

Primeira fase e Segunda fase

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

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

(s) ou (c) = sólido cristalino; (l) = líquido; (g) = gás; (aq) = aquoso; (graf) = grafite;

(CM) = Circuito Metálico; (conc) = concentrado; (ua) = unidades arbitrárias;

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

Elemento químico	Número atômico	Massa molar (g/mol)
H	1	1,01
He	2	4,00
Li	3	6,94
C	6	12,01
N	7	14,01
O	8	16,00
Ne	10	20,18
Na	11	22,99

Elemento químico	Número atômico	Massa molar (g/mol)
Mg	12	24,31
Al	13	26,98
Si	14	28,09
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
Ni	28	58,69
Cu	29	63,55
Zn	30	65,41
Ge	32	72,64
As	33	74,92
Br	35	79,91
Kr	36	83,80
Ag	47	107,87
Cd	48	112,41
Sn	50	118,71
I	53	126,90
Xe	54	131,29
Cs	55	132,91
Ba	56	137,33
Pt	78	195,08
Pb	82	207,21
Ra	86	222

As questões de **01 a 20 NÃO devem ser resolvidas no caderno de soluções**. Para respondê-las marque a opção escolhida para cada questão na **folha de leitura óptica** e na **reprodução da folha de leitura óptica** (que se encontra na última página do caderno de soluções).

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

- A () $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,4 \text{ g}$; $m_{\text{NaHCO}_3} = 1,6 \text{ g}$
 B () $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,7 \text{ g}$; $m_{\text{NaHCO}_3} = 1,3 \text{ g}$
 C () $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,9 \text{ g}$; $m_{\text{NaHCO}_3} = 1,1 \text{ g}$
 D () $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,1 \text{ g}$; $m_{\text{NaHCO}_3} = 0,9 \text{ g}$
 E () $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,3 \text{ g}$; $m_{\text{NaHCO}_3} = 0,7 \text{ g}$

Resolução: Alternativa C

Fazendo:

$$\left. \begin{array}{l} m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = y \\ m(\text{NaHCO}_3) = z \end{array} \right\} \text{Teremos: } y + z = 2 \quad (1)$$

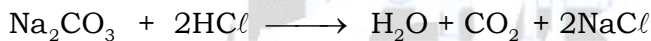
Podemos calcular o número de mols de HCl a partir das informações dadas:

$$V = 0,06 \text{ L}$$

$$[\text{HCl}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$$

$$n(\text{HCl}) = 0,06 \times 0,5 = 0,03 \text{ mol}$$

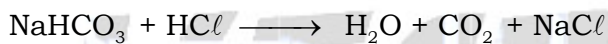
As reações que ocorrem podem ser representadas por:



$$106 \text{ g} \text{ — } 2 \text{ mol}$$

$$y \text{ — } x$$

$$y = 53x \quad (2)$$



$$84 \text{ g} \text{ — } 1 \text{ mol}$$

$$z \text{ — } (0,03 - x) \text{ mol}$$

$$z = 84(0,03 - x) \Rightarrow z = 2,52 - 84x \quad (3)$$

De (1), (2) e (3), teremos:

$$\begin{cases} y + z = 2 & (1) \\ y = 53x & (2) \\ z = 2,52 - 84x & (3) \end{cases}$$

$$y = 53 \times 0,01677 = 0,8888$$

$$y = 0,9 \text{ g}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,9 \text{ g}$$

$$z = 2 - 0,8888 = 1,1112$$

$$z = 1,1$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = 1,1 \text{ g}$$

$$53x + 2,52 - 84x = 2$$

$$-31x = -0,52$$

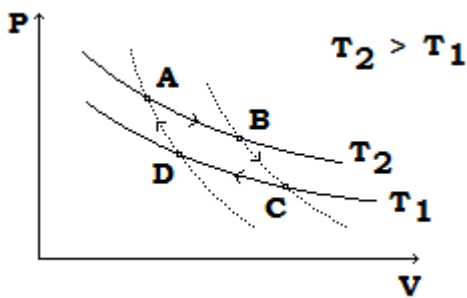
$$x = \frac{-0,52}{-31} = 0,01677 \Rightarrow x = 0,01677$$

QUESTÃO 2 – No ciclo de Carnot, que trata do rendimento de uma máquina térmica ideal, estão presentes as seguintes transformações:

- A () duas adiabáticas e duas isobáricas.
- B () duas adiabáticas e duas isocóricas.
- C () duas adiabáticas e duas isotérmicas.
- D () duas isobáricas e duas isocóricas.
- E () duas isocóricas e duas isotérmicas.

Resolução: Alternativa C

O ciclo de Carnot é o ciclo reversível constituído por dois processos isotérmicos (temperatura constante) ($A \rightarrow B$ e $C \rightarrow D$) e dois processos adiabáticos (sem troca de energia na forma de calor) ($B \rightarrow C$ e $D \rightarrow A$).

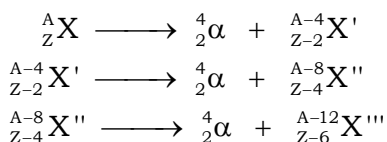


QUESTÃO 3 – Suponha que um metal alcalino terroso se desintegre radioativamente emitindo uma partícula alfa. Após três desintegrações sucessivas, em qual grupo (família) da tabela periódica deve-se encontrar o elemento resultante deste processo?

- A () 13 (III A)
- B () 14 (IV A)
- C () 15 (V A)
- D () 16 (VI A)
- E () 17 (VII A)

Resolução: Alternativa B

Supondo A_ZX o elemento alcalino terroso, então:



O número de prótons após as três emissões alfa será $Z - 6$, o que significa contar seis colunas da direita para a esquerda a partir da coluna II A ou 2:

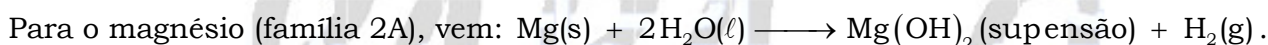
1,01 1 H											4,00 2 He						
2 IIA		Família 14 ou IV A										14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA		
6,94 3 Li	9,01 4 Be											10,8 5 B	12,0 6 C	14,0 7 N	15,9 8 O	18,9 9 F	20,1 10 Ne
22,9 11 Na	24,3 12 Mg	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIIIB	10 IB	11 IIB	12 IIB	13 Al	X				
40,1 20 Ca	44,9 21 Sc	47,9 22 Ti	50,9 23 V	51,9 24 Cr	54,9 25 Mn	55,8 26 Fe	59,9 27 Co	58,7 28 Ni	63,5 29 Cu	65,4 30 Zn	69,7 31 Ga	72,6 32 Ge	74,9 33 As	78,9 34 Se	79,9 35 Br	83,8 36 Kr	

QUESTÃO 4 – Um estudante mergulhou uma placa de um metal puro em água pura isenta de ar, a 25 °C, contida em um béquer. Após certo tempo, ele observou a liberação de bolhas de gás e a formação de um precipitado. Com base nessas informações, assinale a opção que apresenta o metal constituinte da placa.

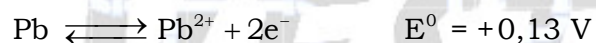
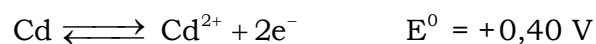
- A () Cádmiio B () Chumbo C () Ferro D () Magnésio E () Níquel

Resolução: Alternativa D

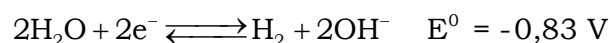
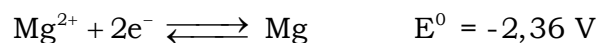
Os metais alcalinos e alcalino-terrosos reagem com a água liberando calor e formando gás hidrogênio e um hidróxido do respectivo metal.



O potencial de oxidação do magnésio é maior do que o do cádmio, ferro, chumbo e níquel:



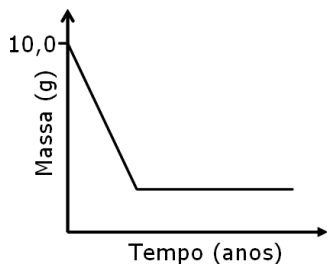
O potencial de redução do cátion magnésio é menor do que o da água, do cádmio, ferro, chumbo e níquel:



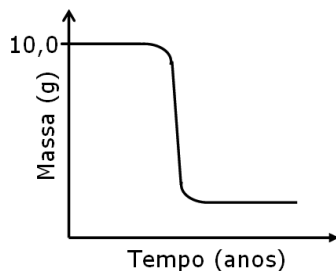
Conclusão: o Mg é o metal constituinte da placa, pois funciona como metal de sacrifício, por apresentar o maior potencial de oxidação.

QUESTÃO 5 – Qual o gráfico que apresenta a curva que melhor representa o decaimento de uma amostra contendo 10,0 g de um material radioativo ao longo dos anos?

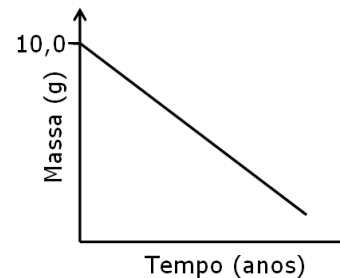
A ()



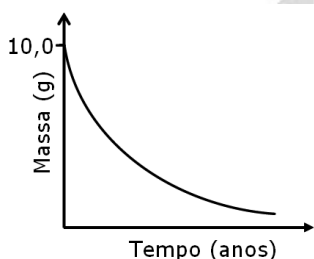
C ()



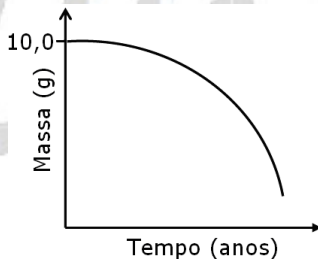
E ()



B ()



D ()



Resolução: Alternativa B

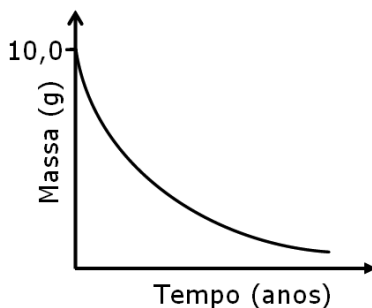
A curva de desintegração radioativa é exponencial e podemos usar a cinética de desintegração de primeira ordem: $m = m_0 \times e^{-kt}$ ou $\ln\left(\frac{m}{m_0}\right) = -kt$.

Onde:

m : massa da quantidade de átomos não desintegrados.

m_0 : massa da quantidade inicial de átomos radioativos.

O gráfico corresponde ao do item B.



QUESTÃO 6 – Num experimento, um estudante verificou ser a mesma a temperatura de fusão de várias amostras de um mesmo material no estado sólido e também que esta temperatura se manteve constante até a fusão completa. Considere que o material sólido tenha sido classificado como:

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

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

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

Resolução: Alternativa E

Nas substâncias puras (simples ou compostas) as temperaturas de fusão e de ebulição são constantes. Nas misturas eutéticas a temperatura de fusão é constante e a temperatura de ebulição varia.

Numa mistura heterogênea, a temperatura de fusão não é constante, pois se tem mais de uma substância.

Conclusão: o material não pode ser classificado como IV (mistura heterogênea).

QUESTÃO 7 – Assinale a afirmação **CORRETA** a respeito do ponto de ebulição normal (PE) de algumas substâncias.

- A () O 1-propanol tem menor PE do que o etanol.
- B () O etanol tem menor PE do que o éter metílico.
- C () O n-heptano tem menor PE do que o n-hexano.
- D () A trimetilamina tem menor PE do que a propilamina.
- E () A dimetilamina tem menor PE do que a trimetilamina.

