

ITA 2021

Primeira fase e Segunda fase

DADOS EVENTUALMENTE NECESSÁRIOS

CONSTANTES

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

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

Carga elementar = $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

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

Constante de Planck (h) = $6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

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

Número de Euler (e) = 2,72

DEFINIÇÕES

Pressão: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 1,01325 \text{ bar}$

Energia: $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 6,24 \times 10^{18} \text{ eV}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C e 1 atm

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

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

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

(ua) = unidades arbitrárias. u.m.a = unidade de massa atômica.

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

$\ln X = 2,3 \log X$

EPH = eletrodo padrão de hidrogênio

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
H	1	1,01
C	6	12,01
N	7	14,01
O	8	16,00
F	9	19,00
Na	11	22,99
Al	13	26,98
S	16	32,06
Cl	17	35,45
Ar	18	39,95
K	19	39,10

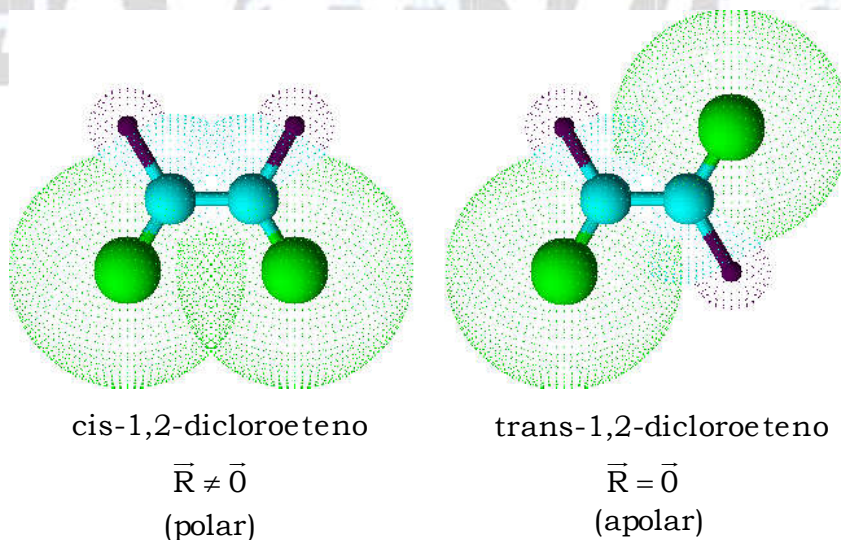
Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g.mol ⁻¹)
Ca	20	40,08
Cr	24	52,00
Mn	25	54,94
Fe	26	55,85
Ga	31	69,72
Br	35	79,90
Xe	54	131,29
Ce	58	140,12
Pb	82	207,19

Questão 56. Considerando substâncias comparadas nas mesmas condições de pressão e temperatura, assinale a opção que apresenta a afirmação ERRADA sobre interações intermoleculares na fase líquida.

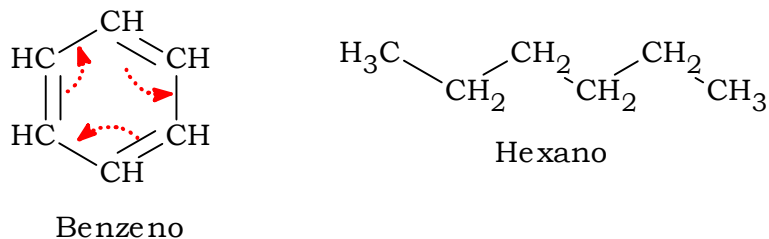
- A () Cis-1,2-dicloroeteno tem maior tensão superficial que trans-1,2-dicloroeteno.
 B () Benzeno tem maior tensão superficial que hexano.
 C () Propanona tem maior viscosidade que butano.
 D () Tiofenol tem maior viscosidade que fenol.
 E () A capilaridade da água em um tubo de vidro é maior que a do etanol.

Resolução: alternativa D

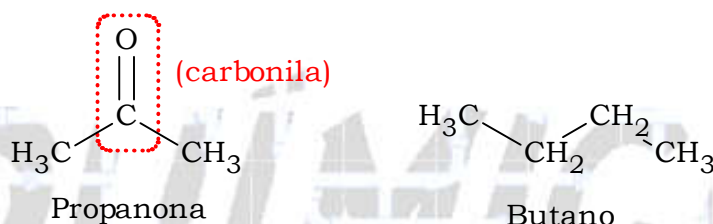
A. Certa. O Cis-1,2-dicloroeteno tem maior tensão superficial que trans-1,2-dicloroeteno, pois é mais polar, ou seja, forma interações intermoleculares mais fortes.



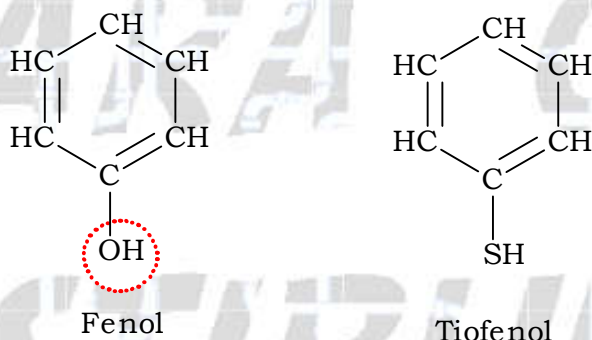
B. Certa. O Benzeno tem maior tensão superficial que hexano, pois apresenta cadeia fechada com ressonância, o que pode induzir polarização na estrutura.



C. Certa. A Propanona tem maior viscosidade que butano (hidrocarboneto apolar), pois apresenta um grupo carbonila o que contribui para esta estrutura apresentar maior polaridade e consequente interação molecular.



D. Errada. O fenol tem maior viscosidade do que o tiofenol, pois apresenta o grupo -OH que faz interações do tipo ligações de hidrogênio que são mais intensas do que as interações realizadas pelo grupo -SH presente no tiofenol.



E. Certa. Quanto menor o diâmetro de um tubo de vidro, mais a água sobe nele, ou seja, as moléculas de água são atraídas pelo vidro (adesão) e se espalham sobre a sua superfície. As ligações de hidrogênio (forças de coesão) mantêm as moléculas de água unidas criando uma tensão superficial (interface da água com o ar). A ascensão capilar é diretamente proporcional à tensão superficial do líquido e ao grau de adesão à superfície sólida.

Conclui-se que a capilaridade da água em um tubo de vidro é maior que a do etanol.



Questão 57. Sejam dadas as reações no equilíbrio envolvidas nos processos de carga e descarga de uma bateria chumbo-ácido e seus respectivos potenciais padrão de eletrodo *versus* EPH (E°) ou constantes de dissociação ácidas (K_a), todos a 25 °C.

Semirreações principais :	E° (V)
i. $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0,36
ii. $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$	-0,30
iii. $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	1,63
iv. $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	1,69

Semirreações secundárias :	E° (V)
v. $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,00
vi. $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	1,23

Reações de equilíbrio ácido-base :	K_a
vii. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$	grande
viii. $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	1×10^2

Sabe-se que a bateria converte Pb e PbO_2 em PbSO_4 na descarga e que, em condições normais, o pH da solução eletrolítica é menor que 1.

A respeito dessa bateria, foram feitas as seguintes afirmações:

I. Em condições normais, durante a descarga, a semirreação principal que ocorre no ânodo é a **i** e, no cátodo, é a **iv**.

II. Em condições normais, o potencial da bateria no equilíbrio pode ser representado por $E = 1,93 - 0,06\text{pH} + 0,06\log[\text{HSO}_4^-]$.

III. Em condições padrão, a eletrólise da água sempre acontece.

IV. Em $\text{pH} \sim 2$, os potenciais das semirreações secundárias igualam-se aos potenciais das semirreações principais do ânodo e do cátodo, respectivamente, portanto a eletrólise da água não ocorre quando o eletrólito tem $\text{pH} > 2$.

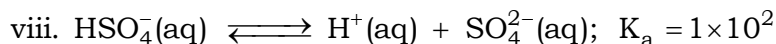
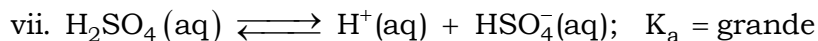
Considerando apenas argumentos baseados no equilíbrio termodinâmico a 25 °C, está(ão)

ERRADA(S) apenas a(s) afirmação(ões)

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

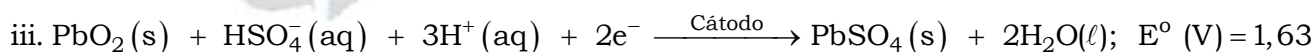
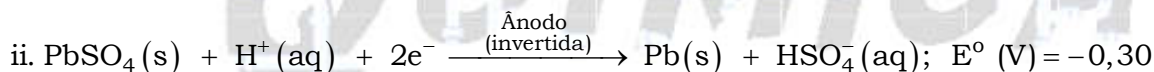
Resolução: alternativa B

I. Errada. Em condições normais, o pH da solução eletrolítica é menor que 1, ou seja, $[H^+] > 10^{-1} \text{ mol/L}$.



Analisando as reações de equilíbrio fornecidas no enunciado verifica-se que $K_{vii} > K_{viii}$, ou seja, para valores de pH menores do que 1 (um) a concentração de HSO_4^- é maior do que a concentração de SO_4^{2-} . As equações ii e iii apresentam os íons HSO_4^- , logo devem ser utilizadas nas condições citadas.

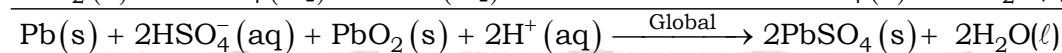
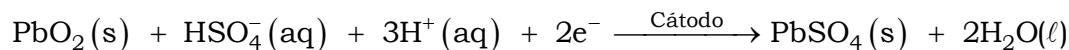
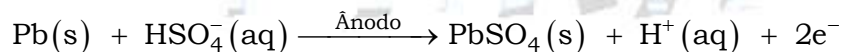
1,63 V > -0,30 V, então



II. Certa. A partir de ii e iii, vem:

$$1,63 \text{ V} > -0,30 \text{ V} \Rightarrow \Delta E = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$$

$$\Delta E = 1,63 \text{ V} - (-0,30 \text{ V}) = +1,93 \text{ V}$$



$$K = \frac{1}{[HSO_4^-]^2 \times [H^+]^2}$$

Aplicando a equação de Nernst, vem:

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

$$n = 2 \text{ (2 mols de } e^-); \quad K = [HSO_4^-]^{-2} \times [H^+]^{-2}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{2} \times \log \left([HSO_4^-]^{-2} \times [H^+]^{-2} \right)$$

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{2} \times \left(-2 \log [HSO_4^-] - 2 \log [H^+] \right) \Rightarrow E = E^\circ - 0,06 \times \left(-\log [HSO_4^-] - \underbrace{\log [H^+]}_{\text{pH}} \right)$$

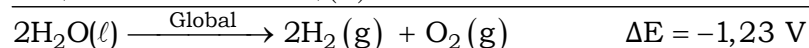
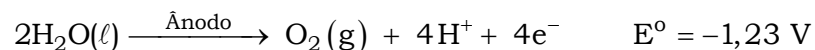
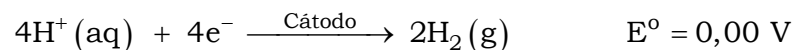
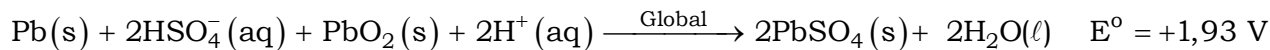
$$E = E^\circ - 0,06 \times \left(-\log [HSO_4^-] - \underbrace{\log [H^+]}_{\text{pH}} \right) \Rightarrow E = E^\circ - 0,06 \times \text{pH} + 0,06 [HSO_4^-]$$

III. Certa. Como a tensão da bateria é sempre maior do que aquela necessária para a eletrólise da água, conclui-se que, em condições padrão, a eletrólise da água sempre acontece.

Condições padrão:

$$25\text{ }^\circ\text{C em pH 0 e } [\text{H}^+] = 1,0\text{ mol/L}$$

$$25\text{ }^\circ\text{C em pH 7 e } [\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$$

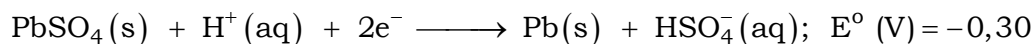


$$\underbrace{+1,93\text{ V}}_{\text{Bateria}} > \underbrace{-1,23\text{ V}}_{\text{Água}}$$

IV. Errada. Observa-se que para $\text{pH} \sim 2 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-2}\text{ mol/L}$.

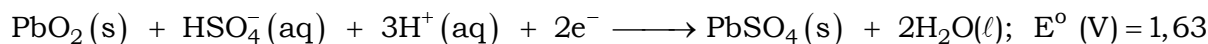
Cálculo do potencial das semirreações principais em $\text{pH} \sim 2$:

Considerando $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-]$.



$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \times \log \frac{[\text{HSO}_4^-]^1}{[\text{H}^+]^1} \Rightarrow E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \times \log \frac{[\text{H}^+]^1}{[\text{H}^+]^1} \Rightarrow E = E^\circ$$

$$E_{\text{ii}} = -0,30\text{ V}$$

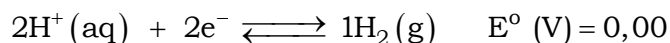


$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \times \log \frac{1}{[\text{HSO}_4^-]^1 [\text{H}^+]^3} \Rightarrow E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \times \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4}$$

$$E_{\text{iii}} = 1,63 - \frac{0,06}{2} \times \log \frac{1}{(10^{-2})^4} \Rightarrow E = +1,39\text{ V}$$

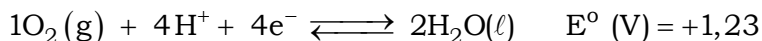
Cálculo do potencial das semirreações secundárias em $\text{pH} \sim 2$:

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2} = 1\text{ atm}$$



$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \times \log \frac{(p_{\text{H}_2})^1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E = 0,00 - \frac{0,06}{2} \times \log \frac{1}{(10^{-2})^2} \Rightarrow E_{\text{v}} = -0,12\text{ V}$$



$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \times \log \frac{1}{(\text{pO}_2)^1 [\text{H}^+]^4}$$

$$E = +1,23 - \frac{0,06}{4} \times \log \frac{1}{(10^{-2})^4} \Rightarrow E_{\text{vi}} = +1,11 \text{ V}$$

Potenciais das reações principais:

$$E_{\text{ii}} = -0,30 \text{ V}$$

$$E_{\text{iii}} = +1,39 \text{ V}$$

Potenciais das reações secundárias:

$$E_{\text{v}} = -0,12 \text{ V}$$

$$E_{\text{vi}} = +1,11 \text{ V}$$

Conclusão: em pH~ 2, os potenciais das semirreações secundárias são diferentes dos potenciais das semirreações principais.

