

CONSTANTES

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

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

Volume molar de gás ideal = $22,4 \text{ L (CNTP)}$

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

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

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

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

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

DEFINIÇÕES

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

$760 \text{ Torr} = 1,01325 \text{ bar}$

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

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

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

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

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

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

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

MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g . mol ⁻¹)
H	1	1,01
He	2	4,00
Be	4	9,01
B	5	10,81
C	6	12,01
N	7	14,01
O	8	16,00
F	9	19,00
Na	11	22,99
Mg	12	24,31
Al	13	26,98
Si	14	28,09
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
Mn	25	54,94
Fe	26	55,85
Ni	28	58,69
Cu	29	63,55
Zn	30	65,38
Br	35	79,90
Pd	46	106,42
Ag	47	107,87
Xe	54	131,30
Pt	78	195,08
Hg	80	200,59

1

Pode-se utilizar metais de sacrifício para proteger estruturas de aço (tais como pontes, antenas e cascos de navios) da corrosão eletroquímica. Considere os seguintes metais:

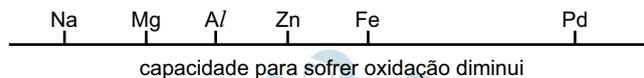
- I. Alumínio
- II. Magnésio
- III. Paládio
- IV. Sódio
- V. Zinco

Assinale a opção que apresenta o(s) metal(is) de sacrifício que pode(m) ser utilizado(s).

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

Resolução

Os metais que podem ser utilizados como metais de sacrifício são: magnésio, alumínio e zinco. Observe a fila de reatividade dos metais que indica a facilidade para sofrer oxidação.



Os metais Mg, Al e Zn têm maior poder redutor que o metal Fe, portanto esses metais sofrerão oxidação no lugar do ferro.

O metal Na não deve ser utilizado como metal de sacrifício, pois é muito reativo; reage com o oxigênio do ar produzindo uma mistura de óxidos e peróxidos de sódio e reage violentamente com a água.

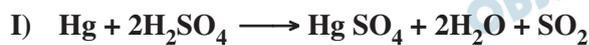
Resposta: **A**

A reação do mercúrio metálico com excesso de ácido sulfúrico concentrado a quente produz um gás mais denso do que o ar. Dois terços deste gás são absorvidos e reagem completamente com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, formando 12,6 g de um sal. A solução de ácido sulfúrico utilizada tem massa específica igual a $1,75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e concentração de 80% em massa, Assinale a alternativa que apresenta o volume consumido da solução de ácido sulfúrico, em cm^3 .

- a) 11
- b) 21
- c) 31
- d) 41
- e) 51

Resolução

As reações que ocorrem são representadas por:



- Cálculo da quantidade de matéria de Na_2SO_3 produzida:

$$\text{Massa molar do } \text{Na}_2\text{SO}_3 = [2(22,99) + 1(32,06) + 3 \cdot (16,00)] \text{ g/mol} = 126,04 \text{ g/mol}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol} \text{ — } 126,04\text{g} \\ x \text{ mol} \text{ — } 12,6\text{g} \end{array} \right\} x = 0,1 \text{ mol de } \text{Na}_2\text{SO}_3$$

- Cálculo da quantidade de matéria de SO_2 que reagiu (utilizando a equação II):



$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol} \text{ — } 1 \text{ mol} \\ y \text{ mol} \text{ — } 0,1\text{mol} \end{array} \right\} y = 0,1 \text{ mol de } \text{SO}_2$$

- Cálculo da quantidade de matéria de SO_2 produzido:

$$\left. \begin{array}{l} 0,1 \text{ mol} \text{ — } 2/3 \\ z \text{ mol} \text{ — } 1 \end{array} \right\} z = 0,15 \text{ mol de } \text{SO}_2$$

- Cálculo da massa de H_2SO_4 que reagiu (utilizando a equação I):

$$\text{Massa molar } \text{H}_2\text{SO}_4 = [2(1,01) + 1(32,06) + 4(16,00)] \text{ g/mol} = 98,08 \text{ g/mol}$$

$$\left. \begin{array}{l} 2 \text{ H}_2\text{SO}_4 \qquad \text{SO}_2 \\ 2 \cdot 98,08 \text{ g} \text{ — } 1 \text{ mol} \\ w \text{ — } 0,15 \text{ mol} \end{array} \right\} w = 29,424\text{g de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