Resolução: Alternativa D

A) Incorreta. Numa série na qual o número de carbonos da cadeia aumenta, quanto maior o número de carbonos, maior a atração intermolecular e conseqüentemente, maior o ponto de ebulição. O 1-propanol tem maior PE do que o etanol, pois apresenta um carbono a mais na cadeia.

B) Incorreta. O etanol tem maior PE do que o éter metílico, pois faz ligações de hidrogênio.

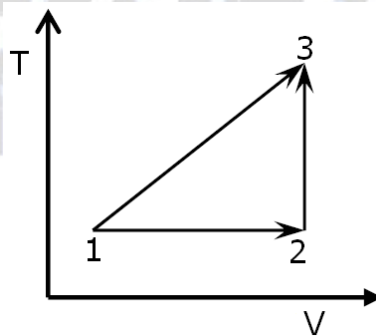
C) Incorreta. O n-heptano tem maior PE do que o n-hexano, pois apresenta cadeia carbônica maior relativamente, possui um carbono a mais.

D) Correta. A trimetilamina tem menor PE do que a propilamina.

A propilamina faz ligações de hidrogênio (possui átomo de hidrogênio ligado diretamente ao átomo de nitrogênio) e a trimetilamina não faz (não possui átomo de hidrogênio ligado diretamente ao átomo de nitrogênio).

E) Incorreta. A dimetilamina (possui átomo de hidrogênio ligado diretamente ao átomo de nitrogênio) faz ligações de hidrogênio, por isso tem maior PE do que a trimetilamina (não possui átomo de hidrogênio ligado diretamente ao átomo de nitrogênio) que não faz.

QUESTÃO 8 - O diagrama temperatura (T) versus volume (V) representa hipoteticamente as transformações pelas quais um gás ideal no estado 1 pode atingir o estado 3. Sendo ΔU a variação de energia interna e q a quantidade de calor trocado com a vizinhança, assinale a opção com a afirmação ERRADA em relação às transformações termodinâmicas representadas no diagrama.



- A () $|\Delta U_{12}| = |q_{12}|$
 B () $|\Delta U_{13}| = |\Delta U_{23}|$
 C () $|\Delta U_{23}| = |q_{23}|$
 D () $|\Delta U_{23}| = |\Delta U_{12}|$
 E () $q_{23} > 0$

Resolução: Alternativa A

De acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica: $\Delta U = q + W$.

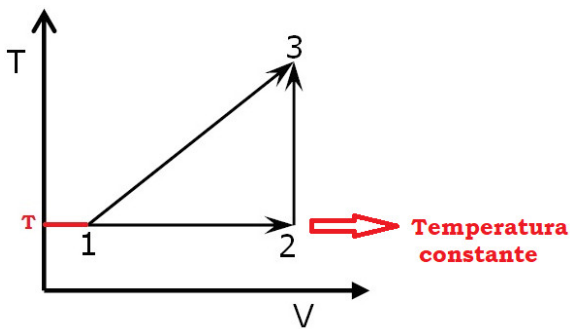
Onde,

ΔU : variação da energia interna.

q = calor recebido ou fornecido pelo sistema.

W = trabalho.

De acordo com o diagrama:



1 \longrightarrow 2 (temperatura constante)

Processo isotérmico; a variação de energia interna é nula.

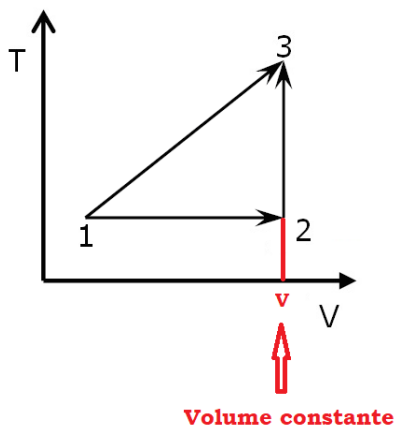
$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = q_{1 \rightarrow 2} + W_{1 \rightarrow 2}$$

$$0 = q_{1 \rightarrow 2} + W_{1 \rightarrow 2}$$

$$q_{1 \rightarrow 2} = -W_{1 \rightarrow 2}$$

$$|q_{1 \rightarrow 2}| = |W_{1 \rightarrow 2}|$$



2 \longrightarrow 3 (volume constante)

Processo isovolumétrico ou isocórico; o trabalho é nulo.

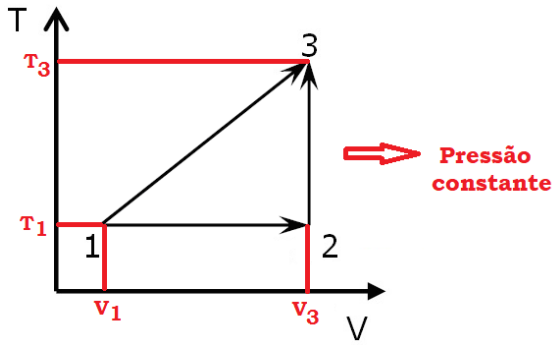
$$q_{2 \rightarrow 3} = 0$$

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = q_{2 \rightarrow 3} + W_{2 \rightarrow 3}$$

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = q_{2 \rightarrow 3} + 0 \Rightarrow \Delta U_{2 \rightarrow 3} = q_{2 \rightarrow 3}$$

$$|\Delta U_{2 \rightarrow 3}| = |q_{2 \rightarrow 3}|$$

Quando T aumenta, significa que o sistema absorve calor das vizinhanças ($q > 0$).



1 \longrightarrow 3 (pressão constante)

Processo isobárico.

$$\Delta U_{1 \rightarrow 3} = q_{1 \rightarrow 3} + W_{1 \rightarrow 3}$$

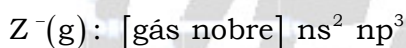
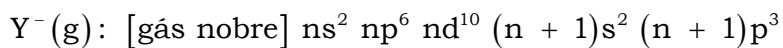
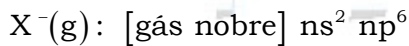
$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 3} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + \Delta U_{2 \rightarrow 3}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 3} = 0 + \Delta U_{2 \rightarrow 3}$$

$$|\Delta U_{1 \rightarrow 3}| = |\Delta U_{2 \rightarrow 3}|$$

QUESTÃO 9 – Considere os átomos hipotéticos neutros V, X, Y e Z no estado gasoso. Quando tais átomos recebem um elétron cada um, as configurações eletrônicas no estado fundamental de seus respectivos ânions são dadas por:



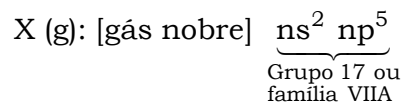
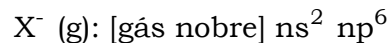
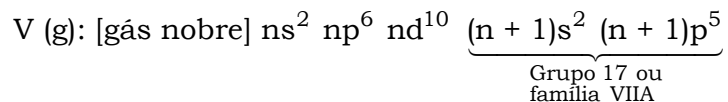
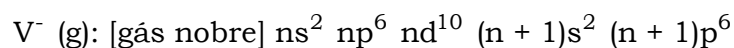
Nas configurações acima, [gás nobre] representa a configuração eletrônica no diagrama de Linus Pauling para o mesmo gás nobre, e n é o mesmo número quântico principal para todos os ânions.

Baseado nessas informações é CORRETO afirmar que

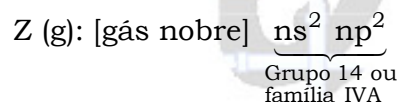
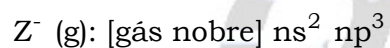
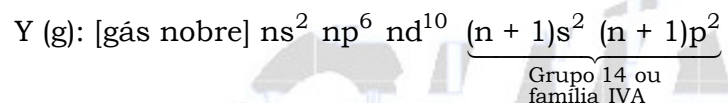
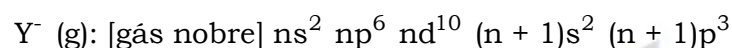
- A () o átomo neutro V deve ter a maior energia de ionização entre eles.
- B () o átomo neutro Y deve ter a maior energia de ionização entre eles.
- C () o átomo neutro V deve ter maior afinidade eletrônica do que o átomo neutro X.
- D () o átomo neutro Z deve ter maior afinidade eletrônica do que o átomo neutro X.
- E () o átomo neutro Z deve ter maior afinidade eletrônica do que o átomo neutro Y.

Resolução: Alternativa E

Genericamente, pois há exceções: quanto menor o número do período e maior o número do grupo, maior a energia de ionização (E.I) e maior a afinidade eletrônica (A.E).



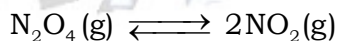
Conclusão: V e X estão no mesmo grupo e X está acima de V; $E.I_X > E.I_V$ e $A.E_X > A.E_V$.



Conclusão: Y e Z estão no mesmo grupo e Z está acima de Y; $E.I_Z > E.I_Y$ e $A.E_Z > A.E_Y$.

O átomo neutro Z deve ter maior afinidade eletrônica do que o átomo neutro Y.

QUESTÃO 10 – Considere a reação de dissociação do $N_2O_4(g)$ representada pela seguinte equação:



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

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

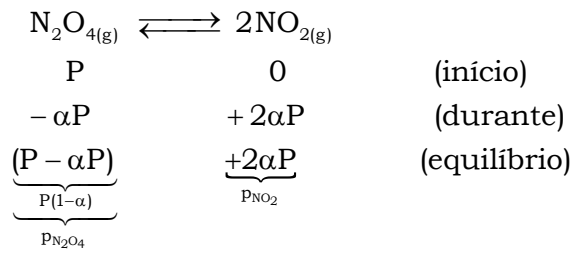
B () $\alpha = \sqrt{\frac{4P + K_p}{K_p}}$

C () $\alpha = \frac{K_p}{2P + K_p}$

D () $\alpha = \frac{2P + K_p}{K_p}$

E () $\alpha = \frac{K_p}{2 + P}$

Resolução: Alternativa A



$$P_{\text{total}} = P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{NO}_2}$$

$$P_{\text{total}} = P(1 - \alpha) + 2\alpha P$$

$$P_{\text{total}} = P - \alpha P + 2\alpha P = P + \alpha P$$

$$P_{\text{total}} = P + \alpha P = P(1 + \alpha)$$

$$P = \frac{P_{\text{total}}}{(1 + \alpha)}$$

No equilíbrio:

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = P(1 - \alpha) = \frac{P_{\text{total}}}{(1 + \alpha)} \times (1 - \alpha)$$

$$p_{\text{NO}_2} = 2\alpha P = 2\alpha \times \frac{P_{\text{total}}}{(1 + \alpha)}$$

$$K_P = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}_4})^1}$$

$$K_P = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}_4})^1} = \frac{\left(2\alpha \times \frac{P_{\text{total}}}{(1 + \alpha)}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{total}}}{(1 + \alpha)} \times (1 - \alpha)\right)^1}$$

$$K_P = \frac{4\alpha^2 \frac{P_{\text{total}}^2}{(1 + \alpha)^2}}{\frac{P_{\text{total}}}{(1 + \alpha)} \times (1 - \alpha)} = 4\alpha^2 \frac{P_{\text{total}}}{(1 + \alpha)(1 - \alpha)}$$

$$K_P = 4\alpha^2 \frac{P_{\text{total}}}{(1^2 - \alpha^2)}$$

$$(1^2 - \alpha^2)K_P = 4\alpha^2 P_{\text{total}}$$

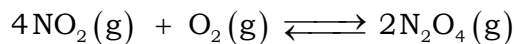
$$4\alpha^2 P_{\text{total}} + \alpha^2 K_P - K_P = 0$$

$$\alpha^2 (4P_{\text{total}} + K_P) - K_P = 0$$

$$\alpha^2 = \frac{K_P}{4P_{\text{total}} + K_P}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P}{4P_{\text{total}} + K_P}}$$

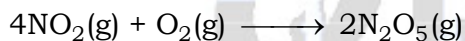
QUESTÃO 11 – Considere a reação química representada pela seguinte equação:



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

- A () $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
 B () $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
 C () $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
 D () $4,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
 E () $9,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Resolução: Alternativa E



$$\frac{v_{\text{NO}_2}}{4} = \frac{v_{\text{O}_2}}{1} = \frac{v_{\text{N}_2\text{O}_5}}{2}$$

$$\frac{v_{\text{NO}_2}}{4} = \frac{v_{\text{O}_2}}{1}$$

$$v_{\text{NO}_2} = 4 \times v_{\text{O}_2}$$

$$v_{\text{NO}_2} = 4 \times 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

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

QUESTÃO 12 – O acidente nuclear ocorrido em Chernobyl (Ucrânia), em abril de 1986, provocou a emissão radioativa predominantemente de Iodo-131 e Césio-137. Assinale a opção CORRETA que melhor apresenta os respectivos períodos de tempo para que a radioatividade provocada por esses dois elementos radioativos decaia para 1% dos seus respectivos valores iniciais. Considere o tempo de meia-vida do Iodo-131 igual a 8,1 dias e do Césio-137 igual a 30 anos.