Questão 58. Considere as seguintes proposições a respeito da química de compostos de carbono:

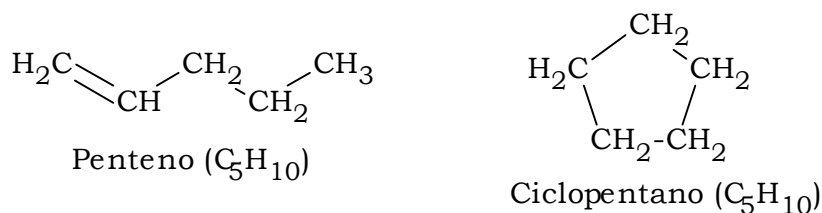
- I.** Penteno e ciclopentano não são isômeros estruturais, enquanto butano e ciclobutano são.
- II.** Cloroeteno pode sofrer polimerização por adição, enquanto o tetrafluoretano não.
- III.** 2-Bromopropano é opticamente ativo, enquanto 1,2-dicloropentano não é.
- IV.** Sob exposição à luz, a reação entre cloro e metano ocorre por substituição. Por outro lado, na ausência de luz, a reação entre bromo e eteno ocorre por adição.
- V.** A desidratação intramolecular de alcoóis orgânicos forma alcenos.

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

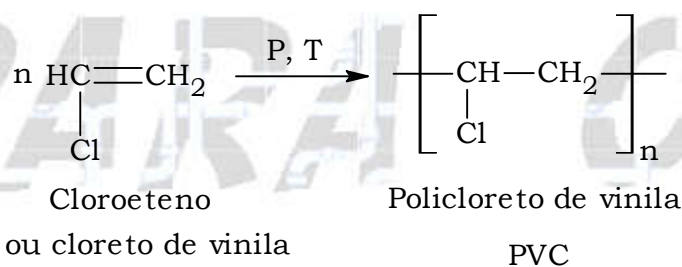
- A () I, II, III e V.
- B () I e IV.
- C () II, III e V.
- D () II, IV e V.
- E () III e IV.

Resolução: alternativa D

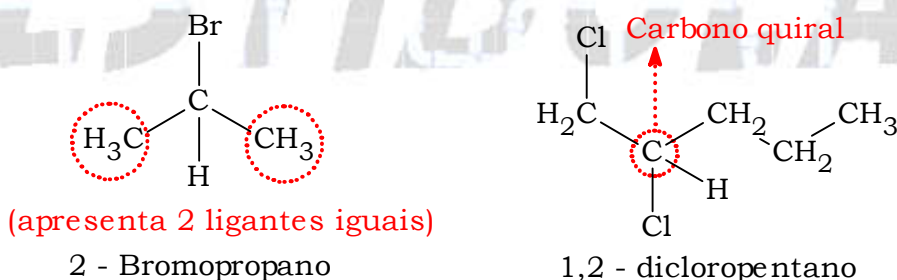
I. Incorreta. Penteno (C_5H_{10}) e ciclopentano (C_5H_{10}) são isômeros estruturais, enquanto butano (C_4H_{10}) e ciclobutano (C_4H_8) não são isômeros.



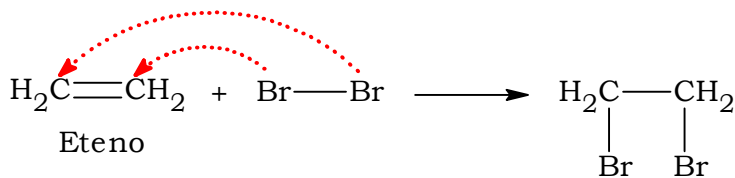
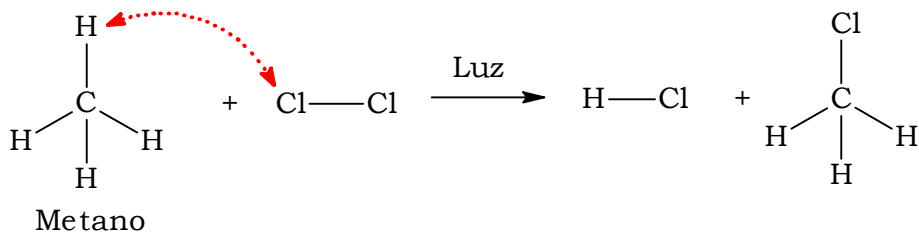
II. Correta. Cloroeteno pode sofrer polimerização por adição, enquanto o tetrafluoretano não, pois o Cloroeteno apresenta insaturação (dupla ligação) e o tetrafluoretano não apresenta este tipo de ligação.



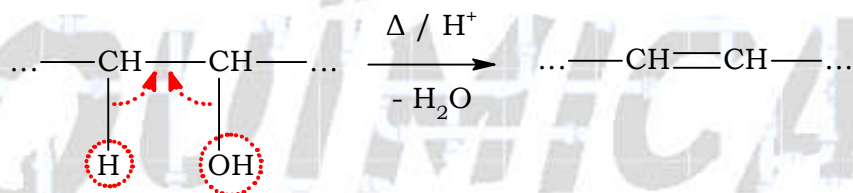
III. Incorreta. 2-Bromopropano não é opticamente ativo, ou seja, não apresenta carbono assimétrico ou quiral, enquanto 1,2-dicloropentano é.



IV. Correta. Sob exposição à luz, a reação entre cloro e metano ocorre por substituição. Por outro lado, na ausência de luz, a reação entre bromo e eteno ocorre por adição devido à presença da insaturação.



V. Correta. A desidratação intramolecular de alcoóis orgânicos forma alcenos.



Questão 59. Considere a reação genérica $A + 2B \rightarrow C$, cuja lei de velocidade é dada por $v = k[A]^\alpha [B]^\beta$.

Em um estudo cinético, foram obtidas as velocidades da reação em cinco experimentos distintos, em que as concentrações das espécies A e B variaram conforme a tabela abaixo.

Experimento	[A] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	[B] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	v ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
1	0,025	0,010	$2,5 \times 10^{-6}$
2	X	0,020	$2,0 \times 10^{-5}$
3	0,025	0,005	$1,25 \times 10^{-6}$
4	0,100	0,005	Y
5	0,050	0,010	$1,0 \times 10^{-5}$

Com base nesses experimentos, assinale a opção que apresenta os valores corretos de α , β , k, X e Y, respectivamente.

- A () 1; 1; 1×10^{-2} ; $1,0 \times 10^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-6}$
 B () 1; 2; 1,0; $1,0 \times 10^{-3}$ e $5,0 \times 10^{-4}$
 C () 1; 2; 1,0; $5,0 \times 10^{-2}$ e $2,5 \times 10^{-4}$
 D () 2; 1; 0,4; $2,5 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$
 E () 2; 1; 0,4; $5,0 \times 10^{-2}$ e $2,0 \times 10^{-5}$

Resolução: alternativa E

Utilizando os experimentos 1 e 5, vem:

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

$$\frac{\text{Experimento 1}}{\text{Experimento 5}}: \frac{2,5 \times 10^{-6}}{1,0 \times 10^{-5}} = \frac{[0,025]^\alpha \cancel{[0,010]^\beta}}{[0,050]^\alpha \cancel{[0,010]^\beta}}$$

$$0,25 = \frac{(25 \times 10^{-3})^\alpha}{(50 \times 10^{-3})^\alpha} \times 1 \Rightarrow 0,25 = 0,5^\alpha \Rightarrow (0,5)^2 = 0,5^\alpha \Rightarrow \boxed{\alpha = 2}$$

Utilizando os experimentos 1 e 3, vem:

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

$$\frac{\text{Experimento 1}}{\text{Experimento 3}}: \frac{2,5 \times 10^{-6}}{1,25 \times 10^{-6}} = \frac{\cancel{[0,025]^\alpha} [0,010]^\beta}{\cancel{[0,025]^\alpha} [0,005]^\beta}$$

$$2 = 1 \times \frac{(10 \times 10^{-3})^\beta}{(5 \times 10^{-3})^\beta} \Rightarrow 2^1 = 2^\beta \Rightarrow \boxed{\beta = 1}$$

Utilizando o experimento 1, vem:

$$v = k[A]^2 [B]^1$$

$$2,5 \times 10^{-6} = k(0,025)^2 (0,010)^1$$

$$k = \frac{2,5 \times 10^{-6}}{(0,025)^2 (0,010)^1} \Rightarrow k = \frac{2,5 \times 10^{-6}}{(2,5 \times 10^{-2})^2 (10^{-2})^1} \Rightarrow \boxed{k = 0,4}$$

Utilizando o experimento 2, vem:

$$v = k[A]^2 [B]^1$$

$$2,0 \times 10^{-5} = 0,4 \times (X)^2 \times (0,020)^1$$

$$X^2 = \frac{2,0 \times 10^{-5}}{0,4 \times 0,020} \Rightarrow X^2 = \frac{2,0 \times 10^{-5}}{8 \times 10^{-3}} \Rightarrow X^2 = \frac{2,0 \times 10^{-2}}{8}$$

$$X = \sqrt{\frac{1,0 \times 10^{-2}}{4}} = 0,5 \times 10^{-1} \Rightarrow \boxed{X = 5,0 \times 10^{-2}}$$

Utilizando o experimento 4, vem:

$$v = k[A]^2 [B]^1$$

$$Y = 0,4(0,100)^2 (0,005)^1$$

$$Y = 0,4 \times 10^{-2} \times 5 \times 10^{-3} \Rightarrow \boxed{Y = 2,0 \times 10^{-5}}$$

Questão 60. Considere as seguintes proposições sobre ligações químicas:

I. O comprimento de ligação e a energia de ligação são influenciados pela multiplicidade da ligação, pela ressonância e pelo raio atômico.

II. Cargas formais consideram ligações químicas perfeitamente covalentes ao assumir que os elétrons são igualmente compartilhados.

III. O poder de polarização de um cátion é maior quanto maiores forem o seu volume e a sua carga. A interação deste cátion com um ânion altamente polarizável tende a apresentar um maior caráter covalente.

IV. Na ressonância há uma diminuição da energia em função da contribuição de estruturas que possuem a mesma geometria, porém com diferentes arranjos dos elétrons.

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

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

Resolução: alternativa D

I. Certa. O comprimento de ligação e a energia de ligação são influenciados pela multiplicidade da ligação (simples, dupla ou tripla), pela ressonância (deslocalização de elétrons) e pelo raio atômico (distância entre os núcleos atômicos).

Exemplo:

Comprimento de ligação $C \equiv C < \text{Comprimento de ligação } C = C < \text{Comprimento de ligação } C - C$
Energia de ligação $C \equiv C > \text{Energia de ligação } C = C > \text{Energia de ligação } C - C$

II. Certa. Cargas formais consideram ligações químicas perfeitamente covalentes ao assumir que os elétrons são igualmente compartilhados pelos átomos ligados.

III. Errada. Quanto maior a carga e menor o volume do cátion, maior o poder de polarização. A interação entre cátions e ânions altamente polarizáveis tende a formar retículos cristalinos.

IV. Certa. Na ressonância há uma diminuição da energia em função da contribuição de estruturas que possuem a mesma geometria, porém com diferentes arranjos dos elétrons deslocalizados formando ligações intermediárias.

Questão 61. Sabe-se que a condutividade molar (Λ) de uma solução iônica é dada pela razão entre a condutividade dessa solução (κ) e sua concentração molar. Considere soluções diluídas de CaCl_2 , NaCl e KCl com iguais concentrações em massa, para as quais são observadas as seguintes razões entre condutividades molares e entre massas molares (MM):

$$\Lambda_{\text{CaCl}_2}/\Lambda_{\text{NaCl}} = 1,9; \quad \Lambda_{\text{CaCl}_2}/\Lambda_{\text{KCl}} = 1,8; \quad \text{MM}_{\text{CaCl}_2}/\text{MM}_{\text{NaCl}} = 1,9; \quad \text{MM}_{\text{CaCl}_2}/\text{MM}_{\text{KCl}} = 1,5.$$

Com base nessas informações, assinale a opção CORRETA entre as condutividades das soluções.

A () $\kappa_{\text{CaCl}_2} = \kappa_{\text{NaCl}} = \kappa_{\text{KCl}}$

B () $\kappa_{\text{CaCl}_2} = \kappa_{\text{NaCl}} > \kappa_{\text{KCl}}$

C () $\kappa_{\text{CaCl}_2} > \kappa_{\text{NaCl}} > \kappa_{\text{KCl}}$

D () $\kappa_{\text{CaCl}_2} < \kappa_{\text{NaCl}} = \kappa_{\text{KCl}}$

E () $\kappa_{\text{CaCl}_2} < \kappa_{\text{NaCl}} < \kappa_{\text{KCl}}$

Resolução: alternativa B

De acordo com o texto, a condutividade molar (Λ) de uma solução iônica é dada pela razão entre a condutividade dessa solução (κ) e sua concentração molar:

Dados :

$$\Lambda_{\text{CaCl}_2}/\Lambda_{\text{NaCl}} = 1,9$$

$$\Lambda_{\text{CaCl}_2}/\Lambda_{\text{KCl}} = 1,8$$

$$\text{MM}_{\text{CaCl}_2}/\text{MM}_{\text{NaCl}} = 1,9$$

$$\text{MM}_{\text{CaCl}_2}/\text{MM}_{\text{KCl}} = 1,5$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{\mathfrak{M}} \Rightarrow \Lambda = \frac{\kappa}{\left(\frac{n_s}{V}\right)} \Rightarrow \Lambda = \frac{\kappa}{\left(\frac{m_s}{M_s \times V}\right)} \Rightarrow \Lambda = \frac{\kappa \times M_s}{\left(\frac{m_s}{V}\right)} \Rightarrow \Lambda = \frac{\kappa \times M_s}{C_s}$$

C_s (concentração em massa) é igual para CaCl_2 , NaCl e KCl .

