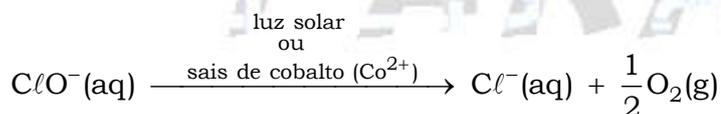
c) sob ação de calor.

Resolução:

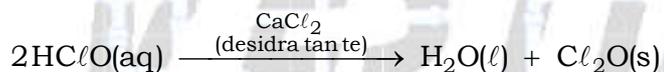
a) Ácido hipocloroso sob a ação da luz solar direta ou em presença de sais de cobalto como catalisador (decomposição do ânion hipoclorito):



ou



b) Ácido cloroso na presença de $CaCl_2$ como substância desidratante (formação do anidrido):



c) Ácido hipocloroso sob ação de calor (decomposição do ânion hipoclorito):



ou