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

- A () 45 dias e 189 anos.
 B () 54 dias e 201 anos.
 C () 61 dias e 235 anos.
 D () 68 dias e 274 anos.
 E () 74 dias e 296 anos.

Resolução: Alternativa B

Como a curva de desintegração radioativa é exponencial, podemos usar a cinética de desintegração de primeira ordem: $m = m_0 \times e^{-kt}$.

Onde:

m: massa da quantidade de átomos não desintegrados.

m_0 : massa da quantidade de inicial de átomos radioativos.

$$t(1/2) = \frac{0,69}{k} \Rightarrow k = \frac{0,69}{t(1/2)}$$

$$m = m_0 \times e^{-kt} \Rightarrow m = m_0 \times e^{-\left(\frac{0,69}{t(1/2)}\right)t}$$

$$m = \frac{1}{100} m_0 \Rightarrow m_0 = 100m$$

$$m = 100m \times e^{-\left(\frac{0,69}{t(1/2)}\right)t}$$

$$1 = 100 \times e^{-\left(\frac{0,69}{t(1/2)}\right)t}$$

$$\ln 1 = \ln 100 + \ln e^{-\left(\frac{0,69}{t(1/2)}\right)t}$$

$$0 = 4,6 - \left(\frac{0,69}{t(1/2)}\right)t \Rightarrow \left(\frac{0,69}{t(1/2)}\right)t = 4,6$$

Para o iodo-131; $t(1/2) = 8,1$ dias:

$$\left(\frac{0,69}{8,1}\right)t = 4,6 \Rightarrow t = 54 \text{ dias.}$$

Para o césio-137; $t(1/2) = 30$ anos:

$$\left(\frac{0,69}{30}\right)t = 4,6 \Rightarrow t = 200 \text{ anos} \approx 201 \text{ anos}$$

QUESTÃO 13 - Assumindo um comportamento ideal dos gases, assinale a opção com a afirmação **CORRETA**.

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

Resolução: Alternativa B

A) Incorreta. De acordo com a Lei de Charles (pressão constante), o volume de um gás torna-se menor quanto menor for a sua temperatura.

$$\frac{V}{T} = k \Rightarrow \frac{\downarrow V}{\downarrow T} = k$$

B) Correta. Numa mistura de gases contendo somente moléculas de oxigênio e nitrogênio, a velocidade média das moléculas de oxigênio é menor do que as de nitrogênio.

$$O_2 = 32; N_2 = 28.$$

$$E_{O_2} = E_{N_2}$$

$$\frac{1}{2} M_{O_2} \times v_{O_2}^2 = \frac{1}{2} M_{N_2} \times v_{N_2}^2$$

$$\frac{v_{O_2}^2}{v_{N_2}^2} = \frac{M_{N_2}}{M_{O_2}} \Rightarrow \frac{v_{O_2}}{v_{N_2}} = \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_{O_2}}}$$

$$\frac{v_{O_2}}{v_{N_2}} = \sqrt{\frac{28}{32}}$$

$$v_{O_2} = \sqrt{\frac{28}{32}} \times v_{N_2}$$

$$v_{O_2} = \underbrace{\sqrt{\frac{28}{32}}}_{\approx 0,935} \times v_{N_2} \Rightarrow v_{O_2} < v_{N_2}$$

C) Incorreta. Mantendo-se a pressão constante, ao aquecer um mol de gás nitrogênio sua densidade irá diminuir.

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

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

P = constante

$$d = \frac{M}{k \times T} \Rightarrow d \downarrow = \frac{M}{k \times T \uparrow}$$

D) Incorreta. Volumes iguais dos gases metano e dióxido de carbono, nas mesmas condições de temperatura e pressão, apresentam o mesmo número de mols (Hipótese de Avogadro).

$$d = \frac{P \times M}{R \times T} \Rightarrow d \uparrow = \frac{P \times M \uparrow}{R \times T}$$

E) Incorreta. Comprimindo-se um gás a temperatura constante, sua densidade deve aumentar.

V ↓ e P ↑

$$d = \frac{P \times M}{R \times T} \Rightarrow \uparrow d = \frac{\uparrow P \times M}{R \times T}$$

QUESTÃO 14 – Um estudante imergiu a extremidade de um fio de níquel-crômio limpo em uma solução aquosa de ácido clorídrico e, a seguir, colocou esta extremidade em contato com uma amostra de um sal iônico puro. Em seguida, expôs esta extremidade à chama azulada de um bico de Bunsen, observando uma coloração amarela na chama. Assinale a opção que contém o elemento químico responsável pela coloração amarelada observada.

- A () Bário.
- B () Cobre.
- C () Lítio.
- D () Potássio.
- E () Sódio.

Resolução: Alternativa E

O elemento químico responsável pela coloração amarelada observada é o sódio, que apresenta cor de chama característica amarela.

QUESTÃO 15 – Considere os seguintes sais:

- I. $Al(NO_3)_3$
- II. $NaCl$
- III. $ZnCl_2$
- IV. $CaCl_2$

Assinale a opção que apresenta o(s) sal(is) que causa(m) a desestabilização de uma suspensão coloidal estável de sulfeto de arsênio (As_2S_3) em água.

- A () Nenhum dos sais relacionados.
- B () Apenas o sal I.
- C () Apenas os sais I e II.
- D () Apenas os sais II, III e IV.
- E () Todos os sais.

Resolução: Alternativa E

Concentrações suficientes de íons monovalentes, bivalentes ou trivalentes podem provocar a desestabilização de uma suspensão coloidal (ou coagulação).

Regra de Schulze-Hardy: “a precipitação de um coloide é afetada pela adição de eletrólitos contendo íons de carga oposta e o efeito aumenta significativamente com a carga do íon”.

Os sais representados são solúveis em água e liberam íons de cargas opostas em solução, portanto, todos podem desestabilizar uma suspensão coloidal.

QUESTÃO 16 – Uma solução aquosa de um ácido fraco monoprotico é mantida à temperatura de 25 °C. Na condição de equilíbrio, este ácido está 2,0 % dissociado.

Assinale a opção CORRETA que apresenta, respectivamente, os valores numéricos do pH e da concentração molar (expressa em mol.L⁻¹) do íon hidroxila nesta solução aquosa.

Dados : pK_a (25 °C) = 4,0; log 5 = 0,7.

A () 0,7 e 5,0×10⁻¹⁴

B () 1,0 e 1,0×10⁻¹³

C () 1,7 e 5,0×10⁻¹³

D () 2,3 e 2,0×10⁻¹²

E () 4,0 e 1,0×10⁻¹⁰

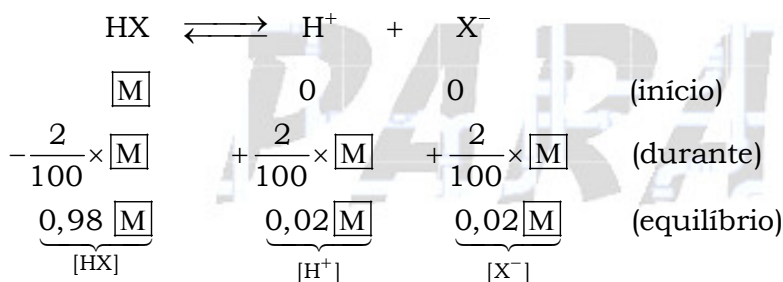
Resolução: Alternativa D

$$pK_a = -\log K_a$$

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

$$pK_a = 4,0$$

$$K_a = 10^{-4}$$



$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$$

$$K_a = \frac{0,02 \boxed{M} \times 0,02 \boxed{M}}{0,98 \boxed{M}}$$

$$10^{-4} = 0,0004081 \boxed{M}$$

$$\boxed{M} \approx 2,45 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = 0,02 \boxed{M}$$

$$[H^+] = 0,02 \times 2,45 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = 4,9 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \approx 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

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

$$5 \times 10^{-3} \times [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = 0,2 \times 10^{-11} = 2,0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log[H^+]$$

$$pH = -\log 5 \times 10^{-3} = 3 - \underbrace{\log 5}_{0,7}$$

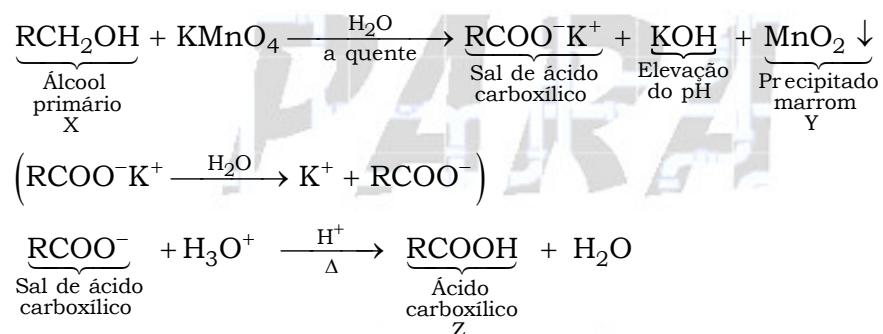
$$pH = 3 - 0,7 = 2,3$$

QUESTÃO 17 – Foi observada a reação entre um composto **X** e uma solução aquosa de permanganato de potássio, a quente, ocorrendo o aumento do pH da solução e a formação de um composto **Y** sólido. Após a separação do composto **Y** e a neutralização da solução resultante, verificou-se a formação de um composto **Z** pouco solúvel em água. Assinale a opção que melhor representa o grupo funcional do composto orgânico **X**.

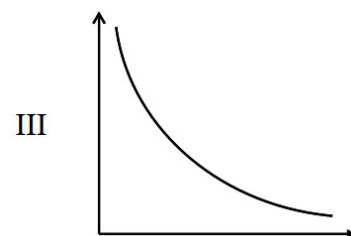
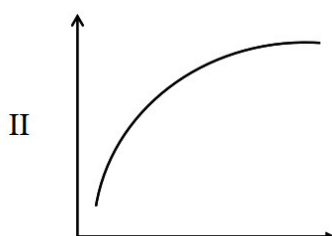
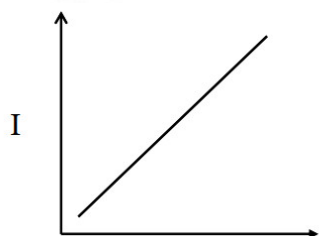
- A () álcool
 B () amida
 C () amina
 D () éster
 E () éter

Resolução: Alternativa A

Foi observada a reação entre um álcool e uma solução aquosa de permanganato de potássio, a quente, ocorrendo o aumento do pH da solução e a formação de MnO_2 (sólido). Após a separação do MnO_2 e a neutralização da solução resultante, verifica-se a formação de um ácido carboxílico de cadeia longa pouco solúvel em água:



QUESTÃO 18 – Nos gráficos abaixo, cada eixo representa uma propriedade termodinâmica de um gás que se comporta idealmente.