$$\Lambda_{\text{CaCl}_2} = \frac{\kappa \times M_{\text{CaCl}_2}}{C_s}; \quad \Lambda_{\text{NaCl}} = \frac{\kappa \times M_{\text{NaCl}}}{C_s}; \quad \Lambda_{\text{KCl}} = \frac{\kappa \times M_{\text{KCl}}}{C_s}$$

$$\frac{\Lambda_{\text{CaCl}_2}}{\Lambda_{\text{NaCl}}} = \frac{\left(\frac{\kappa_{\text{CaCl}_2} \times M_{\text{CaCl}_2}}{C_s}\right)}{\left(\frac{\kappa_{\text{NaCl}} \times M_{\text{NaCl}}}{C_s}\right)}$$

$$\underbrace{\left(\frac{\Lambda_{\text{CaCl}_2}}{\Lambda_{\text{NaCl}}}\right)}_{1,9} = \left(\frac{\kappa_{\text{CaCl}_2}}{\kappa_{\text{NaCl}}}\right) \times \underbrace{\left(\frac{M_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{NaCl}}}\right)}_{1,9}$$

$$1,9 = \left(\frac{\kappa_{\text{CaCl}_2}}{\kappa_{\text{NaCl}}}\right) \times 1,9 \Rightarrow \boxed{\kappa_{\text{CaCl}_2} = \kappa_{\text{NaCl}}}$$

$$\frac{\Lambda_{\text{CaCl}_2}}{\Lambda_{\text{KCl}}} = \frac{\left(\frac{\kappa_{\text{CaCl}_2} \times M_{\text{CaCl}_2}}{C_s} \right)}{\left(\frac{\kappa_{\text{KCl}} \times M_{\text{KCl}}}{C_s} \right)}$$

$$\underbrace{\left(\frac{\Lambda_{\text{CaCl}_2}}{\Lambda_{\text{KCl}}} \right)}_{1,8} = \left(\frac{\kappa_{\text{CaCl}_2}}{\kappa_{\text{KCl}}} \right) \times \underbrace{\left(\frac{M_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{KCl}}} \right)}_{1,5}$$

$$1,8 = \left(\frac{\kappa_{\text{CaCl}_2}}{\kappa_{\text{KCl}}} \right) \times 1,5 \Rightarrow \frac{\kappa_{\text{CaCl}_2}}{\kappa_{\text{KCl}}} = 1,2 \Rightarrow \kappa_{\text{CaCl}_2} = 1,2 \times \kappa_{\text{KCl}}$$

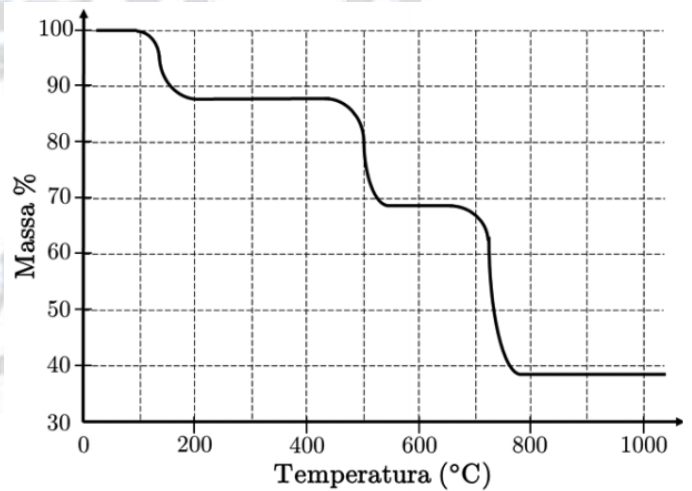
$\kappa_{\text{CaCl}_2} > \kappa_{\text{KCl}}$

Conclusão: $\kappa_{\text{CaCl}_2} = \kappa_{\text{NaCl}} > \kappa_{\text{KCl}}$.

Questão 62. A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica empregada para avaliar o comportamento térmico de amostras mensurando a variação de massa.

A figura mostra a curva de TGA típica para o oxalato de cálcio monohidratado, submetido a uma taxa constante de aquecimento, sob fluxo de um gás inerte.

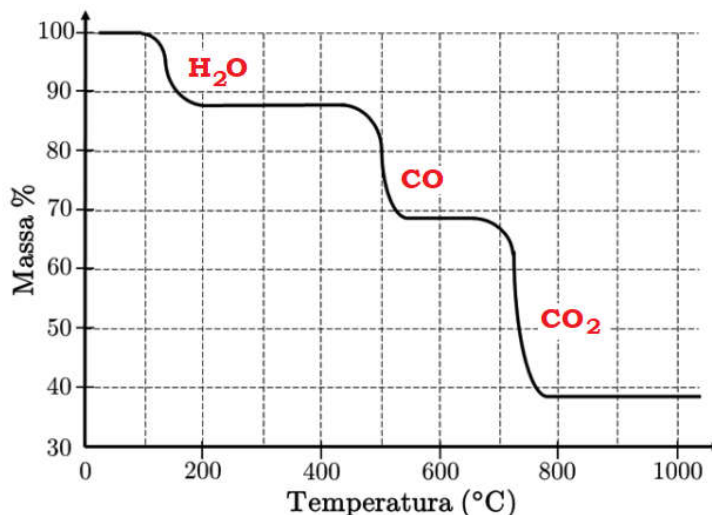
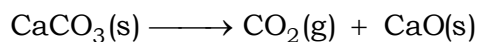
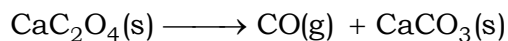
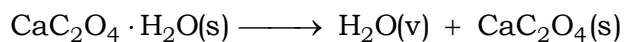
Com base nessa figura e sabendo que a massa inicial corresponde a 100 %, é ERRADO afirmar que



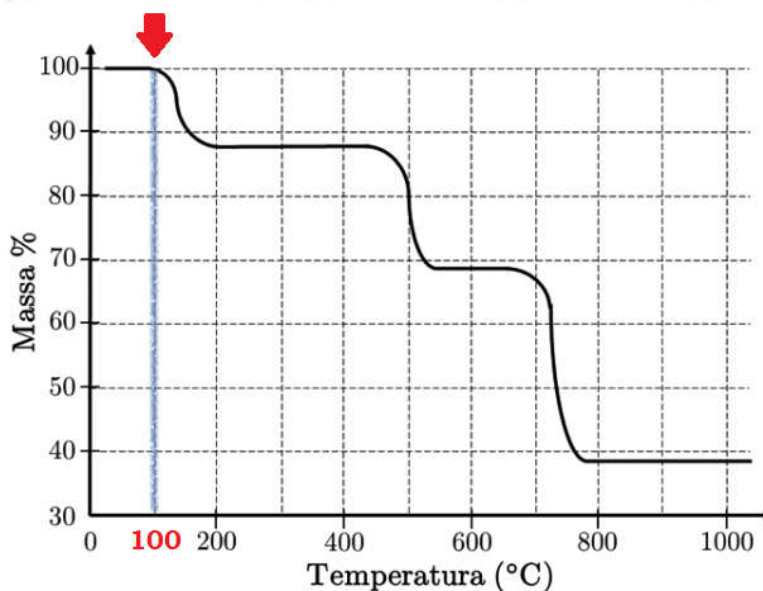
- A () a decomposição térmica do oxalato de cálcio ocorre em três etapas.
- B () água de hidratação é eliminada da estrutura cristalina do oxalato de cálcio a temperatura maior que 100 °C.
- C () a decomposição do oxalato de cálcio ocorre com formação de monóxido e de dióxido de carbono.
- D () o evento térmico que ocorre a 800 °C leva à formação de cal virgem.
- E () na decomposição do oxalato de cálcio, praticamente 40 % da amostra é perdida na forma de gases.

Resolução: alternativa E

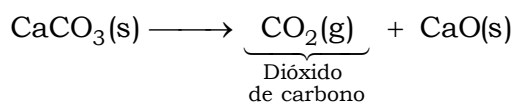
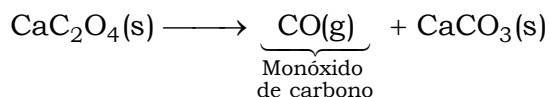
A. Certo. A decomposição térmica do oxalato de cálcio ocorre em três etapas:



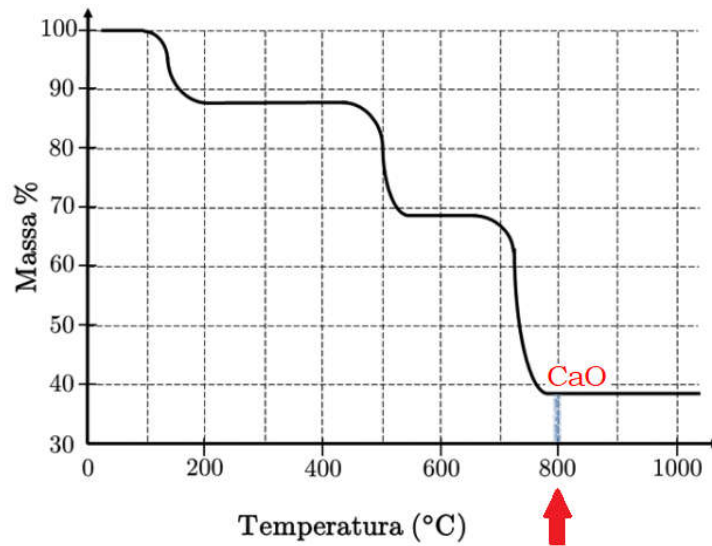
B. Certo. Água de hidratação é eliminada da estrutura cristalina do oxalato de cálcio a temperatura maior que 100 °C.



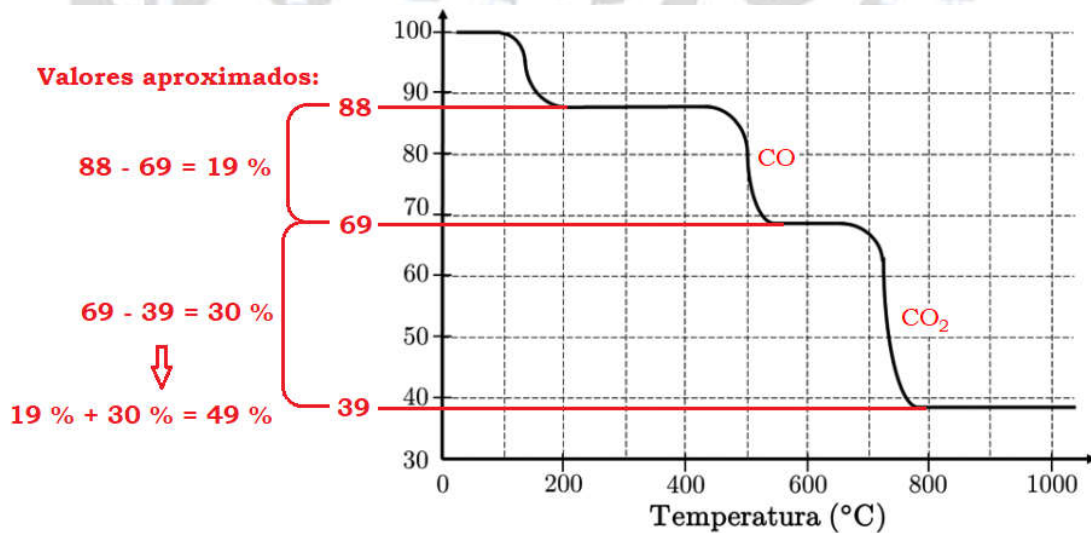
C. Certo. A decomposição do oxalato de cálcio ocorre com formação de monóxido e de dióxido de carbono.



D. Certo. O evento térmico que ocorre a 800 °C leva à formação de cal virgem.



E. Errado. Na decomposição do oxalato de cálcio anidro (CaC_2O_4), aproximadamente 49 % da amostra é perdida na forma de gases.



Questão 63. Considere as seguintes proposições sobre processos termodinâmicos:

- I. A entropia permanece constante em um sistema fechado que sofre a ação de um processo reversível.
- II. A variação de entropia é nula dentro do sistema quando ele opera em um ciclo de Carnot.
- III. O valor absoluto da variação da energia interna de um gás ideal numa expansão reversível adiabática é maior que numa expansão reversível isotérmica.
- IV. Energia interna é uma propriedade cuja variação pode ser medida pelo trabalho adiabático realizado entre dois estados.

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

A () I.

B () I, II e IV.

C () II e III.

D () III.

E () IV.

Resolução: alternativa A

I. Errada. A entropia não permanece constante em um sistema fechado que sofre a ação de um processo reversível.

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta S_{\text{Vizinhança}}$$

$$\Delta S_{\text{Universo}} \text{ sempre aumenta} \Rightarrow \Delta S_{\text{Universo}} \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta S_{\text{Vizinhança}} \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{Vizinhança}} = \frac{\Delta Q_{(\text{processo reversível})}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{Sistema}} \geq -\frac{\Delta Q_{(\text{processo reversível})}}{T}$$

II. Certa. A variação de entropia é nula dentro do sistema quando ele opera em um ciclo de Carnot:

$$S_{\text{final}} = S_{\text{inicial}} \text{ (no ciclo de Carnot)}$$

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

$$\Delta S = S_{\text{inicial}} - S_{\text{inicial}}$$

$$\Delta S = 0$$

III. Certa. Numa expansão reversível adiabática o sistema encontra-se isolado, então $Q = 0$.

$$\Delta U = Q + W \text{ (Primeira lei da termodinâmica)} \Rightarrow \Delta U = 0 + W$$

$$\Delta U = W$$

Numa expansão reversível isotérmica ($T = \text{cte}$) $\Delta U = 0$.

Conclusão:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = W \text{ (adiabática)} \\ \Delta U = 0 \text{ (isotérmica)} \end{array} \right\} W > 0 \Rightarrow \Delta U_{\text{expansão adiabática}} > \Delta U_{\text{expansão isotérmica}}$$

IV. Certa. Num processo adiabático:

$$Q = 0$$

$$\Delta U = Q + W \text{ (Primeira lei da termodinâmica)} \Rightarrow \Delta U = 0 + W$$

$$\Delta U = W$$

Questão 64. As fases condensadas da matéria são consequências da ação de forças que atuam entre os átomos, íons e moléculas. Com base em seus conhecimentos sobre o tema, considere as proposições abaixo:

- (1) O ponto de fusão do argônio é menor que o do xenônio em uma mesma pressão.
- (2) A pressão de vapor do dimetilpropano é maior que a do pentano.
- (3) O valor absoluto da energia potencial de interação entre a molécula de água e o Ca^{2+} é menor do que entre a molécula de água e o Al^{3+} .
- (4) O valor absoluto da energia potencial de interação entre a molécula de água e o Ga^{3+} é maior do que entre a molécula de água e o Al^{3+} .

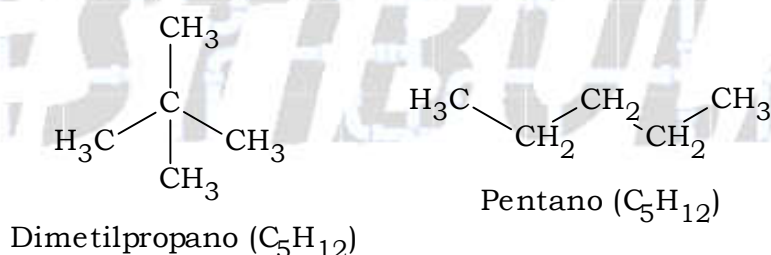
A soma dos números associados às proposições ERRADAS é igual a

- A () 0. B () 2. C () 4. D () 5. E () 6.

Resolução: alternativa C

(1) Certa. A massa do Xenônio (131,29) é maior do que a massa do argônio (39,95). Neste caso, pode-se afirmar que quanto maior a massa, maiores as interações interatômicas e, conseqüentemente, maior o ponto de fusão e vice-versa.

(2) Certa. Quanto mais ramificado for o isômero, menores serão as forças atrativas (do tipo dipolo-induzido) envolvidas e, conseqüentemente, maior a pressão de vapor.



(3) Certa. Quanto maior a carga do íon ($+3 > +2$) e menor o seu raio ($r_{\text{Al}^{3+}} < r_{\text{Ca}^{2+}}$), maior o valor absoluto da energia potencial de interação com a água.

(4) Errada. O valor absoluto da energia potencial de interação entre a molécula de água e o Al^{3+} é maior do que entre a molécula de água e o Ga^{3+} ($r_{\text{Al}^{3+}} < r_{\text{Ga}^{3+}}$).

Soma das ERRADAS = 4.

Questão 65. Considere as proposições abaixo:

(1) A intensidade da luz depende da frequência ou do comprimento de onda da radiação empregada.

(2) Dentre as cores do espectro visível, a azul é a que possui maior intensidade devido ao seu menor comprimento de onda.

(3) Dentro do espectro visível, a luz vermelha é a radiação que possui o menor comprimento de onda.

(4) O estado do elétron em um átomo é completamente definido pelos números quânticos n , l , m_l .

(5) A configuração eletrônica dos átomos é determinada pelo princípio da construção, pelo princípio da exclusão de Pauli e pela regra de Hund.

(6) Na tabela periódica, os pares de elementos com relação diagonal geralmente exibem propriedades químicas semelhantes.

A soma dos números associados às sentenças ERRADAS é igual a

A () 3. B () 6. C () 9. D () 10. E () 12.

Resolução: alternativa C

(1) Certa. Um feixe de luz, formado por n fótons, equivale à energia de um fóton ($E = h \times f$) multiplicada pelo número total de fótons ($E = n \times h \times f$).

A intensidade luminosa (I) é definida como a potência da radiação luminosa numa dada direção passando por uma determinada área (A).

I : intensidade luminosa

A : área

c : velocidade da luz

λ : comprimento de onda

f : frequência

h : constante de Planck

E : energia

Δt : intervalo de tempo

$$c = \lambda \times f \Rightarrow f = \frac{c}{\lambda}$$

$$E = n \times h \times f$$

$$E = n \times h \times \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{Potência} = \frac{E}{\Delta t}$$

$$I = \frac{\left(n \times h \times \frac{c}{\lambda} \right)}{A \times \Delta t} \Rightarrow I = \frac{n \times h \times c}{A \times \Delta t \times \lambda}$$

Conclusão: a intensidade da luz (I) depende da frequência (f) ou do comprimento (λ) de onda da radiação empregada.

(2) Errada. Dentre as cores do espectro visível, a violeta é a que possui maior intensidade devido ao seu menor comprimento de onda (380 nm – 450 nm).

(3) Errada. Dentro do espectro visível, a luz vermelha (620 nm – 750 nm) é a radiação que possui o maior comprimento de onda.

(4) Errada. O estado do elétron em um átomo é completamente definido pelos números quânticos:

n : principal

ℓ : secundário ou azimutal

m_ℓ : magnético

s : spin

(5) Certa. A configuração eletrônica dos átomos é determinada por:

Princípio da construção (Aufbau): para determinarmos as configurações de um átomo no estado fundamental (menor energia) seguimos um método conhecido como método de Aufbau, que em alemão significa construção. Neste método os elétrons são colocados num diagrama de preenchimento em ordem crescente de energia.

Princípio da exclusão de Pauli: como não podem existir dois elétrons num mesmo átomo que apresentem os mesmos estados energéticos, concluímos que todos os elétrons de um átomo são diferentes de algum modo, ou seja, os conjuntos totais de números quânticos não podem ser iguais em átomos diferentes.

Regra de Hund: os elétrons devem ser representados individualmente nos orbitais em um sentido e depois pareados de dois em dois no inverso podendo sobrar elétrons não pareados.

(6) Certa. Na tabela periódica, os pares de elementos com relação diagonal geralmente exibem propriedades químicas semelhantes, isto não vale para toda a tabela periódica.

Soma das ERRADAS = 2 + 3 + 4 = 9.

Questão 66. Numa titulação de oxirredução, 50,00 mL de uma solução ácida de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ a $0,38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ foi titulada com uma solução padronizada de permanganato de potássio a $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, até que a solução resultante adquirisse leve coloração rósea. Sobre esta titulação, são feitas as seguintes afirmações:

- (1) O volume da solução de permanganato de potássio gasto na titulação foi de 100 mL.
- (2) O menor coeficiente estequiométrico inteiro para Fe^{2+} na reação redox balanceada é 7.
- (3) No ponto final, o volume total da solução será de 120 mL.
- (4) Um precipitado sólido de cor esverdeada será observado como produto dessa reação.
- (5) O número total de elétrons envolvidos na reação redox é 22 milimols.
- (6) A razão entre os volumes do titulante e do titulado no ponto final é 2,1.

A soma dos números associados às afirmações CORRETAS é igual a

- A () 0. B () 1. C () 3. D () 6. E () 11.

Resolução: alternativa A

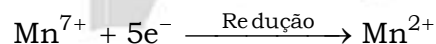
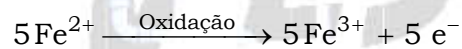
(1) Incorreta. O volume da solução de permanganato de potássio gasto na titulação foi de 90 mL.

$$V = 50,00 \text{ mL} = 0,05 \text{ L}$$

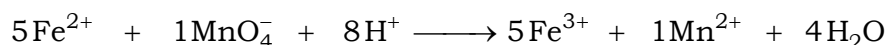
$$[\text{Fe}(\text{NO}_3)_2] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = [\text{Fe}^{2+}] \times V \Rightarrow n_{\text{Fe}^{2+}} = 0,38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,05 \text{ L}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 0,019 \text{ mol}$$



Então :



$$5 \text{ mol} \text{ ————— } 1 \text{ mol}$$

$$0,019 \text{ mol} \text{ ————— } n_{\text{MnO}_4^-}$$

$$n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{0,019 \text{ mol} \times 1 \text{ mol}}{5 \text{ mol}} = 0,0038 \text{ mol}$$

$$[\text{KMnO}_4] = [\text{MnO}_4^-] = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

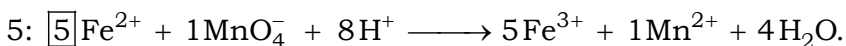
$$n_{\text{MnO}_4^-} = [\text{MnO}_4^-] \times V$$

$$0,0038 \text{ mol} = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V$$

$$V = \frac{0,0038 \text{ mol}}{4,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,09 \text{ L}$$

$$V = 90 \text{ mL}$$

(2) Incorreta. O menor coeficiente estequiométrico inteiro para Fe^{2+} na reação redox balanceada é



(3) Incorreta. No ponto final, o volume total da solução será de 140 mL.

$$V_{\text{final}} = V_{\text{inicial}} + V_{\text{adicionado}}$$

$$V_{\text{final}} = 50 \text{ mL} + 90 \text{ mL}$$

$$V_{\text{final}} = 140 \text{ mL}$$

(4) Incorreta. Como os nitratos (NO_3^-) são solúveis em água, não ocorrerá a formação de um precipitado sólido.

(5) Incorreta. O número total de elétrons envolvidos na reação redox é 19 milimols.

Reação de redox:



$$1 \text{ mol} \text{ — } 5 \text{ mol e}^-$$

$$0,0038 \text{ mol} \text{ — } n$$

$$n = \frac{0,0038 \text{ mol} \times 5 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol}} = 0,019 \text{ mol e}^- = 19 \times 10^{-3} \text{ mol e}^-$$

$$n = 19 \times 10^{-3} \text{ mol e}^- = 19 \text{ milimol}$$

(6) Incorreta. A razão entre os volumes do titulante e do titulado no ponto final é 1,8.

$$\text{Razão} = \frac{V_{\text{titulante}}}{V_{\text{titulado}}}$$

$$\text{Razão} = \frac{90 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 1,8$$

Soma das CORRETAS = 0.

Questão 67. Assinale a opção que apresenta a afirmação ERRADA sobre processos de oxidação e redução.

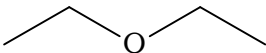
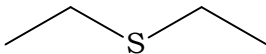
- A () Certas pilhas apresentam ânodo e cátodo constituídos de materiais metálicos de mesma natureza.
- B () Processos corrosivos são benéficos em muitas aplicações, como na oxidação de peças metálicas, com formação de película protetora.
- C () Uma forma de diminuir a velocidade da corrosão eletroquímica é diminuir a velocidade da reação catódica associada ao processo de corrosão.
- D () Na proteção catódica, a estrutura a ser protegida torna-se o cátodo de uma célula eletroquímica, não sendo necessária a utilização de uma fonte externa de corrente elétrica contínua caso a proteção ocorra com o uso de ânodo de sacrifício.
- E () Os valores de potenciais padrão de eletrodo indicam maior ou menor tendência termodinâmica para o processo de corrosão, além de fornecerem informações sobre a velocidade da reação.

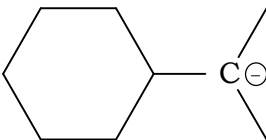
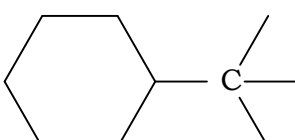
Resolução: alternativa E

- A. Certa. Certas pilhas, como as pilhas de concentração, apresentam ânodo e cátodo constituídos de materiais metálicos de mesma natureza e o que varia é a concentração das soluções que envolvem os eletrodos.
- B. Certa. Processos corrosivos são benéficos em muitas aplicações, como na oxidação de peças metálicas, com formação de uma película protetora ou passivadora, geralmente formada pelo óxido do próprio metal a ser protegido.
- C. Certa. Uma forma de diminuir a velocidade da corrosão eletroquímica é diminuir a velocidade da reação catódica associada ao processo de corrosão, ou seja, controlar a redução dos íons H^+ ou H_2O ou O_2 .
- D. Certa. Na proteção catódica, a estrutura a ser protegida torna-se o cátodo de uma célula eletroquímica, não sendo necessária a utilização de uma fonte externa de corrente elétrica contínua caso a proteção ocorra com o uso de ânodo de sacrifício, ou seja, uma espécie química sofre oxidação no lugar de outra.
- E. Errada. Os valores de potenciais padrão de eletrodo indicam maior ou menor tendência termodinâmica para o processo de corrosão, ou seja, estão relacionados com a variação da energia livre de Gibbs, porém não fornecerem informações sobre a velocidade da reação.


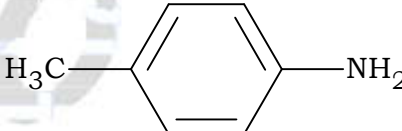
Questão 68. A respeito de basicidade, assinale a opção ERRADA.

A () F^- é mais básico que Br^-

B ()  é mais básico que 

C ()  é mais básico que 

D ()  é mais básico que 

E ()  é mais básico que 

Resolução: alternativa E

A. Certa. O ácido bromídrico (HBr) é um hidrácido mais forte do que o ácido fluorídrico (HF), consequentemente o brometo (Br^-) é uma base conjugada mais fraca que o fluoreto (F^-), ou seja, o F^- é mais básico que Br^- .

B. Certa. O éter dietílico é mais básico do que o dietilsulfeto, pois na comparação das estruturas leva-se em conta que o oxigênio é mais eletronegativo do que o enxofre, ou seja, o oxigênio forma interações eletrostáticas mais acentuadas com o cátion H^+ proveniente do ácido.

C. Certa. O carbanion, que tem carga negativa, é receptor de cátions H^+ , ou seja, apresenta maior caráter básico do que o t-butil-cicloexano que não apresenta esta característica.

D. Certa. As amidas são mais básicas do que os ácidos carboxílicos devido à presença do átomo de nitrogênio ligado à carbonila.

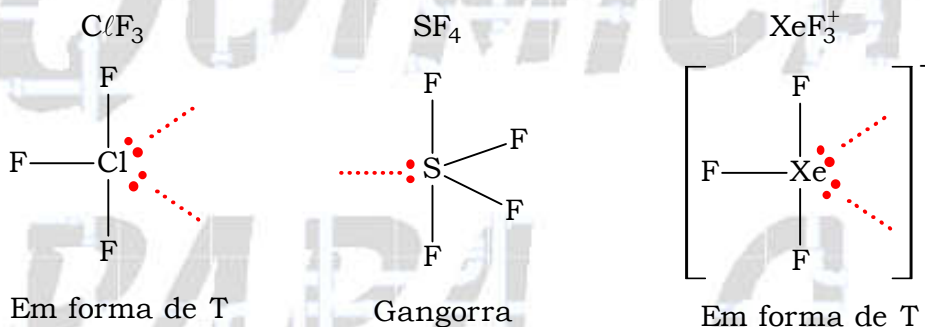
E. Errada. A nitroanilina é mais ácida do que a toluína devido ao efeito elétron-atraente associado ao grupo $-NO_2$.

Questão 69. Considerando os átomos de F mais afastados um do outro, assinale a opção que apresenta as moléculas na ordem de maior para menor ângulo da ligação F–Y–F (Y = S, Cl ou Xe).

- A () ClF_3 , SF_4 , XeF_3^+
 B () ClF_3 , XeF_3^+ , SF_4
 C () SF_4 , ClF_3 , XeF_3^+
 D () SF_4 , XeF_3^+ , ClF_3
 E () XeF_3^+ , SF_4 , ClF_3

Resolução: alternativa A

Observando as estruturas das espécies químicas, vem: $\text{ClF}_3 > \text{SF}_4 > \text{XeF}_3^+$.