Com relação a estes gráficos, é CORRETO afirmar que

- A () I pode representar a curva de pressão versus volume.
 B () II pode representar a curva de pressão versus inverso do volume.
 C () II pode representar a curva de capacidade calorífica versus temperatura.
 D () III pode representar a curva de energia interna versus temperatura.
 E () III pode representar a curva de entalpia versus o produto da pressão pelo volume.

Resolução: Alternativa C

A) e B) Incorretas. Temperatura (T) constante; transformação isotérmica.

I pode representar a curva de pressão versus o inverso do volume.

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

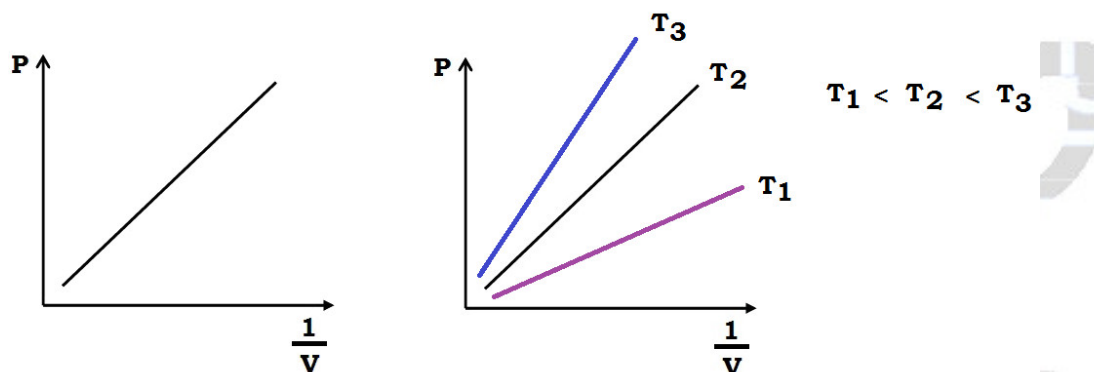
$$n = \text{constante}$$

$$R = \text{constante}$$

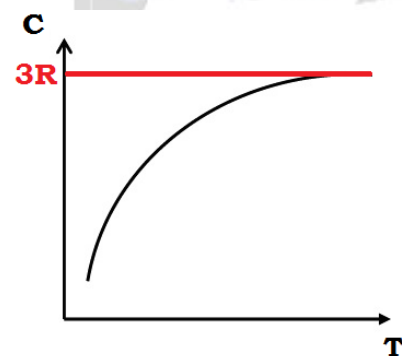
$$T = \text{constante}$$

$$P = \frac{n \times R \times T}{V} \Rightarrow P = \frac{1}{V} \times \underbrace{n \times R \times T}_{\text{Constante (k)}}$$

$$P = \frac{1}{V} \times k \Rightarrow P = k \times \frac{1}{V}$$



C) Correta. De acordo com a Lei de Dulong-Petit-Boltzmann, a capacidade calorífica de um gás aumenta em função da temperatura atingindo um valor máximo de $3R$.



D) Incorreta. De acordo com a Lei de Joule:

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

onde,

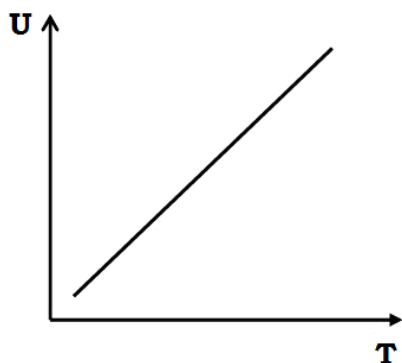
n : número de mols do gás

R : constante universal dos gases

T : temperatura absoluta

$$U = \underbrace{\frac{3}{2} \times n \times R}_{\text{Constante k}} \times T$$

$$U = k \times T$$



E) Incorreta.

Para n mols de um gás:

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

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

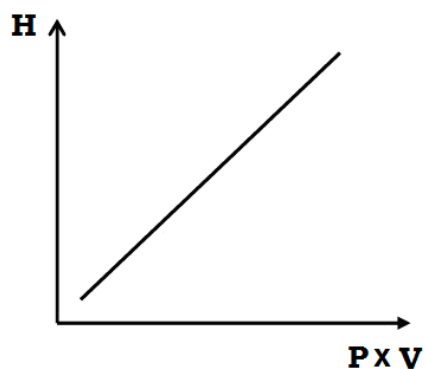
$$U = \frac{3}{2} \times P \times V$$

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

$$H = \frac{3}{2} \times P \times V + P \times V$$

$$H = \underbrace{\frac{5}{2}}_k \times P \times V$$

$$H = k \times P \times V$$



QUESTÃO 19 – A 20 °C, a pressão de vapor da água em equilíbrio com uma solução aquosa de açúcar é igual a 16,34 mmHg. Sabendo que a 20 °C a pressão de vapor da água pura é igual a 17,54 mmHg, assinale a opção com a concentração **CORRETA** da solução aquosa de açúcar.

- A () 7 % (m/m)
B () 93 % (m/m)
C () 0,93 mol.L⁻¹
D () A fração molar do açúcar é igual a 0,07
E () A fração molar do açúcar é igual a 0,93

Resolução: Alternativa D

Lei de Raoult: a pressão de vapor de uma solução é igual à fração molar do solvente na solução multiplicada pela pressão de vapor deste solvente.

$$p_{v_2} = 17,54 \text{ mmHg (pressão de vapor da água pura)}$$

$$p_v = 16,34 \text{ mmHg (pressão de vapor da solução)}$$

$$p_v = X_2 \times p_{v_2}$$

$$16,34 \text{ mmHg} = X_2 \times 17,54 \text{ mmHg}$$

$$X_2 \approx 0,93 \text{ (fração molar da água)}$$

$$X_1 + X_2 = 1$$

$$X_1 = 1 - X_2$$

$$X_1 = 1 - 0,93 = 0,07 \text{ (fração molar do açúcar)}$$

QUESTÃO 20 – Um elemento galvânico é constituído pelos eletrodos abaixo especificados, ligados por uma ponte salina e conectados a um voltímetro de alta impedância.

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

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

Admite-se que a temperatura desse sistema eletroquímico é mantida constante e igual a 25°C e que a pressão parcial do oxigênio gasoso (P_{O₂}) dissolvido é igual a 1 atm. Assinale a opção **CORRETA** com o valor calculado na escala do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) da força eletromotriz, em volt, desse elemento galvânico.

Dados: E°_{O₂/H₂O} = 1,23 V(EPH); E°_{O₂/OH⁻} = 0,40 V(EPH).

A () 1,17

B () 0,89

C () 0,75

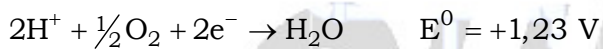
D () 0,53

E () 0,46

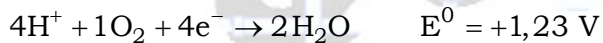
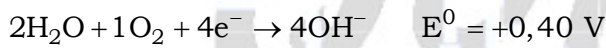
Resolução: Alternativa D

Dados: $E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V(EPH)}$; $E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,40 \text{ V(EPH)}$.

A partir dos dados, vem:

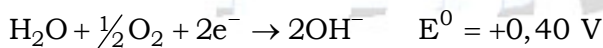


ou



Eletrodo I: fio de platina em contato com 500 mL de solução aquosa $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de potássio. Admite-se que a temperatura desse sistema eletroquímico é mantida constante e igual a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e que a pressão parcial do oxigênio gasoso (P_{O_2}) dissolvido é igual a 1 atm.

Estas informações permitem o cálculo do potencial de redução do eletrodo I:



$$P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}; \quad n = 2; \quad [\text{OH}^-] = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

$$E_{\text{eletrodo I}} = E^{\circ} - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{[\text{OH}^-]^2}{(P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}$$

$$E_{\text{eletrodo I}} = 0,40 - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{(0,010)^2}{(1)^{\frac{1}{2}}} = 0,40 + 0,118$$

$$E_{\text{eletrodo I}} = 0,518 \text{ V}$$

Eletrodo II: fio de platina em contato com 180 mL de solução aquosa $0,225 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido perclórico adicionado a 320 mL de solução aquosa $0,125 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio. Então:

Estas informações permitem o cálculo do potencial de redução do eletrodo II a partir do equacionamento da reação entre o ácido (HClO_4) e a base (NaOH) descobrindo o excesso de cátions H^+ :

$$[\text{HClO}_4] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}; V = 180 \text{ mL} = 0,180 \text{ L}$$

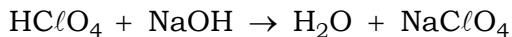
$$n_{\text{HClO}_4} = [\text{HClO}_4] \times V$$

$$n_{\text{HClO}_4} = 0,225 \times 0,180 = 0,0405 \text{ mol}$$

$$[\text{NaOH}] = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}; V = 320 \text{ mL} = 0,320 \text{ L}$$

$$n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \times V$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,125 \times 0,320 = 0,040 \text{ mol}$$

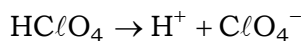


$$1 \text{ mol} \text{ --- } 1 \text{ mol}$$

$$0,405 \text{ mol} \text{ --- } 0,040 \text{ mol}$$

excesso

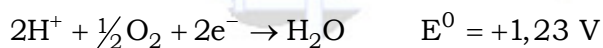
$$n_{\text{HClO}_4 \text{ (excesso)}} = 0,405 - 0,040 = 0,0005 \text{ mol}$$



$$n_{\text{HClO}_4} = n_{\text{H}^+} = 0,0005 \text{ mol}$$

$$V = 180 \text{ mL} + 320 \text{ mL} = 500 \text{ mL} = 0,5 \text{ L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{n}{V} = \frac{0,0005}{0,5} = 0,001 \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$



$$p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}; n = 2; [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \times \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2 \times (p_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \times \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2 \times (p_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

$$E = 1,23 - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{1}{[10^{-3}]^2 \times (1)^{1/2}} = 1,23 - 0,177$$

$$E = 1,053 \text{ V}$$

Cálculo da força eletromotriz:

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

$$\Delta E = 1,053 - 0,518 = 0,535 \text{ V}$$

$$\Delta E \approx 0,53 \text{ V}$$

Segunda fase

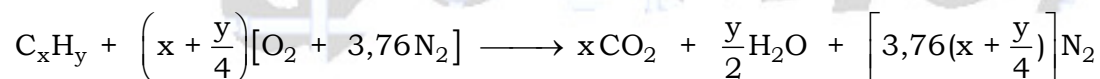
QUÍMICA

As questões dissertativas, numeradas de 21 a 30, devem ser respondidas no caderno de soluções.

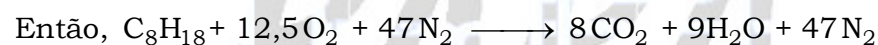
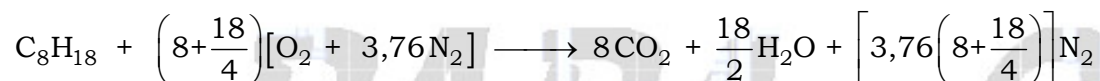
Questão 21. Escreva a equação química balanceada da combustão completa do iso-octano com o ar atmosférico. Considere que o ar é seco e composto por 21 % de oxigênio gasoso e 79 % de nitrogênio gasoso.