Quanto menor o raio do elemento central, maior o ângulo de ligação. Então:

$$\text{Raio (Cl)} < \text{Raio (S)} < \text{Raio (Xe)} \Rightarrow \text{F-Cl-F} > \text{F-S-F} > \text{F-Xe-F}.$$

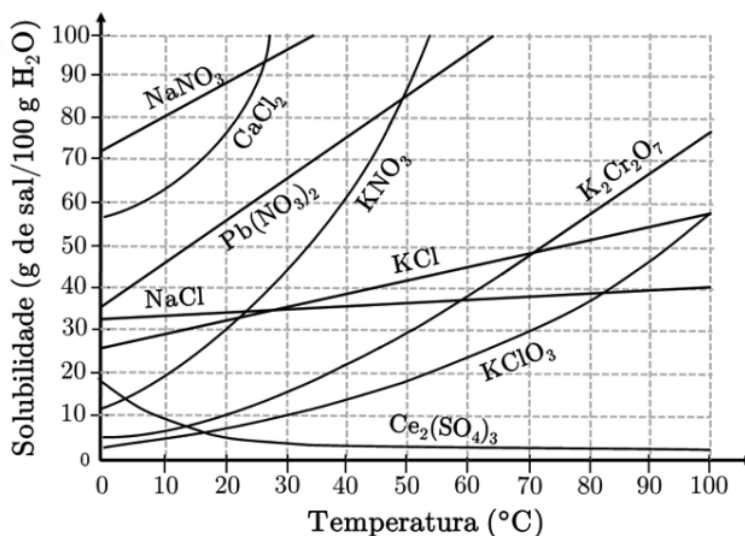
Questão 70. Considere as curvas de solubilidade de sais inorgânicos mostradas na figura. A respeito de alguns destes sais são feitas as seguintes afirmações:

I. Dissolvendo-se 130 g de KNO_3 em 200 g de água, a 40°C , obteremos uma solução saturada com depósito de 70 g desta substância que não será dissolvida.

II. Se dissolvermos 20 g de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ em 300 g de água a 10°C e, posteriormente, aquecermos esta solução a 90°C , haverá gradativa precipitação da substância.

III. A menor quantidade de água necessária para dissolver completamente 140 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 90°C é, aproximadamente, 150 g.

IV. NaNO_3 é a substância mais solúvel a 30°C .

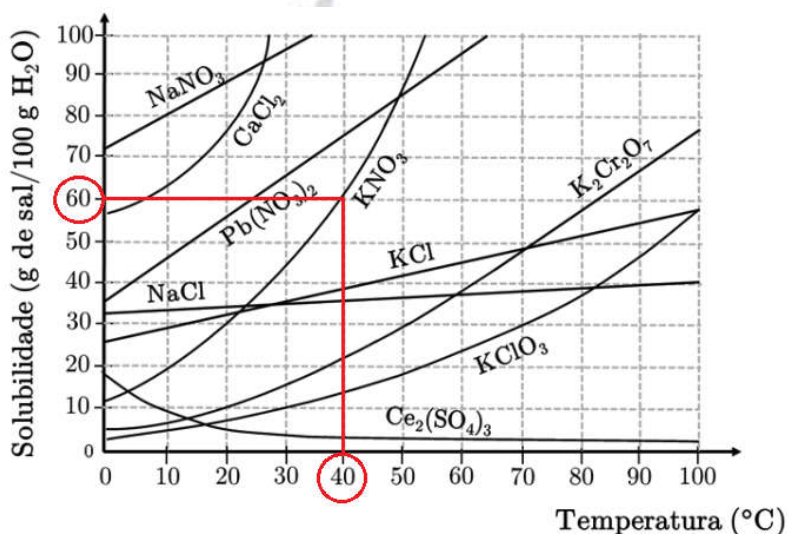


Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S)

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

Resolução: alternativa C

I. Incorreta. Dissolvendo-se 130 g de KNO_3 em 200 g de água, a $40\text{ }^\circ\text{C}$, obteremos uma solução saturada com depósito de 10 g desta substância que não será dissolvida.



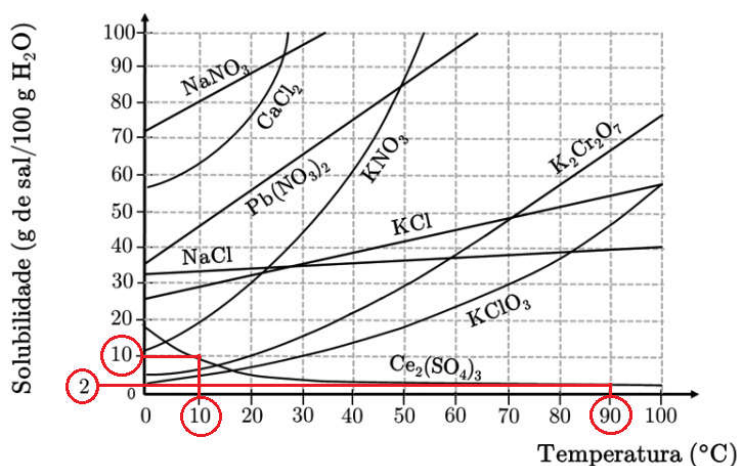
Numa temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$:

$$2 \times 60 \text{ g de } KNO_3 \text{ ————— } 2 \times 100 \text{ g de } H_2O$$

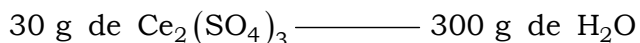
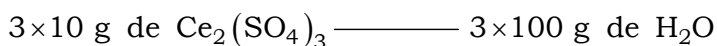
$$120 \text{ g de } KNO_3 \text{ ————— } 200 \text{ g de } H_2O$$

$$(130 \text{ g de } KNO_3) - (120 \text{ g de } KNO_3) = 10 \text{ g de } KNO_3$$

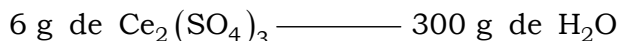
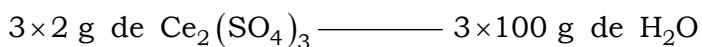
II. Correta. Se dissolvermos 20 g de $Ce_2(SO_4)_3$ em 300 g de água a $10\text{ }^\circ\text{C}$ e, posteriormente, aquecermos esta solução a $90\text{ }^\circ\text{C}$, haverá gradativa precipitação da substância.



Numa temperatura de 10 °C :

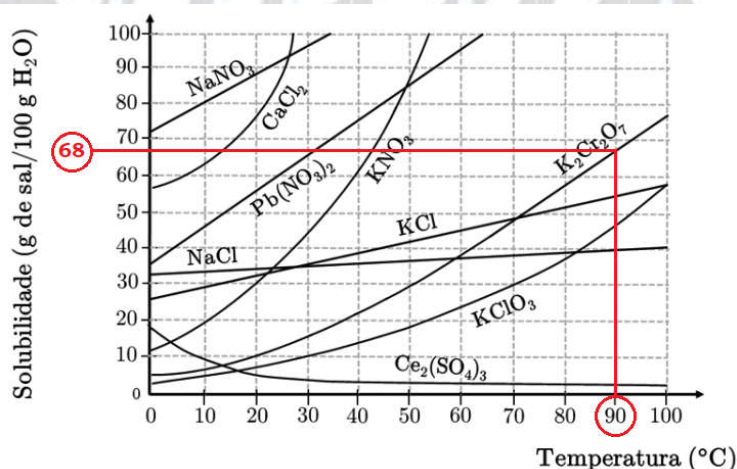


Numa temperatura de 90 °C :

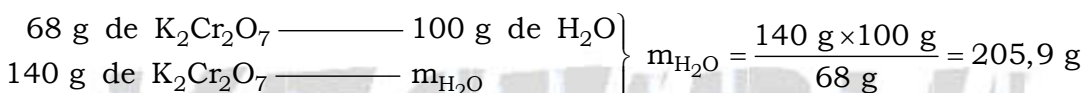


Haverá precipitação gradativa.

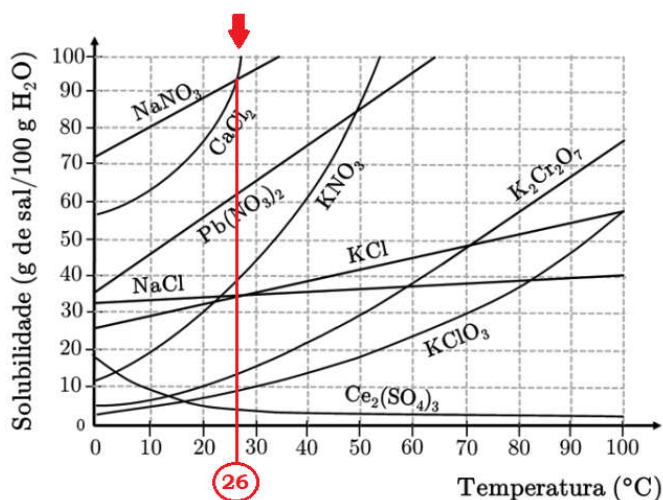
III. Incorreta. A menor quantidade de água necessária para dissolver completamente 140 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 90 °C é, aproximadamente, 205,9 g.



Numa temperatura de 90 °C :



IV. Incorreta. CaCl_2 é a substância mais solúvel a 30 °C, pois acima de, aproximadamente, 26 °C a curva de solubilidade do CaCl_2 pode ser extrapolada acima da curva do NaNO_3 .



Segunda fase

QUÍMICA

AS QUESTÕES NUMÉRICAS DEVEM SER DESENVOLVIDAS SEQUENCIALMENTE ATÉ O FINAL.

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 = $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

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) = $1,98 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

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

Constante de Planck (h) = $6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$

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

Número de Euler (e) = 2,72

DEFINIÇÕES

Pressão: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 1,01325 \text{ bar}$

Energia: $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 6,24 \times 10^{18} \text{ eV}$

$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$; $\ln 2 = 0,693$

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

Condições ambientes: 25°C e 1 atm.

Condições –padrão: 25°C , 1 bar; concentrações das soluções = $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão.

(s) = sólido cristalino; (l) = líquido; (g) = gás; (aq) = aquoso; (ua) = unidades arbitrárias;

u.m.a. = unidade de massa atômica; [X] = concentração da espécie química X em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$\ln X = 2,3 \log X$

Elemento químico	Número atômico	Massa molar (g.mol ⁻¹)
H	1	1,01
C	6	12,01
N	7	14,01
O	8	16,00
Na	11	22,99
P	15	30,97
S	16	32,06

Elemento químico	Número atômico	Massa molar (g.mol ⁻¹)
Cl	17	35,45
K	19	39,10
Cr	24	52,00
Fe	26	55,85
Zn	30	65,38
I	53	126,90

Questão 1. Sejam dados os seguintes pares redox e seus respectivos potenciais padrão de eletrodo, a 25 °C.

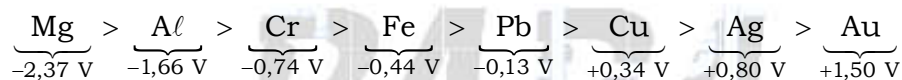
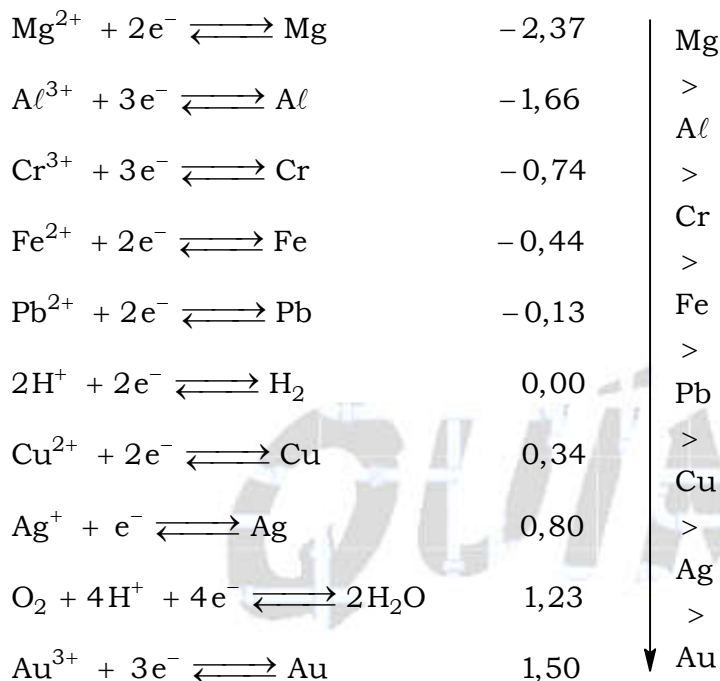
Semirreação	E° (V versus EPH)	Semirreação	E° (V versus EPH)
$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mg$	-2,37	$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2$	0,00
$Al^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al$	-1,66	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$	0,34
$Cr^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr$	-0,74	$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag$	0,80
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe$	-0,44	$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23
$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb$	-0,13	$Au^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Au$	1,50

Com base nessas informações, responda aos itens abaixo sobre a tendência à corrosão de metais em diferentes meios.

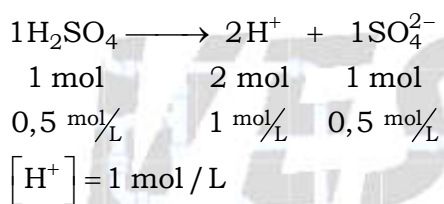
- a)** Apresente os elementos metálicos listados na tabela em ordem decrescente (do maior para o menor) de tendência à corrosão.
- b)** Se esses elementos metálicos forem mergulhados em uma solução desaerada de H₂SO₄ a 0,5 mol·L⁻¹, quais deles sofrerão corrosão? Justifique.
- c)** Se a solução do item b) for aerada, a tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada? Se sim, quais sofrerão corrosão? Justifique.
- d)** Se os elementos metálicos forem mergulhados em uma solução aquosa desaerada de NaOH a 1 mol·L⁻¹, quais deles sofrerão corrosão? Justifique.
- e)** Se a solução do item d) for substituída por uma de NaOH a 0,1 mol·L⁻¹ e aerada, a tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada? Se sim, quais sofrerão corrosão? Justifique. Dado eventualmente necessário: log 2 = 0,3.

Resolução:

a) A tendência de corrosão está associada à capacidade do material sofrer oxidação, ou seja, quanto maior o potencial de oxidação ou menor o potencial de redução, maior a tendência do elemento metálico à corrosão. Então:

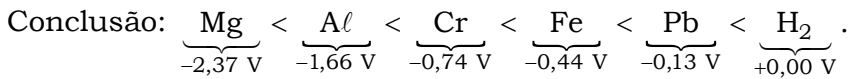


b) Uma solução desacidada de H_2SO_4 a $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ apresenta 1 mol/L de concentração de cátions H^+ :



Na ocorrência da corrosão (espontânea), o metal deve ter o potencial de redução menor do que o do hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ $E^\circ = 0,00\text{ V}$), ou potencial de oxidação maior do que o hidrogênio.