Resolução:

Numa reação de combustão ideal do iso-octano em ar são formados, o N_2 é inerte nestas condições. Genericamente:



Para $x = 8$ e $y = 18$ (C_8H_{18} ; iso-octano), vem:



Confirmação:



$$119 \text{ vol.} \frac{\quad}{\quad} 100 \%$$

$$25 \text{ vol.} \frac{\quad}{\quad} p_{O_2}$$

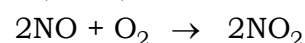
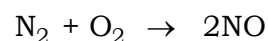
$$p_{O_2} = 21,008403 \% \approx 21\% \text{ de oxigênio}$$

$$119 \text{ vol.} \frac{\quad}{\quad} 100 \%$$

$$94 \text{ vol.} \frac{\quad}{\quad} p_{N_2}$$

$$p_{N_2} = 78,991596 \% \approx 79\% \text{ de nitrogênio}$$

Em temperaturas elevadas o nitrogênio também reagirá com o oxigênio do ar. Exemplos:



Questão 22. São fornecidas as seguintes informações relativas aos cinco compostos amínicos: A, B, C, D e E. Os compostos A e B são muito solúveis em água, enquanto que os compostos C, D e E são pouco solúveis. Os valores das constantes de basicidade dos compostos A, B, C, D e E são, respectivamente, $1,0 \times 10^{-3}$; $4,5 \times 10^{-4}$; $2,6 \times 10^{-10}$; $3,0 \times 10^{-12}$ e $6,0 \times 10^{-15}$. Atribua corretamente os dados experimentais apresentados aos seguintes compostos: 2-nitroanilina, 2-metilaminilina, 2-bromoanilina, metilamina e dietilamina. Justifique a sua resposta.

Resolução:

$$\text{Teremos: } \underbrace{1,0 \times 10^{-3}}_{\text{dietila min a (A)}} > \underbrace{4,5 \times 10^{-4}}_{\text{metila min a (B)}} > \underbrace{2,6 \times 10^{-10}}_{\text{2-metilaminilina (C)}} > \underbrace{3,0 \times 10^{-12}}_{\text{2-bromoanilina (D)}} > \underbrace{6,0 \times 10^{-15}}_{\text{2-nitroanilina (E)}} .$$

Justificativa:

Radicais **elétron-atraentes** “atraem” elétrons em sua direção e com isso os elétrons das ligações covalentes se afastam de um átomo de carbono e assim é provocado um efeito indutivo negativo ($-I_s$). A intensidade da polarização depende do radical elétron-atraente.

Quanto maior o efeito elétron-atraente, mais “positivado” ficará o nitrogênio do grupo $-\text{NH}_2$ e menor será a força da base ($-\overset{\delta^+}{\text{N}}\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow -\text{NH}_3^+$).

Nos compostos citados no texto do enunciado são radicais elétron-atraentes (radicais formados por elementos eletronegativos ou de cadeias carbônicas insaturadas por duplas ligações): grupo nitro ($-\text{NO}_2$), bromo ($-\text{Br}$) e fenil ($-\text{C}_6\text{H}_5$).

Efeito elétron – atraente : $-\text{NO}_2 > -\text{Br} > -\text{C}_6\text{H}_5$.

Radicais **elétron-repelentes** são aqueles radicais que “empurram ou repelem” os elétrons na direção do carbono e com isso eles induzem uma polarização. Conseqüentemente o radical fica positivo. Esse efeito é o contrário do radical elétron-atraente. Este fenômeno é denominado de efeito indutivo positivo ($+I_s$). Quanto mais átomos de carbono e de hidrogênio (fazendo ligações simples) existirem no radical, mais ele será elétron-repelente.

Quanto maior o efeito elétron-repelente, mais “negativado” ficará o nitrogênio do grupo $-\text{NH}_2$ e maior será a força da base ($-\overset{\delta^-}{\text{N}}\text{H}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow -\text{NH}_3^+$).

Nos compostos citados no texto do enunciado são radicais elétron-repelentes (radicais formados apenas por carbono saturado e hidrogênio): etil ($-\text{CH}_2 - \text{CH}_3$) e metil ($-\text{CH}_3$).

Efeito elétron – repelente : $-\text{CH}_2 - \text{CH}_3 > -\text{CH}_3$.

Conclusão:

$$\underbrace{1,0 \times 10^{-3}}_{\text{dietila min a (A)}} > \underbrace{4,5 \times 10^{-4}}_{\text{metila min a (B)}} > \underbrace{2,6 \times 10^{-10}}_{\text{2-metilaminilina (C)}} > \underbrace{3,0 \times 10^{-12}}_{\text{2-bromoanilina (D)}} > \underbrace{6,0 \times 10^{-15}}_{\text{2-nitroanilina (E)}} .$$

Questão 23. A 25°C, realizam-se estes dois experimentos (Exp I e Exp II) de titulação ácido-base medindo-se o pH da solução aquosa em função do volume da base adicionada:

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

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

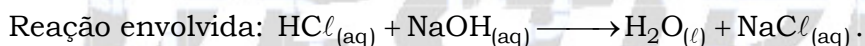
a) Esboce em um mesmo gráfico (pH versus volume de hidróxido de sódio) a curva que representa a titulação do Exp I e a curva que representa a titulação do Exp II. Deixe claro no gráfico os valores aproximados do pH nos pontos de equivalência.

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

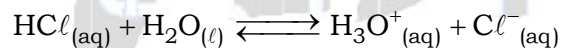
Resolução:

a) Utilizando os dados fornecidos no enunciado e simplificando a abordagem, tem-se a resolução a seguir para o item a.

Experiência I: titulação de 50 mL de ácido clorídrico 0,10 mol.L⁻¹ com hidróxido de sódio 0,10 mol.L⁻¹. Na experiência I tem-se a titulação de um ácido forte (HCl) com uma base forte (NaOH).



Antes do início da titulação:



$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[\text{H}^+]$$

$$[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = 0,10 \text{ mol/L} = 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-1} = 1$$

Cálculo do volume de NaOH necessário para o ponto de equivalência ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$) ser atingido:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}.$$

$$[\text{HCl}] = \frac{n_{\text{HCl}}}{V} \Rightarrow n_{\text{HCl}} = [\text{HCl}] \times V$$

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} \Rightarrow n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \times V$$

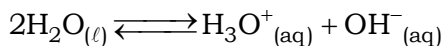
$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$[\text{HCl}] \times V = [\text{NaOH}] \times V$$

$$0,10 \text{ mol/L} \times 50 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,10 \text{ mol/L} \times V$$

$$V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ mL}$$

Antes de atingir o ponto de equivalência o pH é obtido a partir da concentração de HCl que não reagiu com NaOH. Na região do ponto de equivalência (P.E.) o pH é obtido pela dissociação da água (sais obtidos pela neutralização de ácidos fortes e bases fortes não sofrem hidrólise):



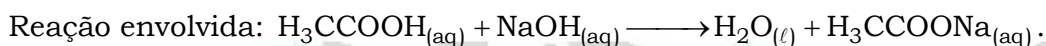
$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$$

Após o ponto de equivalência (P.E.) não há mais HCl. Nesta região o pH aumenta e é obtido a partir do excesso de NaOH.

Experiência 2: titulação de 50 mL de ácido acético $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ com hidróxido de sódio $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Na experiência II tem-se a titulação de um ácido fraco (H_3CCOOH) com uma base forte (NaOH). O pH inicial é maior do que 1.



Qualquer quantidade de H_3O^+ ou H^+ adicionado consome uma quantidade estequiométrica de



Volume de NaOH necessário para o ponto de equivalência ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$) ser atingido:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{H}_3\text{CCOOH}}$$

$$[\text{H}_3\text{CCOOH}] = \frac{n_{\text{H}_3\text{CCOOH}}}{V} \Rightarrow n_{\text{H}_3\text{CCOOH}} = [\text{H}_3\text{CCOOH}] \times V$$

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} \Rightarrow n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \times V$$

$$n_{\text{H}_3\text{CCOOH}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$[\text{H}_3\text{CCOOH}] \times V = [\text{NaOH}] \times V$$

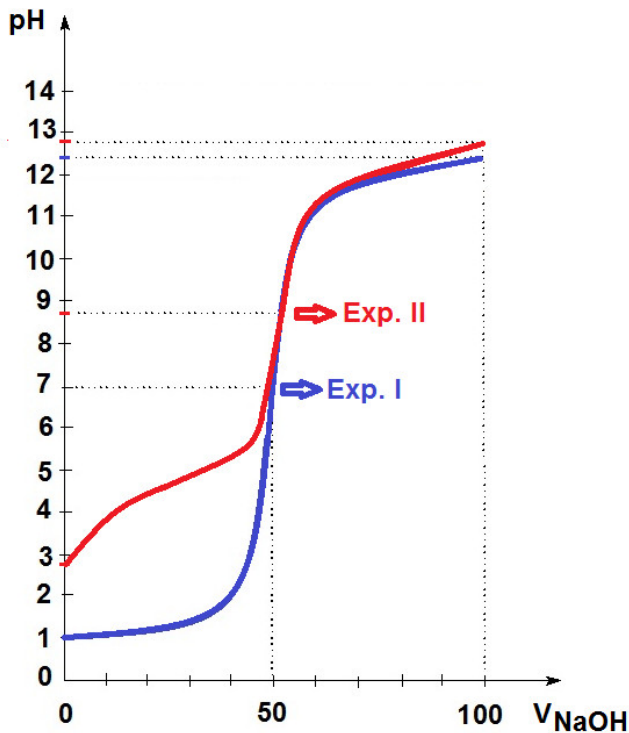
$$0,10 \text{ mol/L} \times 50 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,10 \text{ mol/L} \times V$$

$$V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ mL}$$

No o ponto de equivalência (P.E) o pH da solução é calculado pela hidrólise do ânion e é maior do que 7, pois a hidrólise é básica.

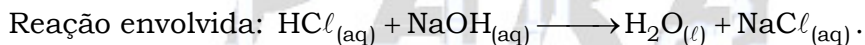
Após o ponto de equivalência o pH aumenta e é calculado a partir da concentração de OH^- em excesso.

Esboço do gráfico:

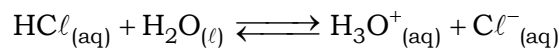


Resolução completa para o item a (utilizando dados não fornecidos no enunciado):

a) Experiência I: titulação de 50 mL de ácido clorídrico $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ com hidróxido de sódio $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Na experiência I tem-se a titulação de um ácido forte (HCl) com uma base forte (NaOH).



Antes do início da titulação:



$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[\text{H}^+]$

$[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = 0,10 \text{ mol/L} = 10^{-1} \text{ mol/L}$

$\text{pH} = -\log 10^{-1} = 1$

Volume de NaOH necessário para o ponto de equivalência ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$) ser atingido: $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$.

$[\text{HCl}] = \frac{n_{\text{HCl}}}{V} \Rightarrow n_{\text{HCl}} = [\text{HCl}] \times V$

$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} \Rightarrow n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \times V$

$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$

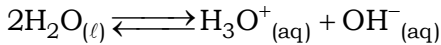
$[\text{HCl}] \times V = [\text{NaOH}] \times V$

$0,10 \text{ mol/L} \times 50 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,10 \text{ mol/L} \times V$

$V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ mL}$

Antes de atingir o ponto de equivalência o pH é obtido a partir da concentração de HCl que não reagiu com NaOH .

Na região do ponto de equivalência (P.E.) o pH é obtido pela dissociação da água (sais obtidos pela neutralização de ácidos fortes e bases fortes não sofrem hidrólise):



$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = -\log[\text{H}^+]$$

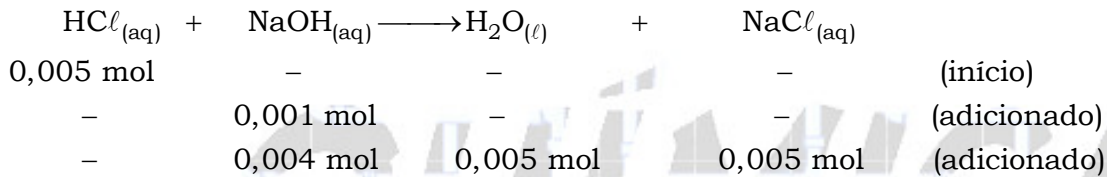
$$\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$$

Após o ponto de equivalência (P.E.) não há mais HCl . Nesta região o pH é obtido a partir do excesso de NaOH . Para 50 mL de excesso de NaOH (Volume total de 100 mL), vem:

$$V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ mL} + 50 \text{ mL} = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$$

$$n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \times V$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,10 \times 0,1 = 0,001 \text{ mol}$$



$$\text{Volume final} = \underbrace{50 \text{ mL}}_{\text{ácido}} + \underbrace{100 \text{ mL}}_{\text{base + excesso}} = 150 \text{ mL} = 0,15 \text{ L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,004 \text{ mol}}{0,15 \text{ L}} = 0,266666 \text{ mol/L} \approx 0,027 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

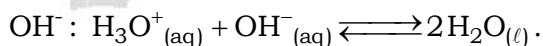
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(2,7 \times 10^{-2}) = 2 - \underbrace{\log 2,7}_{0,43} = 1,57$$

$$\text{pH} = 14 - 1,57 = 12,43$$

Experiência 2: titulação de 50 mL de ácido acético $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ com hidróxido de sódio $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Na experiência II tem-se a titulação de um ácido fraco (H_3CCOOH) com uma base forte (NaOH).



Qualquer quantidade de H_3O^+ ou H^+ adicionado consome uma quantidade estequiométrica de



Volume de NaOH necessário para o ponto de equivalência ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$) ser atingido:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{H}_3\text{CCOOH}}$$

$$[\text{H}_3\text{CCOOH}] = \frac{n_{\text{H}_3\text{CCOOH}}}{V} \Rightarrow n_{\text{H}_3\text{CCOOH}} = [\text{H}_3\text{CCOOH}] \times V$$

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} \Rightarrow n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \times V$$

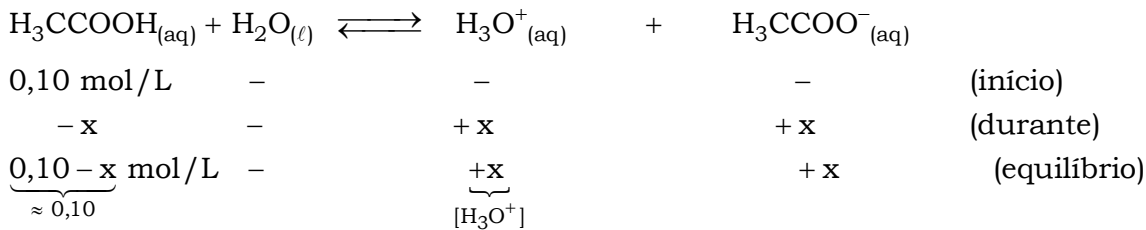
$$n_{\text{H}_3\text{CCOOH}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$[\text{H}_3\text{CCOOH}] \times V = [\text{NaOH}] \times V$$

$$0,10 \text{ mol/L} \times 50 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,10 \text{ mol/L} \times V \Rightarrow V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ mL}$$

Antes do início da titulação (o pH é calculado a partir da dissociação do ácido acético;

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$



$$K_a = \frac{x \times x}{0,10}$$

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

$$x^2 = 1,8 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1,8 \times 10^{-6}} \approx 1,34 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log[H^+]$$

$$pH = -\log(1,34 \times 10^{-3}) = 3 - \underbrace{\log 1,34}_{\approx 0,127} = 2,873$$

Antes de atingir o ponto de equivalência o pH é obtido a partir da relação entre as concentrações do ácido e da base conjugados, pois há uma mistura de ácido acético e acetato de sódio (ácido e base conjugados) devido à hidrólise básica, ou seja, ocorre um tampão.

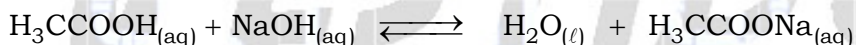
No o ponto de equivalência (P.E) o pH da solução é calculado pela hidrólise do ânion:

$$V_{NaOH \text{ (adicionado)}} = 50 \text{ mL} = 50 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$V_{total} = 50 \text{ mL} + 50 \text{ mL} = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$$

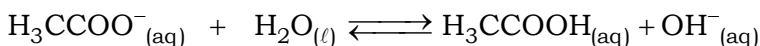
$$n_{NaOH \text{ (adicionado)}} = [NaOH] \times V_{NaOH \text{ (adicionado)}}$$

$$n_{NaOH \text{ (adicionado)}} = 0,1 \text{ mol/L} \times 50 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,005 \text{ mol}$$



$$0,005 \text{ mol} \quad 0,005 \text{ mol} \quad \quad 0,005 \text{ mol} \quad 0,005 \text{ mol}$$

$$[H_3CCOONa] = \frac{0,005 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 0,05 \text{ mol/L}$$



$$0,05 \text{ mol/L} \quad - \quad \quad - \quad \quad - \quad \quad \text{(início)}$$

$$0,05 \text{ mol/L} - x \quad - \quad \quad x \quad \quad x \quad \quad \text{(durante)}$$

$$\underbrace{0,05(1-x)}_{\approx 0,05 \text{ mol/L}} \text{ mol/L} \quad - \quad \quad x \quad \quad x \quad \quad \text{(equilíbrio)}$$

$$K_h = \frac{x \times x}{0,05(1-x)}$$

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

$$x^2 = 0,027777 \times 10^{-9} \approx 28 \times 10^{-12} \Rightarrow x \approx \sqrt{28 \times 10^{-12}} \approx 5,29 \times 10^{-6}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 5,29 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log(5,29 \times 10^{-6}) = 6 - \underbrace{\log 5,29}_{\approx 0,72} \approx 5,28$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - 5,28 = 8,72$$

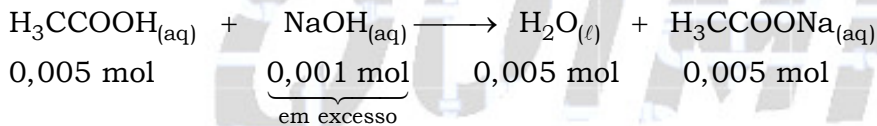
Após o ponto de equivalência o pH é calculado a partir da concentração de OH^- em excesso. Para 50 mL de excesso de NaOH (Volume total de 100 mL), vem:

$$V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ mL} + 50 \text{ mL} = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$$

$$n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \times V$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,10 \times 0,1 = 0,001 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_3\text{CCOOH}} = 0,10 \text{ mol/L} \times 50 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,005 \text{ mol}$$



$$n_{\text{OH}^- (\text{excesso})} = 0,005 - 0,001 = 0,004 \text{ mol}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,004 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 0,04 \text{ mol/L} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{hidrólise do H}_3\text{CCOONa}} = 5,29 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

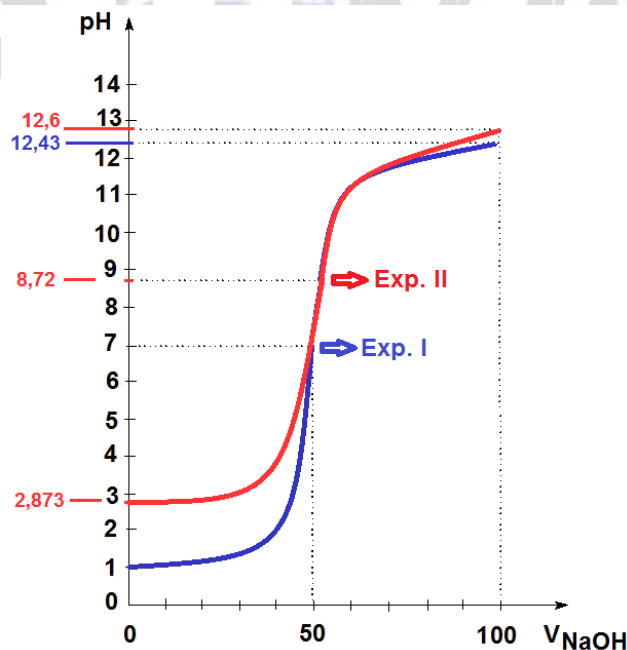
$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = [\text{OH}^-] + [\text{OH}^-]_{\text{hidrólise do H}_3\text{CCOONa}} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol/L} + 5,29 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = 3,999 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \approx 4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

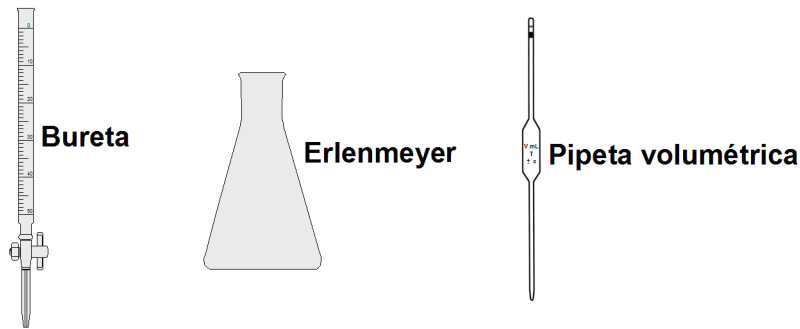
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(4 \times 10^{-2}) = 2 - \underbrace{\log 4}_{\approx 0,6} \approx 1,4$$

$$\text{pH} = 14 - 1,4 = 12,6$$

Esboço do gráfico:



b) Os três instrumentos mais adequados para a realização desse experimento são: bureta, erlenmeyer e pipeta volumétrica. Esquemáticamente:



Questão 24. Um elemento galvânico é constituído por uma placa de ferro e por uma placa de estanho, de mesmas dimensões, imersas em uma solução aquosa $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido cítrico. Considere que esta solução: contém íons ferrosos e estanosos; é ajustada para $\text{pH} = 2$; é isenta de oxigênio; e é mantida nas condições ambientes. Sabendo-se que o ânion citrato reage quimicamente com o cátion $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$, diminuindo o valor do potencial de eletrodo do estanho, determine o valor numérico da relação entre as concentrações dos cátions $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, $([\text{Sn}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}])$, a partir do qual o estanho passa a se comportar como o anodo do par galvânico.

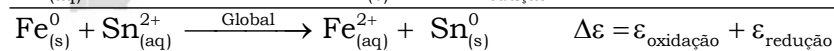
Dados: Potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão:

$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}; E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14.$$

Resolução:

$$E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} (-0,14) > E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} (-0,44 \text{ V})$$

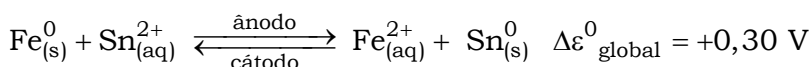
Então,



$$\Delta\epsilon = +0,44 \text{ V} + (-0,14 \text{ V}) = +0,30 \text{ V}$$

$$\Delta\epsilon_{\text{Global}} = +0,30 \text{ V}$$

O ânion citrato reage quimicamente com o cátion $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$, diminuindo o valor do potencial de eletrodo do estanho.