Semirreação	E° (V versus EPH)	Semirreação	E° (V versus EPH)
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,37	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,66	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,13
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,74	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00



c) Sim, pois ocorrerá a inclusão do cobre e da prata.

A tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada, pois os metais com potenciais de redução menores do que o potencial do oxigênio (agente oxidante) sofrerão corrosão.

Semirreação	E° (V versus EPH)
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,37
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,66
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,13
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23

d) Uma solução desaezada de NaOH a $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ apresenta $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de concentração de cátions OH^- . Então:

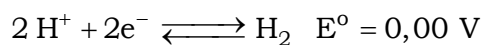
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \text{ ou } [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \text{ mol/L} = 10^0 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pOH} = 0$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} + 0 = 14$$

$$\text{pH} = 14 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-14} \text{ mol/L}$$

Aplicando a equação de Nernst, vem:



$$n = 2$$

$$p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}; [\text{H}^+] = 10^{-14} \text{ mol/L}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \times \log \frac{(p_{H_2})^1}{[H^+]^2}$$

$$E = 0,00 - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{(1)^1}{(10^{-14})^2}$$

$$E = -\frac{0,059}{2} \times \log 10^{28}$$

$$E = -0,826 \text{ V}$$

Conclusão: os metais com potenciais de redução menores do que $-0,826 \text{ V}$ sofrerão redução.

Semirreação	E° (V versus EPH)
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	$-2,37$
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	$-1,66$

Estes metais são Mg e Al.

e) Sim. Para uma solução de NaOH a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e aerada, vem:

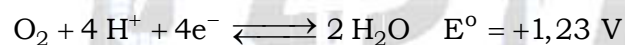
$$pOH = -\log [OH^-] \text{ ou } [OH^-] = 10^{-pOH} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = 0,1 \text{ mol/L} = 10^{-1} \text{ mol/L} \Rightarrow pOH = 1$$

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH + 1 = 14$$

$$pH = 13 \Rightarrow [H^+] = 10^{-13} \text{ mol/L}$$

Aplicando a equação de Nernst, vem:



$$n = 4$$

$$p_{O_2} = 1 \text{ atm}; [H^+] = 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \times \log \frac{1}{(p_{O_2})^1 \times [H^+]^4}$$

$$E = +1,23 - \frac{0,059}{4} \times \log \frac{1}{(1)^1 \times (10^{-13})^4}$$

$$E = +1,23 - \frac{0,059}{4} \times \log 10^{52}$$

$$E = +1,23 - 0,767$$

$$E = +0,463 \text{ V}$$

Conclusão: os metais com potenciais de redução menores do que $+0,463 \text{ V}$ sofrerão redução.

Semirreação	E° (V versus EPH)
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,37
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,66
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,13
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,34

Estes metais são Mg, Al, Cr, Fe, Pb e Cu.

Questão 2. Três regiões industrializadas apresentaram as seguintes concentrações (em partes por milhão em volume) de óxidos gasosos em suas atmosferas:

Região	Gás(es) presente(s)	Concentração (ppm _v)
R	CO ₂	$5,00 \times 10^2$
S	NO ₂	4,00
	NO	$1,45 \times 10^1$
T	SO ₂	$2,00 \times 10^3$

Sabe-se que a chuva ácida se refere à água da chuva com pH menor que 5,6 (equivalente a $[\text{H}^+] > 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Considere a pressão atmosférica igual a 1 atm e a formação apenas dos ácidos H₂CO₃, HNO₂ e H₂SO₃ na dissolução dos gases.

- Determine a concentração molar de H⁺ esperada para a água da chuva em cada uma das regiões.
- Organize as regiões em ordem crescente de pH esperado da água da chuva.
- Qual(is) região(ões) pode(m) sofrer os efeitos negativos de uma chuva ácida?

Dados eventualmente necessários: K_H = constante da lei de Henry, K_a = constante de ionização da espécie ácida A formada na solubilização do gás X.

Substância X	$K_H (\text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1})$ $X(\text{g}) \rightleftharpoons X(\text{aq})$	K_{a1} $\text{HA}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$	K_{a2} $\text{HA}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{A}^{2-}(\text{aq})$
CO ₂	0,04	$4,5 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-11}$
NO ₂	0,01	$7,0 \times 10^{-4}$	-----
NO	0,002		
SO ₂	0,04	$1,2 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-8}$

Resolução:

a) Para a região R (gás presente CO₂):

$$\text{Concentração (ppm)} = \frac{5,00 \times 10^2}{10^6}$$

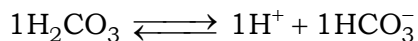
$$K_H = 0,04$$

$$\text{Solubilidade} = K_H \times \text{Concentração (ppm)}$$

$$\text{Solubilidade} = 0,04 \times \frac{5,00 \times 10^2}{10^6}$$

$$\text{Solubilidade} = 2,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Utilizando K_{a1} , que é maior, vem:



$$2,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{S} \quad \text{S}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^1 \times [\text{HCO}_3^-]^1}{[\text{H}_2\text{CO}_3]^1}$$

$$4,5 \times 10^{-7} = \frac{\text{S} \times \text{S}}{2,00 \times 10^{-5}}$$

$$\text{S}^2 = 9,00 \times 10^{-7} \times 10^{-5}$$

$$\text{S} = \sqrt{9,00 \times 10^{-12}}$$

$$\text{S} = 3,00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] (\text{região R}) = 3,00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Para a região S (gases presentes NO₂ e NO):

$$\text{Concentração NO}_2 \text{ (ppm)} = \frac{4,00}{10^6}$$

$$K_H = 0,01$$

$$\text{Solubilidade} = K_H \times \text{Concentração (ppm)}$$

$$\text{Solubilidade} = 0,01 \times \frac{4,00}{10^6}$$

$$\text{Solubilidade} = 4,00 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{Concentração NO (ppm)} = \frac{1,45 \times 10^1}{10^6} = \frac{14,5}{10^6}$$

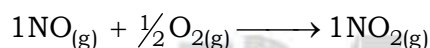
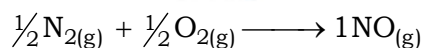
$$K_H = 0,002$$

$$\text{Solubilidade} = K_H \times \text{Concentração (ppm)}$$

$$\text{Solubilidade} = 0,002 \times \frac{14,5}{10^6}$$

$$\text{Solubilidade} = 2,90 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Cálculo da solubilidade do NO₂ formado a partir do NO:



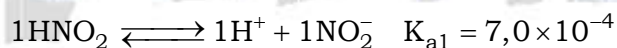
$$2,90 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \qquad 2,90 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{Solubilidade} = 2,90 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Levando em consideração o NO₂ lançado diretamente na atmosfera e o NO₂ formado exclusivamente a partir do NO, vem:

$$\text{Solubilidade NO}_2 \text{ (final)} = 4,00 \times 10^{-8} \text{ mol/L} + 2,90 \times 10^{-8} \text{ mol/L} = 6,90 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

A partir da equação de ionização do HNO₂, teremos:



$$6,90 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \qquad S \qquad S$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+]^1 \times [NO_2^-]^1}{[HNO_2]^1}$$

$$7,0 \times 10^{-4} = \frac{S \times S}{6,90 \times 10^{-8}}$$

$$S^2 = 48,3 \times 10^{-12}$$

$$S = \sqrt{48,3 \times 10^{-12}}$$

$$S = 6,95 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] \text{ (região S)} = 6,95 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Para a região T (gás presente SO₂):

$$\text{Concentração (ppm)} = \frac{2,00 \times 10^3}{10^6}$$

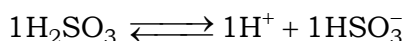
$$K_H = 0,04$$

$$\text{Solubilidade} = K_H \times \text{Concentração (ppm)}$$

$$\text{Solubilidade} = 0,04 \times \frac{2,00 \times 10^3}{10^6}$$

$$\text{Solubilidade} = 8,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Utilizando K_{a1}, que é maior, vem:



$$8,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{S} \quad \text{S}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^1 \times [\text{HSO}_3^-]^1}{[\text{H}_2\text{SO}_3]^1}$$

$$1,2 \times 10^{-2} = \frac{\text{S} \times \text{S}}{8,00 \times 10^{-5}}$$

$$\text{S}^2 = 9,60 \times 10^{-7}$$

$$\text{S} = \sqrt{96,0 \times 10^{-8}}$$

$$\text{S} \approx 9,80 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] (\text{região T}) = 9,80 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

b) Regiões em ordem crescente de pH esperado da água da chuva:

$$[\text{H}^+] (\text{região R}) = 3,00 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH (R)} = 6 - \log 3 \approx 5,52$$

$$[\text{H}^+] (\text{região S}) = 6,95 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH (S)} = 6 - \log 6 \approx 5,22$$

$$[\text{H}^+] (\text{região T}) = 9,80 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH (T)} = 4 - \log 9,8 \approx 3,00$$

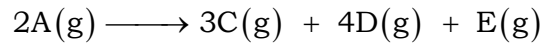
$$3,00 < 5,22 < 5,52$$

$$\text{pH (T)} < \text{pH (S)} < \text{pH (R)}$$

c) As três regiões (R, S e T) podem sofrer os efeitos negativos de uma chuva ácida, pois apresentam valores de pH menores do que 5,6.

$$\underbrace{3,00}_T < \underbrace{5,22}_S < \underbrace{5,52}_R < 5,6$$

Questão 3. Um reator químico, projetado com uma válvula de alívio de pressão que é acionada a 8,5 atm, contém uma mistura gasosa composta por quantidades iguais de um reagente (A) e de uma substância inerte (B), a 10 °C e 2 atm. Ao elevar rapidamente a temperatura do reator para 293 °C, o reagente A começa a se decompor de acordo com a seguinte equação estequiométrica genérica:



Sabendo que a velocidade de consumo de A nessa temperatura é dada por $v_A = -0,25 \times (P_A)^0$ (em $\text{atm} \cdot \text{h}^{-1}$), onde P_A corresponde à pressão parcial da substância A, responda:

- a) Após quanto tempo de reação a válvula de alívio é acionada?
- b) Quais as pressões parciais de cada espécie (A, B, C, D e E) presente no reator no momento do acionamento da válvula de alívio?
- c) Assumindo 100 % de rendimento da reação, qual a quantidade máxima de mistura gasosa que pode ser adicionada ao reator sem que a válvula de alívio seja acionada?

Resolução:

a) De acordo com o texto, a válvula de alívio de pressão que é acionada a 8,5 atm, sendo que o reator contém uma mistura gasosa composta por quantidades iguais de um reagente (A) e de uma substância inerte (B), a 10 °C ($T_K = 273 + 10 = 283 \text{ K}$) e 2 atm.

$$n_A = n_B$$

$$T = 283 \text{ K}$$

$$P = 2 \text{ atm} \Rightarrow p_A + p_B = 2 \text{ atm}$$

$$p_A = 2 - p_B$$

$$\frac{p_A}{P} = \frac{p_B}{P} \Rightarrow \frac{(2 - p_B)}{2} = \frac{p_B}{2}$$

$$p_B = 1 \text{ atm}$$

$$p_A = 1 \text{ atm}$$

A temperatura é elevada para 293 °C ($T_K = 293 + 273 = 566 \text{ K}$), então:

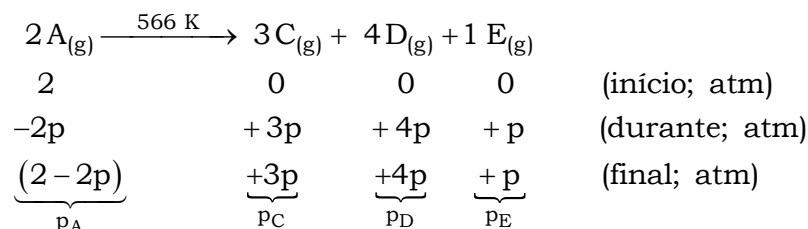
$$\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_{A_f}}{T'_A} \Rightarrow \frac{1 \text{ atm}}{283 \text{ K}} = \frac{p_{A_f}}{566 \text{ K}}$$

$$p_{A_f} = 2 \text{ atm}$$

$$\frac{p_B}{T_A} = \frac{p_{B_f}}{T'_A} \Rightarrow \frac{1 \text{ atm}}{283 \text{ K}} = \frac{p_{B_f}}{566 \text{ K}}$$

$$p_{B_f} = 2 \text{ atm}$$

A partir da equação fornecida no texto, vem:



$$p_{B_f} = 2 \text{ atm}$$

$$P_{\text{total}} = 8,5 \text{ atm}$$

$$P_{\text{total}} = p_{B_f} + p_A + p_C + p_D + p_E$$

$$8,5 = 2 + (2 - 2p) + 3p + 4p + p$$

$$8,5 = 4 + 6p$$

$$p = 0,75 \text{ atm}$$

$$\text{Consumo de A} = -2p \Rightarrow \text{Consumo de A} = -2 \times 0,75 \text{ atm}$$

$$\Delta p_A = -1,5 \text{ atm (consumo de A)}$$

De acordo com o texto, a velocidade de consumo de A nessa temperatura é dada por

$$v_A = -0,25 \times (P_A)^0 \text{ (em atm} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}, \text{ onde } P_A \text{ corresponde à pressão parcial da substância A.}$$

$$v_A = -0,25 \times (P_A)^0$$

$$v_{\text{consumo de A}} = -0,25$$

$$\frac{\Delta p_A}{\Delta t} = -0,25$$

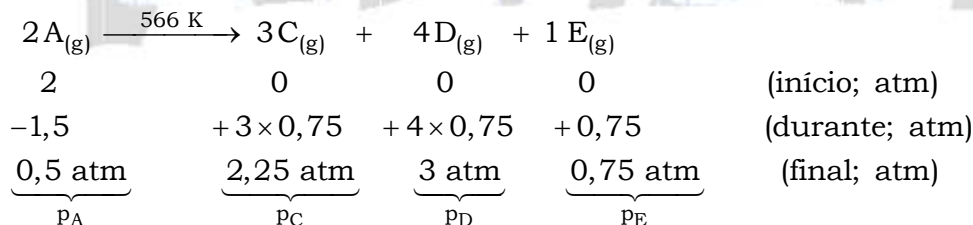
$$\frac{-1,5}{\Delta t} = -0,25$$

$$\Delta t = 6 \text{ h}$$

A válvula de alívio é acionada após 6 horas.

b) Pressões parciais de cada espécie (A, B, C, D e E) presente no reator no momento do acionamento da válvula de alívio: 0,5 atm, 2 atm, 2,25 atm, 3 atm e 0,75 atm, respectivamente.

$$p_{B_f} = 2 \text{ atm}$$

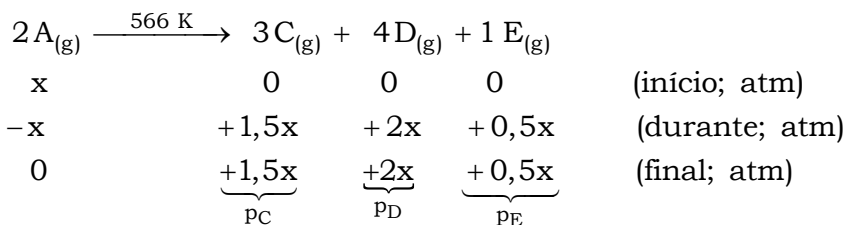


c) Para que a válvula de alívio não seja acionada, o reagente A tem que ser totalmente consumido ($p_A = 0 \text{ atm}$; 100 % de rendimento) e a pressão total não poderá ultrapassar a soma

$$p_A + p_C + p_D + p_E = 8,5 \text{ atm} .$$

$$p_A + p_B + p_C + p_D + p_E = (0,5 + 2 + 2,25 + 3 + 0,75) \text{ atm}$$

$$p_A + p_B + p_C + p_D + p_E = 8,5 \text{ atm}$$



$$p_B = x$$

$$P_{\text{total}} = 8,5 \text{ atm}$$

$$P_{\text{total}} = x + 0 + 1,5x + 2x + 0,5x$$

$$8,5 = 5x$$

$$x = 1,7 \text{ atm}$$

$$\text{A } 10^\circ\text{C} : P_{\text{mistura}} = x = 1,7 \text{ atm}$$

$$\text{A } 293^\circ\text{C} : P_{\text{mistura}} = 2x = 2 \times 1,7 \text{ atm} = 3,4 \text{ atm}$$

Supondo que o valor do volume do reator seja igual a V_{reator} :

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

$$P_{\text{mistura}} \times V_{\text{reator}} = n_{\text{mistura}} \times R \times T$$

$$1,7 \times V_{\text{reator}} = n_{\text{mistura}} \times 8,21 \times 10^{-2} \times 283$$

$$n_{\text{mistura}} = \frac{1,7}{8,21 \times 10^{-2} \times 283} \times V_{\text{reator}}$$

$$n_{\text{mistura}} \approx (0,07 \times V_{\text{reator}}) \text{ mol}$$

Questão 4. O poder calorífico é um indicativo do potencial energético dos combustíveis, sendo que a diferença entre o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) equivale à energia necessária para a vaporização da água formada numa reação de combustão completa.

Sabe-se que o PCS do metano é $55 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ e do etanol é $30 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ e que a entalpia de vaporização da água é $\Delta H_{\text{vap, H}_2\text{O}} = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Calcule os valores do PCI do metano e do etanol, em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Sabendo que o gás natural é composto principalmente por metano e que os outros componentes possuem PCS muito inferiores ao deste gás, estime a porcentagem em massa de metano presente em um gás natural cujo $\text{PCS} = 52 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

c) Explique por que o PCS do metano é muito superior ao do etanol.

Resolução:

a) Para o metano:

Padrão : 1 kg de metano (CH₄)

$$\text{CH}_4 = 1 \times 12 + 4 \times 1 = 16; M_{\text{CH}_4} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{PCS} = 55 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} = 55 \times \frac{10^6 \text{ J}}{1000 \text{ g}}$$

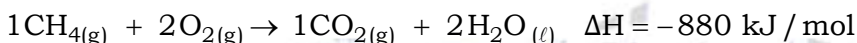
$$55 \times 10^6 \text{ J} \text{ ————— } 1000 \text{ g de CH}_4$$

$$E_{\text{liberada}} \text{ ————— } 16 \text{ g de CH}_4$$

$$E_{\text{liberada}} = \frac{55 \times 10^6 \text{ J} \times 16 \text{ g}}{1000 \text{ g}} = 880 \text{ kJ}$$

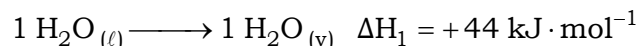
$$\Delta H = -880 \text{ kJ/mol.}$$

Então :



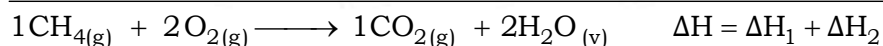
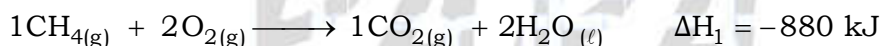
O poder calorífico inferior (PCI) equivale à energia necessária para a vaporização da água formada numa reação de combustão completa.

$$\Delta H_{\text{vap, H}_2\text{O}} = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$1 \text{ mol} \text{ ————— } 44 \text{ kJ}$$

$$2 \text{ mol} \text{ ————— } 88 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H = -880 \text{ kJ} + 88 \text{ kJ} = -792 \text{ kJ}$$

$$\text{PCI do metano} = 792 \text{ kJ/mol}$$

Para o etanol:

Padrão : 1 kg de etanol (C₂H₆O)

$$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 2 \times 12 + 6 \times 1 + 1 \times 16 = 46; M_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{PCS} = 30 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} = 30 \times \frac{10^6 \text{ J}}{1000 \text{ g}}$$

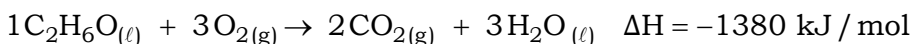
$$30 \times 10^6 \text{ J} \text{ ————— } 1000 \text{ g de C}_2\text{H}_6\text{O}$$

$$E_{\text{liberada}} \text{ ————— } 46 \text{ g de C}_2\text{H}_6\text{O}$$

$$E_{\text{liberada}} = \frac{30 \times 10^6 \text{ J} \times 46 \text{ g}}{1000 \text{ g}} = 1380 \text{ kJ}$$

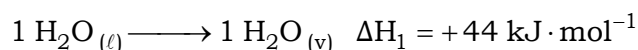
$$\Delta H = -1380 \text{ kJ/mol.}$$

Então :



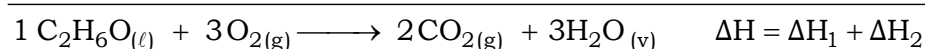
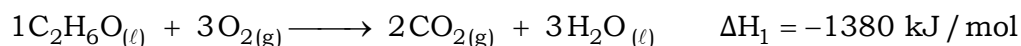
O poder calorífico inferior (PCI) equivale à energia necessária para a vaporização da água formada numa reação de combustão completa.

$$\Delta H_{\text{vap, H}_2\text{O}} = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$1 \text{ mol} \text{ ————— } 44 \text{ kJ}$$

$$3 \text{ mol} \text{ ————— } 132 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H = -1380 \text{ kJ} + 132 \text{ kJ} = -1248 \text{ kJ}$$

$$\text{PCI do etanol} = 1248 \text{ kJ} / \text{mol}$$

b) Estimativa da porcentagem em massa de metano presente em um gás natural cujo

$$\text{PCS} = 52 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} :$$

$$100 \% \text{ ————— } 55 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$p \text{ ————— } 52 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$p = \frac{52 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \times 100 \%}{55 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$p = 94,54 \%$$

c) O PCS do metano ($55 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) é muito superior ao do etanol ($30 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$), pois a energia liberada na combustão de 1 g de metano é maior do que a energia liberada na combustão de 1 g de etanol.

$$16 \text{ g de CH}_4 \text{ ————— } 880 \text{ kJ liberados}$$

$$1 \text{ g de CH}_4 \text{ ————— } E_{\text{CH}_4}$$

$$E_{\text{CH}_4} = \frac{1 \text{ g} \times 880 \text{ kJ}}{16 \text{ g}} = 55 \text{ kJ liberados}$$

$$46 \text{ g de C}_2\text{H}_6\text{O} \text{ ————— } 1380 \text{ kJ liberados}$$

$$1 \text{ g de C}_2\text{H}_6\text{O} \text{ ————— } E_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}$$

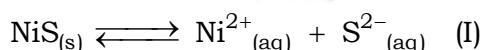
$$E_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = \frac{1 \text{ g} \times 1380 \text{ kJ}}{46 \text{ g}} = 30 \text{ kJ liberados}$$

Questão 5. Sulfeto de níquel é pouco solúvel em água, apresentando a constante do produto de solubilidade igual a $K_{ps} = 4 \times 10^{-19}$. Ao adicionar 18,15 g desse sal a 1 L de água e, em seguida, ajustar o pH do meio com adição de ácido sulfúrico, observou-se a solubilização do sal com formação de ácido sulfídrico. Desprezando-se a variação de volume do meio reacional pela adição do ácido e dadas as constantes de ionização do ácido sulfídrico $K_{a1} = 1 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 1 \times 10^{-14}$, determine:

- a) A constante de equilíbrio K da reação de solubilização do sulfeto de níquel em meio ácido.
 b) A faixa de valores de pH na qual todo o sulfeto de níquel é solubilizado.
 c) A porcentagem de sulfeto de níquel solubilizado quando o pH do meio for 3.

Resolução:

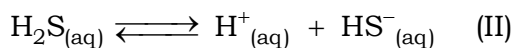
a) Constante do produto de solubilidade do NiS: $K_{ps} = 4 \times 10^{-19}$.



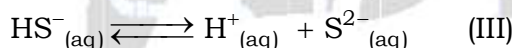
$$K_{ps} = [\text{Ni}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}]$$

Constante da primeira etapa de ionização do ácido sulfídrico: $K_{a1} = 1 \times 10^{-7}$.

Constante da segunda etapa de ionização do ácido sulfídrico: $K_{a2} = 1 \times 10^{-14}$.

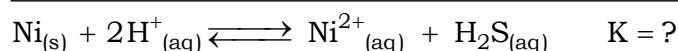
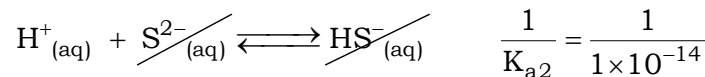
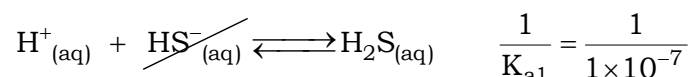
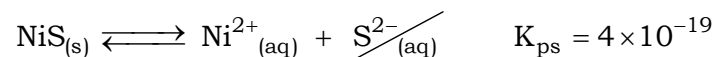


$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^{+}] \times [\text{HS}^{-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^{+}] \times [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^{-}]}$$

Somando (I) com o inverso de (II) e o inverso de (III), vem:



$$K = \frac{[\text{Ni}^{2+}] \times [\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}]}{[\text{H}^+]^2} = K_{\text{ps}} \times \frac{1}{K_{\text{a1}}} \times \frac{1}{K_{\text{a2}}}$$

$$K = 4 \times 10^{-19} \times \frac{1}{1 \times 10^{-7}} \times \frac{1}{1 \times 10^{-14}} = 4 \times 10^{-19} \times 10^{21}$$

$$K = 400$$

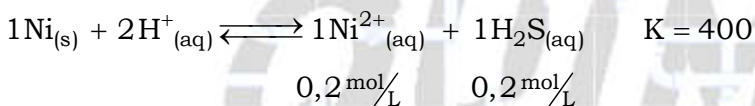
b) Adiciona-se 18,15 g de NiS sal a 1 L de água, então:

$$\text{NiS} = 58,69 + 32,06 = 90,75$$

$$M_{\text{NiS}} = 90,75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{NiS}} = \frac{m_{\text{NiS}}}{M_{\text{NiS}}} = \frac{18,15 \text{ g}}{90,75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,2 \text{ mol}$$

$$[\text{NiS}] = 0,2 \text{ mol/L}$$



$$K = \frac{[\text{Ni}^{2+}]^1 \times [\text{H}_2\text{S}]^1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$400 = \frac{0,2 \times 0,2}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = \frac{4 \times 10^{-2}}{4 \times 10^2}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-4}}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ mol/L (no equilíbrio)}$$

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

$$\text{pH} = -\log 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 2$$

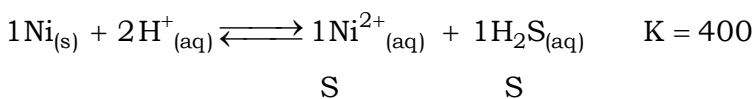
Dissolução completa : pH < 2.

c) Para o pH do meio igual a 3:

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{pH} = 3 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$K = \frac{[\text{Ni}^{2+}]^1 \times [\text{H}_2\text{S}]^1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$400 = \frac{S \times S}{(10^{-3})^2} \Rightarrow S^2 = 400 \times 10^{-6}$$

$$S = \sqrt{400 \times 10^{-6}} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$S = [\text{Ni}^{2+}] = 0,02 \text{ mol/L}$$

$[\text{NiS}] = 0,2 \text{ mol/L}$ para 18,15 g de NiS em 1 L de água.

$$0,2 \text{ mol/L} \text{ ————— } 100 \%$$

$$0,02 \text{ mol/L} \text{ ————— } p$$

$$p = \frac{0,02 \text{ mol/L} \times 100 \%}{0,2 \text{ mol/L}}$$

$$p = 10 \%$$

Questão 6. Considere a combustão de um determinado alceno com uma quantidade definida de ar em excesso. Considere, ainda, que o ar é composto apenas por nitrogênio e oxigênio numa proporção molar de 3,76 e que o nitrogênio não sofre oxidação durante a combustão. Para esta reação, determine a porcentagem do(s) gás(es) em cada uma das situações descritas abaixo.

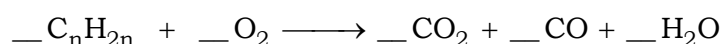
a) Na combustão incompleta do alceno com ar em excesso, além dos produtos esperados numa combustão completa, há a formação de monóxido de carbono na proporção molar de 1 para 8 em relação ao dióxido de carbono. Além disso, a quantidade em mol de O_2 que sobrou após a reação é igual à de carbono no início da reação. Com base nessas informações, determine a composição percentual aproximada dos gases resultantes da reação, considerando a remoção prévia da água.

b) Determine o percentual de ar em excesso na reação de combustão completa do alceno.