Para o estanho se comportar como ânodo o equilíbrio deve ser deslocado para a esquerda, ou seja,

$$Q = \frac{[\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}]}{[\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}]} \text{ e } \Delta\epsilon_{\text{Global}} = -0,30 \text{ V}.$$

A partir da equação de Nernst pode-se calcular o valor de Q:

No equilíbrio, $\Delta\varepsilon = 0$ V.

$$\Delta\varepsilon^0_{\text{global}} = +0,30 \text{ V}; \quad n = 2; \quad Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}]}{[\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}]}$$

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

$$0 = +0,30 - \frac{0,059}{2} \times \log Q$$

$$0,0295 \times \log Q = +0,30$$

$$\log Q = \frac{0,30}{0,0295}$$

$$\log Q = 10,16949 \Rightarrow \log Q \approx 10,17 \Rightarrow Q = 10^{10,17}$$

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}]}{[\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}]} = 10^{10,17}$$

Invertendo:

$$\frac{[\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}]}{[\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}]} = 10^{-10,17}$$

Valor numérico da relação entre as concentrações dos cátions $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\left(\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$,

a partir do qual o estanho passa a se comportar como o anodo do par galvânico: $10^{-10,17}$.

Questão 25.

a) Considerando que a pressão osmótica da sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) a 25°C é igual a 15 atm, calcule a massa de sacarose necessária para preparar 1,0 L de sua solução aquosa a temperatura ambiente.

b) Calcule a temperatura do ponto de congelamento de uma solução contendo 5,0 g de glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) em 25 g de água. Sabe-se que a constante do ponto de congelamento da água é igual a $1,86^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Determine a fração molar de hidróxido de sódio em uma solução aquosa contendo 50 % em massa desta espécie.

Resolução:

a) Cálculo da massa de sacarose:

$$\Pi = 15 \text{ atm}; \quad V = 1,0 \text{ L}; \quad \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 12 \times 12,01 + 22 \times 1,01 + 11 \times 16,0$$

$$M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 342,34 \text{ g/mol}; \quad R = 8,21 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad T = 25 + 273 = 298 \text{ K.}$$

A pressão osmótica pode ser dada por:

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

$$15 \times 1,0 = \frac{m}{342,34} \times 8,21 \times 10^{-2} \times 298$$

$$m = 209,8889 \text{ g} \approx 209,9 \text{ g}$$

b) Cálculo da temperatura do ponto de congelamento de uma solução contendo 5,0 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em 25 g de água:

$$i = 1 + \alpha(q - 1)$$

$$C_6H_{12}O_6 = 6 \times 12,01 + 12 \times 1,01 + 6 \times 16,0$$

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 180,18 \text{ g/mol}$$

$$q = 1; i = 1 + \alpha(1 - 1) = 1$$

$$K_{\text{congelamento}} = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C kg.mol}^{-1}$$

$$m_{C_6H_{12}O_6} = 5,0 \text{ g}; m_{\text{água}} = 25 \text{ g} = 25 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

$$\Delta T_{\text{congelamento}} = K_{\text{congelamento}} \times \frac{n_{\text{solute}}}{m_{\text{solvente (kg)}}} \times i$$

$$\Delta T_{\text{congelamento}} = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C kg.mol}^{-1} \times \left(\frac{5,0 \text{ g}}{180,18 \text{ g/mol}} \right) \times 1$$

$$\Delta T_{\text{congelamento}} = 2,0646 \text{ } ^\circ\text{C}$$

c) Determinação da fração molar de hidróxido de sódio em uma solução aquosa contendo 50 % em massa desta espécie:

$$NaOH = 22,99 + 16,0 + 1,01 = 40; H_2O = 2 \times 1,01 + 16,0 = 18,02.$$

Tem-se 50 % em massa de NaOH, então:

$$m_{NaOH} = 0,50 \times m; m_{H_2O} = 0,50 \times m$$

$$X_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{n_{NaOH} + n_{H_2O}} \Rightarrow X_{NaOH} = \frac{\frac{m_{NaOH}}{40}}{\frac{m_{NaOH}}{40} + \frac{m_{H_2O}}{18,02}}$$

$$X_{NaOH} = \frac{\frac{0,50 \times m}{40}}{\frac{0,50 \times m}{40} + \frac{0,50 \times m}{18,02}}$$

$$X_{NaOH} = \frac{\frac{0,50 \times m}{40}}{\frac{0,50 \times m \times 18,02 + 0,50 \times m \times 40}{40 \times 18,02}} = \frac{\frac{0,50 \times m}{40}}{\frac{0,50 \times m (18,02 + 40)}{40 \times 18,02}}$$

$$X_{NaOH} = \frac{18,02}{58,02} = 0,3105825$$

$$X_{NaOH} \approx 0,311$$

Questão 26. São dadas as seguintes informações:

I. O polietileno é estável até aproximadamente 340 °C. Acima de 350 °C ele entra em combustão.

II. Para reduzir ou retardar a propagação de chama em casos de incêndio, são adicionados retardantes de chama à formulação dos polímeros.

III. O $Al(OH)_{3(s)}$ pode ser usado como retardante de chama. A aproximadamente 220 °C, ele se decompõe, segundo a reação $2Al(OH)_{3(s)} \longrightarrow Al_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(g)}$, cuja variação de entalpia (ΔH) envolvida é igual a 1170 J.g⁻¹.

IV. Os três requisitos de combustão de um polímero são: calor de combustão, combustível e oxigênio. Os retardantes de chama interferem no fornecimento de um ou mais desses requisitos.

Se $Al(OH)_{3(s)}$ for adicionado a polietileno, cite um dos requisitos de combustão que será influenciado por cada um dos parâmetros abaixo quando a temperatura próxima ao polietileno atingir 350 °C. Justifique resumidamente sua resposta.

a) Formação de $Al_2O_{3(s)}$.

b) Formação de $H_2O_{(g)}$.

c) ΔH de decomposição do $Al(OH)_{3(s)}$.

Resolução:

a) Formação de $Al_2O_{3(s)}$, o requisito influenciado será a combustão.

A formação de uma camada de $Al_2O_{3(s)}$ interfere e diminui o contato do polímero (combustível)

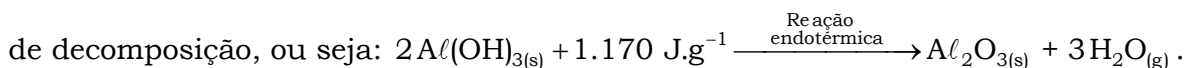
com o oxigênio do ar (comburente) $(2Al(OH)_{3(s)} \longrightarrow \underbrace{Al_2O_{3(s)}}_{\text{camada}} + 3H_2O_{(g)})$.

b) Formação de $H_2O_{(g)}$, o requisito influenciado será a concentração de gás oxigênio.

A formação de água no estado gasoso provoca a diminuição da concentração do gás oxigênio, ou

seja, a concentração do comburente diminui $(2Al(OH)_{3(s)} \longrightarrow Al_2O_{3(s)} + \underbrace{3H_2O_{(g)}}_{\text{gás não combustível}})$.

c) O ΔH de decomposição do $Al(OH)_3(s)$ é positivo ($\Delta H = +1.170 \text{ J.g}^{-1}$), pois se trata de uma reação

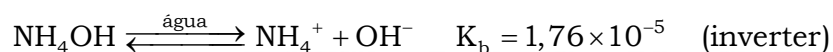


Devido à absorção de calor do meio, temperaturas acima de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ demoram mais para serem atingidas, sendo assim a combustão do polímero é retardada.

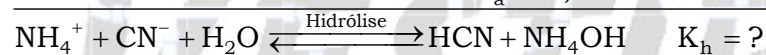
Questão 27. Sabendo que a constante de dissociação do hidróxido de amônio e a do ácido cianídrico em água são, respectivamente, $K_b = 1,76 \times 10^{-5}$ ($pK_b = 4,75$) e $K_a = 6,20 \times 10^{-10}$ ($pK_a = 9,21$), determine a constante de hidrólise e o valor do pH de uma solução aquosa $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de cianeto de amônio.

Resolução:

A constante de dissociação do hidróxido de amônio e a do ácido cianídrico em água são, respectivamente, $K_b = 1,76 \times 10^{-5}$ ($pK_b = 4,75$) e $K_a = 6,20 \times 10^{-10}$ ($pK_a = 9,21$), então:



Então somando as duas equações, vem:

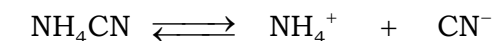


$$K_h = K_w \times \frac{1}{K_b} \times \frac{1}{K_a}$$

$$K_h = 1,0 \times 10^{-14} \times \frac{1}{1,76 \times 10^{-5}} \times \frac{1}{6,20 \times 10^{-10}}$$

$$K_h = 9,16 \times 10^{-1}$$

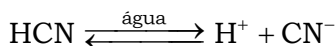
b) Cálculo do pH de uma solução aquosa $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de cianeto de amônio.



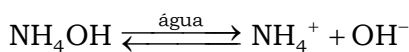
$$0,1 \text{ mol/L} \quad 0,1 \text{ mol/L} \quad 0,1 \text{ mol/L}$$

$$[NH_4CN] = [CN^-] = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_4\text{CN}] = [\text{NH}_4^+] = [\text{CN}^-] = 0,1 \text{ mol/L}$$



$$K_a = [\text{H}^+] \times \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = [\text{H}^+] \times \frac{0,1}{[\text{HCN}]}$$



$$K_b = [\text{OH}^-] \times \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = [\text{OH}^-] \times \frac{0,1}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[\text{H}^+] \times \frac{0,1}{[\text{HCN}]}}{[\text{OH}^-] \times \frac{0,1}{[\text{NH}_4\text{OH}]}}$$

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{OH}^-] \times [\text{HCN}]}$$

Multiplicando e dividindo por $[\text{H}^+]$, vem:

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{H}^+] \times [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+] \times [\text{HCN}]} = \frac{[\text{H}^+]^2 \times [\text{NH}_4\text{OH}]}{K_w \times [\text{HCN}]}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{HCN}] = \mathfrak{M}$$

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{H}^+] \times [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{OH}^-] \times [\text{H}^+] \times [\text{HCN}]} = \frac{[\text{H}^+]^2 \times \mathfrak{M}}{K_w \times \mathfrak{M}}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_a \times K_w}{K_b}$$

Aplicando $-\log$:

$$-\log[\text{H}^+]^2 = -\log\left(\frac{K_a \times K_w}{K_b}\right)$$

$$2(-\log[\text{H}^+]) = -\log K_a - \log K_w + \log K_b$$

$$2\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p}K_w - \text{p}K_b$$

$$2\text{pH} = 9,21 + 14 - 4,75$$

$$\text{pH} = \frac{18,46}{2} = 9,23$$

$$\text{pH} = 9,23$$

Questão 28. Considere duas reações químicas (I e II) envolvendo um reagente X. A primeira (I) é de primeira ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual a 50 s. A segunda (II) é de segunda ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual à metade da primeira reação. Considere que a concentração inicial de X nas duas reações é igual a $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Em um gráfico de concentração de X (mol.L^{-1}) versus tempo (de 0 até 200 s), em escala, trace as curvas de consumo de X para as duas reações. Indique com I a curva que representa a reação de primeira ordem e, com II, a que representa a reação de segunda ordem.

Resolução:

A primeira (I) é de primeira reação química é de primeira ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual a 50 s. Então, $X \rightarrow \text{produtos}$ e $[X] = [X]_0 \times e^{-Kt}$.