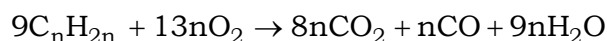
Resolução:

a) De acordo com o texto, há a formação de monóxido de carbono na proporção molar de 1 para 8 em relação ao dióxido de carbono, então:

1n CO : 8n CO₂ (proporção) \Rightarrow 9n mol de átomos de carbono



Balaceando :



A quantidade em mol de O_2 que sobrou após a reação é igual à de carbono no início da reação, ou seja, 9n mol. Então:

$$n_{\text{total de O}_2} = 13n + 9n = 22n$$

$$\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{O}_2}} = 3,76 \Rightarrow n_{\text{N}_2} = 3,76 \times n_{\text{O}_2}$$

$$n_{\text{N}_2} = 3,76 \times 22n = 83 \text{ mol}$$

Cálculo da quantidade do número de mols dos gases resultantes da reação após a combustão (considerando a remoção prévia da água):

$$n_{\text{total}} = 9n (\text{O}_2 \text{ em excesso}) + 83n (\text{N}_2) + 8n (\text{CO}_2) + 1n (\text{CO})$$

$$n_{\text{total}} = 101n \text{ mol}$$

Composição percentual aproximada:

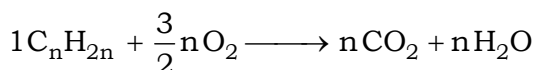
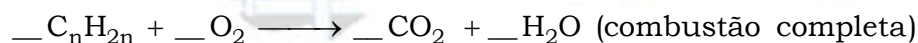
$$\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{total}}} = \frac{83n}{101n} = 82\%$$

$$\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{total}}} = \frac{9n}{101n} = 9\%$$

$$\frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{total}}} = \frac{8n}{101n} = 8\%$$

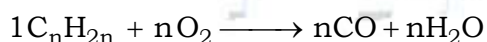
$$\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{total}}} = \frac{1n}{101n} = 1\%$$

b) Cálculo do percentual de ar em excesso na reação de combustão completa do alceno:



$$n_{O_2} = 1,5n$$

$$n_{O_2} \text{ em excesso} = n_{O_2} \text{ (utilizado na combustão incompleta)}$$



$$n_{O_2} \text{ em excesso} = n \text{ mol}$$

$$1,5n \text{ mol} \text{ ——— } 100\%$$

$$n \text{ mol} \text{ ——— } p$$

$$p = \frac{n \times 100\%}{1,5n} = 67\%$$

Questão 7. Responda às seguintes questões:

a) Sabe-se que a primeira afinidade eletrônica do oxigênio é exotérmica ($-141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e a segunda é altamente endotérmica ($+798 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Justifique a razão pela qual a maioria dos compostos iônicos contendo oxigênio são encontrados na forma do ânion O^{2-} .

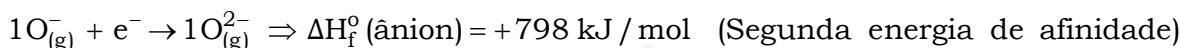
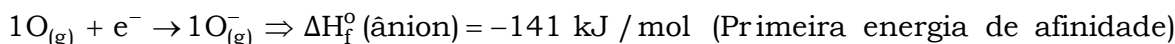
b) A primeira energia de ionização para o oxigênio ($1313,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é menor do que a primeira energia de ionização para o nitrogênio ($1402,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), enquanto um comportamento oposto é observado para a segunda energia de ionização para oxigênio ($3388,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e nitrogênio ($2856 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Justifique esse comportamento.

c) A primeira energia de ionização para o sódio ($495,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é consideravelmente maior que a do potássio ($418,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Um comportamento semelhante pode ser observado para o magnésio ($737,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e para o cálcio ($589,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). No entanto, essa tendência não é observada para os elementos alumínio ($577,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e gálio ($578,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Justifique esses comportamentos.

Resolução:

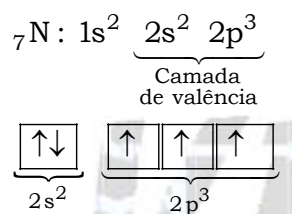
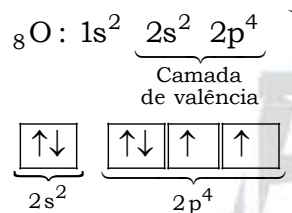
a) Num composto iônico, a energia de rede pode ser determinada por:

$$\Delta H_f^\circ(\text{composto iônico}) = \Delta H_f^\circ(\text{átomos metálicos})_{(g)} + \Delta H_f^\circ(\text{átomos não metálicos})_{(g)} + \Delta H_f^\circ(\text{cátions})_{(g)} + \Delta H_f^\circ(\text{ânions})_{(g)} + \Delta H^\circ(\text{entalpia de rede})$$

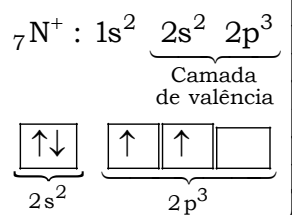
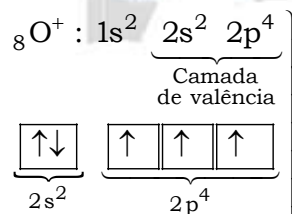


Como $\Delta H_f^\circ(\text{ânion}) \text{ O}^{2-} > \Delta H_f^\circ(\text{ânion}) \text{ O}^-$, conclui-se que a maioria dos compostos iônicos contendo oxigênio são encontrados na forma do ânion O^{2-} .

b) Configurações eletrônicas dos átomos de oxigênio e nitrogênio:



Orbital p_x do oxigênio possui $2e^-$, logo apresenta maior repulsão, conseqüentemente, a energia de ionização (E.I.) é menor.



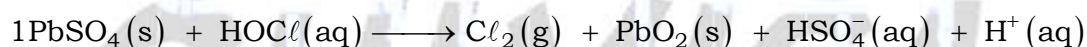
Orbital p_z do nitrogênio está vazio, ou seja, apresenta configuração menos estável.

A configuração do O^+ é mais estável do a do N^+ , logo a energia de ionização (E.I.) do O^+ é maior.

c) Para os elementos do grupo 1 posicionados no segundo e terceiro período da Tabela Periódica (Na e K), quanto maior o raio do átomo, menor a energia de ionização. Analogamente, para os elementos do grupo 2 posicionados no segundo e terceiro período da Tabela Periódica (Mg e Ca), quanto maior o raio do átomo, menor a energia de ionização.

No caso do Alumínio e do Gálio isto não é observado, pois o Gálio apresenta elétrons no orbital 3d, ou seja, o efeito de blindagem é menor do que dos elétrons presentes nos orbitais s e p, conseqüentemente, sua carga nuclear efetiva é maior, o que provoca diminuição no raio e aumento na energia de ionização em comparação ao Alumínio.

Questão 8. Considere a reação de oxirredução não balanceada de um mol de sulfato de chumbo com ácido hipocloroso, a 25 °C.



Para esta reação, a variação de entalpia padrão é $\Delta H_r^\circ = +19,9 \text{ kJ}$. Sabe-se que o potencial de eletrodo padrão da espécie que sofre oxidação é $+1,63 \text{ V}$ e o da espécie que sofre redução é $+1,61 \text{ V}$.

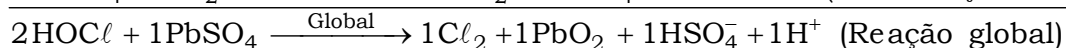
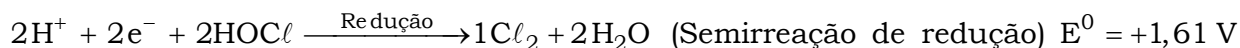
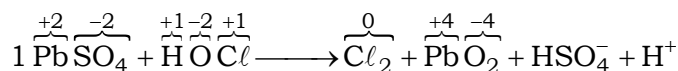
a) Escreva as semirreações, a reação global balanceada e o potencial padrão da reação global.

b) Determine a variação de energia interna da reação (ΔU_r°) considerando comportamento ideal das espécies.

c) Justifique termodinamicamente a diferença entre os valores de ΔH_r° e ΔU_r° para a reação acima.

Resolução:

a) A partir da reação fornecida no texto, vem:



$$\Delta E = E_{\text{redução}} + E_{\text{oxidação}} = +1,61 \text{ V} + (-1,63 \text{ V})$$

$$\Delta E = -0,02 \text{ V}$$

b) Considerando comportamento ideal das espécies, vem:

$$\Delta H_r^0 = 19,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta n_{(g)} = 1 \text{ mol}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^0 = \Delta U_r^0 + \Delta n_{(g)} \times R \times T$$

$$19,9 \text{ kJ} = \Delta U_r^0 + 1 \text{ mol} \times 8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}$$

$$\Delta U_r^0 = 19,9 \text{ kJ} - 2,47638 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_r^0 = 17,4 \text{ kJ}$$

c) Teremos:

ΔU_r^0 : variação da energia interna

ΔH_r^0 : variação da entalpia padrão

W : trabalho relacionado à expansão gasosa

$$W = \Delta n_{(g)} \times R \times T$$

$$W = 1 \text{ mol} \times 8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}$$

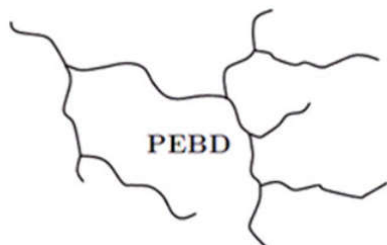
$$W = 2,48 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_r^0 = +19,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_r^0 = +19,9 \text{ kJ} - 2,48 \text{ kJ} = 17,4 \text{ kJ}$$

Conclusão : $\Delta H_r^0 > \Delta U_r^0$.

Questão 9. O polietileno é um polímero largamente utilizado devido às suas características estruturais e às suas propriedades. Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, diferentes tipos de polietileno podem ser produzidos. Dois dos principais tipos de polietileno são: polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD), ilustrados abaixo:



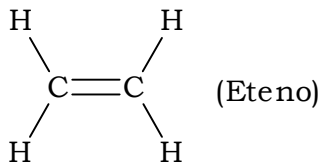
a) Escreva a fórmula estrutural do monômero do polietileno e também do produto de polimerização com três unidades repetitivas do monômero. Qual é o nome dessa reação de polimerização?

b) Como a linearidade da cadeia do polímero afeta sua rigidez? Pelo critério de linearidade, qual dos dois polímeros (PEBD ou PEAD) seria mais rígido?

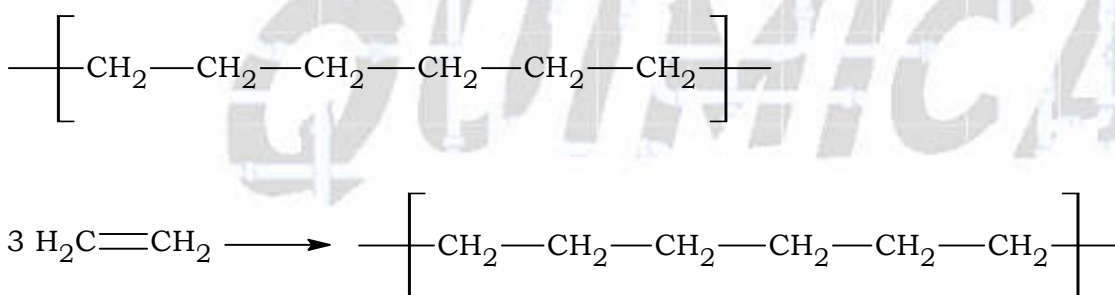
c) Como a cristalinidade de um polímero afeta sua transparência/opacidade? Pelo critério da cristalinidade, qual dos dois polímeros (PEBD ou PEAD) teria maior transparência?

Resolução:

a) Fórmula estrutural do monômero do polietileno:



Produto de polimerização com três unidades repetitivas do Eteno:



Nome dessa reação de polimerização: adição.

b) Quanto maior a linearidade da cadeia de um polímero, maior a força de atração entre suas cadeias e, conseqüentemente, maior a sua densidade.

Percebe-se pelas figuras fornecidas que o PEAD (polietileno de alta densidade) apresenta maior linearidade, portanto é mais rígido.

c) O polietileno de baixa densidade (PEBD) tem maior transparência.

Pode-se considerar que os polímeros consistem de regiões cristalinas e de regiões amorfas em quantidades relativas. O grau de cristalinidade do polímero depende da estrutura da cadeia polimérica, de sua massa molar e, até certo ponto, do tratamento físico a que foi submetido.

A transparência e opacidade de um polímero advém do fato deles apresentarem ou não inclusões, buracos ou superfícies internas (cristalitos, esferulitos), que possuam as propriedades adequadas para dispersar a luz.

Questão 10. Considere o composto 2,4-pentanodiona.

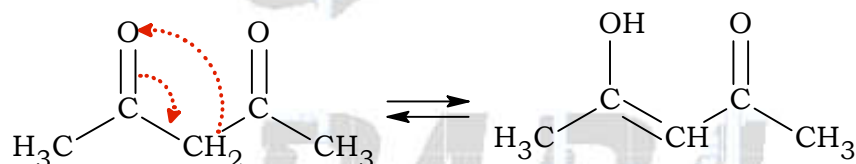
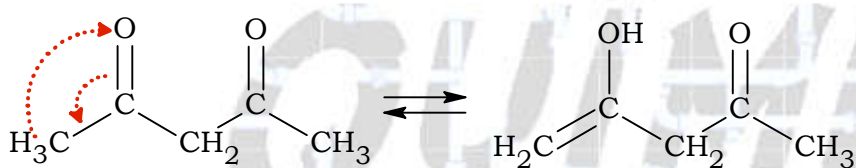
a) Escreva, utilizando fórmulas estruturais, a equação química que representa o equilíbrio tautomérico deste composto com a sua forma enólica.

b) Desenhe as estruturas de ressonância da forma enólica do item a).

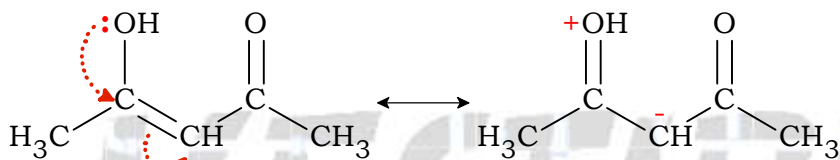
c) Explique por que a 2,4-pentanodiona é um composto ácido.

Resolução:

a) Equações químicas que representam o equilíbrio tautomérico do composto 2,4-pentanodiona:



b) Estruturas de ressonância da forma enólica do item a):



c) A 2,4-pentanodiona é um composto ácido devido à deslocalização da carga negativa (ressonância):