Simplificadamente,

$$[X]_0 = 1,00 \text{ mol/L}; t(1/2) = 50 \text{ s}; t = 4 \times 50 \text{ s}$$

$$1,00 \text{ mol/L} \xrightarrow{50 \text{ s}} \frac{1,00}{2} \text{ mol/L} \xrightarrow{50 \text{ s}} \frac{1,00}{4} \text{ mol/L} \xrightarrow{50 \text{ s}} \frac{1,00}{8} \text{ mol/L} \xrightarrow{50 \text{ s}} \frac{1,00}{16} \text{ mol/L}$$

Para uma reação de segunda ordem a equação da velocidade é dada por: $\text{Velocidade} = K[X]^2$.

$$\text{Verificamos que: } \frac{1}{[X]} = Kt + \frac{1}{[X]_0}$$

$$\frac{1}{\left(\frac{[X]_0}{2}\right)} = Kt(1/2) + \frac{1}{[X]_0}$$

$$\frac{2}{[X]_0} = Kt(1/2) + \frac{1}{[X]_0} \Rightarrow Kt(1/2) = \frac{2}{[X]_0} - \frac{1}{[X]_0}$$

$$Kt(1/2) = \frac{1}{[X]_0}$$

$$t(1/2) = \frac{50 \text{ s}}{2} = 25 \text{ s}; [X]_0 = 1,00 \text{ mol/L}$$

$$K \times 25 = \frac{1}{1,00} \Rightarrow K = \frac{1}{25}$$

Vem,

$$\frac{1}{[X]} = \frac{1}{25}t + \frac{1}{[X]_0}$$

$$[X]_0 = 1,00 \text{ mol/L}$$

$$\frac{1}{[X]} = \frac{1}{25}t + 1 \Rightarrow [X] = \frac{1}{\frac{1}{25}t + 1}$$

$$\text{Para } t = 0 \text{ s} \Rightarrow [X] = \frac{1}{\frac{1}{25} \times 0 + 1} = 1$$

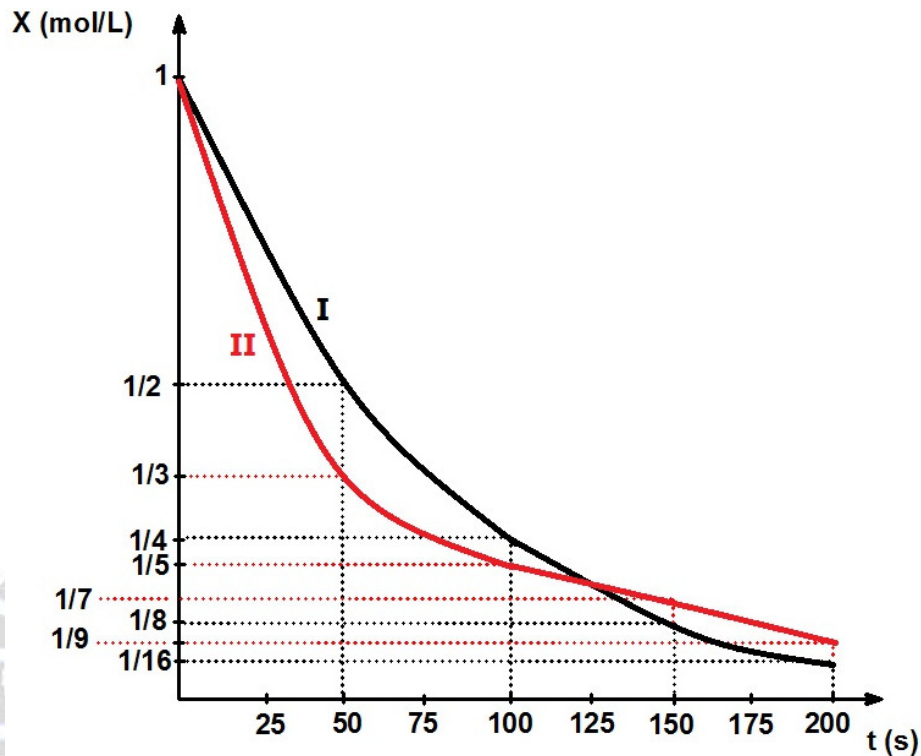
$$\text{Para } t = 50 \text{ s} \Rightarrow [X] = \frac{1}{\frac{1}{25} \times 50 + 1} = \frac{1}{3}$$

$$\text{Para } t = 100 \text{ s} \Rightarrow [X] = \frac{1}{\frac{1}{25} \times 100 + 1} = \frac{1}{5}$$

$$\text{Para } t = 150 \text{ s} \Rightarrow [X] = \frac{1}{\frac{1}{25} \times 150 + 1} = \frac{1}{7}$$

$$\text{Para } t = 200 \text{ s} \Rightarrow [X] = \frac{1}{\frac{1}{25} \times 200 + 1} = \frac{1}{9}$$

Curvas de consumo de X para as duas reações:



Questão 29. Um tanque de estocagem de produtos químicos foi revestido internamente com níquel puro para resistir ao efeito corrosivo de uma solução aquosa ácida contida em seu interior. Para manter o líquido aquecido, foi acoplado junto ao tanque um conjunto de resistores elétricos alimentados por um gerador de corrente contínua. Entretanto, uma falha no isolamento elétrico do circuito dos resistores promoveu a eletrificação do tanque, ocasionando um fluxo de corrente residual de intensidade suficiente para desencadear o processo de corrosão eletrolítica do revestimento metálico.

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

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

Resolução:

a) Cálculo da massa, expressa em gramas, de átomos de níquel que constituem a monocamada atômica do revestimento metálico:

$$n_{\text{níquel}} = 5,0 \times \frac{1,61 \times 10^{19} \text{ átomos de Ni}}{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de Ni}}$$

(em 1 m²)

$$5,0 \times \frac{1,61 \times 10^{19} \text{ átomos de Ni}}{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de Ni}} = \frac{m_{\text{níquel}}}{M_{\text{níquel}}}$$

$$5,0 \times \frac{1,61 \times 10^{19} \text{ átomos de Ni}}{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de Ni}} = \frac{m_{\text{níquel}}}{58,69}$$

$$m_{\text{níquel}} = 78,48 \times 10^{-4} \text{ g}$$

b) Cálculo do tempo necessário, expresso em segundos, para que a massa de níquel da monocamada atômica seja consumida:

$$5 \text{ m}^2 = 5 \times (10^2 \text{ cm})^2 = 5 \times 10^4 \text{ cm}^2$$

$$d_{\text{corrente}} = 7,0 \frac{\mu\text{.A}}{\text{cm}^2} = 7,0 \times 10^{-6} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

$$i = 7,0 \times 10^{-6} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \times 5 \times 10^4 \text{ cm}^2$$

$$i = 35 \times 10^{-2} \text{ A}$$

$$Q = i \times t = 35 \times 10^{-2} \times t$$

$$\text{Ni}_{(s)} \longrightarrow \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$

$$58,69 \text{ g} \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} 2 \times 9,65 \times 10^4 \text{ C}$$

$$78,48 \times 10^{-4} \text{ g} \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} 35 \times 10^{-2} \times t$$

$$35 \times 10^{-2} \times t \times 58,69 \text{ g} = 78,48 \times 10^{-4} \text{ g} \times 2 \times 9,65 \times 10^4 \text{ C}$$

$$t = \frac{78,48 \times 10^{-4} \text{ g} \times 2 \times 9,65 \times 10^4 \text{ C}}{35 \times 10^{-2} \times 58,69 \text{ g}}$$

$$t = 0,7373677 \times 10^2 \text{ s} \approx 73,74 \text{ s}$$

Questão 30. É descrita uma sequência de várias etapas experimentais com suas respectivas observações:

- I. Dissolução completa de um fio de cobre em água de bromo em excesso com formação de uma solução azulada A.
- II. Evaporação completa da solução A e formação de um sólido marrom B.
- III. Aquecimento do sólido B a 500 °C, com formação de um sólido branco de CuBr e um gás marrom C.

IV. Dissolução de CuBr em uma solução aquosa concentrada de ácido nítrico, formando uma nova solução azulada D e liberação de dois gases: C e E.

V. Evaporação da solução azulada D com formação de um sólido preto F e liberação de dois gases: E e G.

VI. Reação a quente do sólido F com hidrogênio gasoso e na ausência de ar, formando um sólido avermelhado H e liberando água.

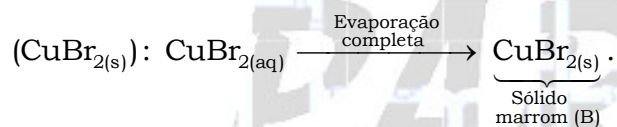
Baseando-se nesta descrição, apresente as fórmulas moleculares das substâncias B, C, E, F, G e H.

Resolução:

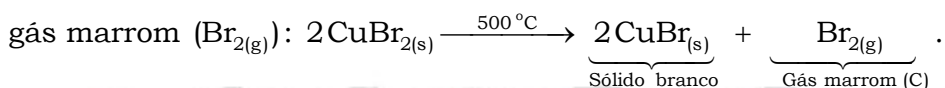
I. Dissolução completa de um fio de cobre ($\text{Cu}_{(s)}$) em água de bromo ($\text{Br}_{2(aq)}$) em excesso com formação de uma solução azulada de brometo de cobre II ($\text{CuBr}_{2(aq)}$):



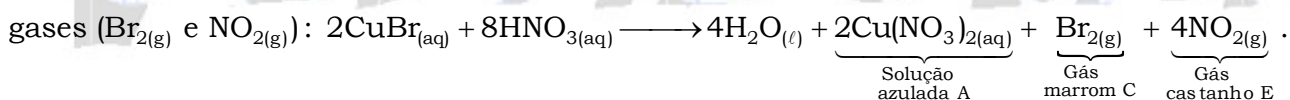
II. Evaporação completa da solução de brometo de cobre II ($\text{CuBr}_{2(aq)}$) e formação do sólido marrom ($\text{CuBr}_{2(s)}$):



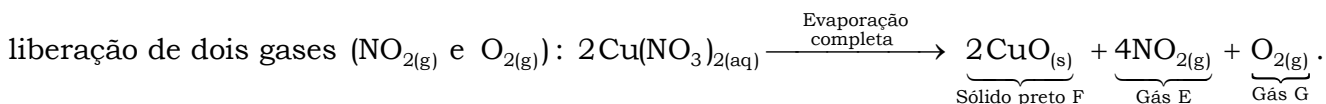
III. Aquecimento do sólido ($\text{CuBr}_{2(s)}$) a $500\text{ }^\circ\text{C}$, com formação de um sólido branco de CuBr e um gás marrom ($\text{Br}_{2(g)}$):



IV. Dissolução de CuBr em uma solução aquosa concentrada de ácido nítrico ($\text{HNO}_{3(aq)}$), formando uma nova solução azulada de nitrato de cobre II ($\text{Cu(NO}_3)_2(aq)}$) e liberação de dois gases ($\text{Br}_{2(g)}$ e $\text{NO}_{2(g)}$):



V. Evaporação da solução azulada de $\text{Cu(NO}_3)_2(aq)$ com a formação de um sólido preto ($\text{CuO}_{(s)}$) e liberação de dois gases ($\text{NO}_{2(g)}$ e $\text{O}_{2(g)}$):



VI. Reação a quente do óxido de cobre II sólido ($\text{CuO}_{(s)}$) com hidrogênio gasoso ($\text{H}_{2(g)}$) e na ausência de ar, formando um sólido avermelhado ($\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$) e liberando água ($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$):