- Cálculo da massa da solução de H_2SO_4 :

$$\left. \begin{array}{l} 29,424 \text{ g} \text{ — } 80\% \\ t \text{ — } 100\% \end{array} \right\} t = 36,78 \text{ g de solução}$$

- Cálculo do volume da solução de H_2SO_4 utilizado:

$$\left. \begin{array}{l} 1,75 \text{ g} \text{ — } 1\text{cm}^3 \\ 36,78 \text{ g} \text{ — } V(\text{cm}^3) \end{array} \right\} V = 21,02 \text{ cm}^3 \cong 21 \text{ cm}^3$$

Resposta: **B**

3

Um frasco fechado contém dois gases cujo comportamento é considerado ideal: hidrogênio molecular e monóxido de nitrogênio. Sabendo que a pressão parcial do monóxido de nitrogênio é igual a $\frac{3}{5}$ da pressão parcial do hidrogênio molecular, e que a massa total da mistura é de 20 g, assinale a alternativa que fornece a porcentagem em massa do hidrogênio molecular na mistura gasosa.

- a) 4%
- b) 6%
- c) 8%
- d) 10%
- e) 12%

Resolução

$$p_{\text{NO}} = \frac{3}{5} p_{\text{H}_2} \text{ (mesmos V e T)}$$

$$n_{\text{NO}} = \frac{3}{5} n_{\text{H}_2}$$

$$\frac{m_{\text{NO}}}{M_{\text{NO}}} = \frac{3}{5} \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}}$$

$$\frac{m_{\text{NO}}}{30} = \frac{3}{5} \frac{m_{\text{H}_2}}{2}$$

$$\frac{m_{\text{NO}}}{m_{\text{H}_2}} = 9 \therefore m_{\text{NO}} = 9m_{\text{H}_2}$$

$$m_{\text{NO}} + m_{\text{H}_2} = 20$$

$$9m_{\text{H}_2} + m_{\text{H}_2} = 20$$

$$m_{\text{H}_2} = 2\text{g}$$

$$20 \text{ g} \text{ — } 100\%$$

$$2\text{g} \text{ — } P$$

$$P = 10\%$$

Resposta: **D**

A reação química genérica $X \rightarrow Y$ tem lei de velocidade de primeira ordem em relação ao reagente X. À medida que a reação ocorre a uma temperatura constante, é ERRADO afirmar que

- a) a constante de velocidade da reação não se altera.
- b) o tempo de meia-vida do reagente X permanece constante.
- c) a energia de ativação da reação não se altera.
- d) a velocidade da reação permanece constante.
- e) a ordem de reação não se altera.

Resolução

A expressão da velocidade é:



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

À medida que vai passando o tempo, a concentração do reagente vai diminuindo e, conseqüentemente, a velocidade da reação diminui.

A constante de velocidade, o tempo de meia-vida e a energia de ativação não se alteram, uma vez que a temperatura permanece constante.

Resposta: D

Barreiras térmicas de base cerâmica são empregadas em projetos aeroespaciais. Considere os materiais a seguir:

- I. BN II. Fe_2O_3 III. NaN_3
IV. Na_2SiO_3 V. SiC

Assinale a opção que apresenta o(s) material(is) geralmente empregado(s) como componente(s) principal(is) de barreiras térmicas em projetos aeroespaciais.

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

Resolução

As cerâmicas são frequentemente óxidos de elementos que estão no limite entre os metais e não metais, mas óxidos de metais e alguns compostos de boro e silício com carbono (SiC) e nitrogênio (BN) são também materiais cerâmicos.

A estabilidade a altas temperaturas tornou os materiais cerâmicos utilizáveis em revestimento de fornos, e despertou o interesse para os motores cerâmicos dos automóveis, que poderiam suportar superaquecimento.

I: BN
V: SiC

Resposta: **A**

A adição de certa massa de etanol em água diminui a temperatura de congelamento do solvente em $18,6^{\circ}\text{C}$. Sabendo que a constante crioscópica da água é de $1,86^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, assinale a porcentagem em massa do etanol nesta mistura.

- a) 10,0%.
- b) 18,6%.
- c) 25,0%.
- d) 31,5%.
- e) 46,0%.

Resolução

Pela Lei de Raoult:

O abaixamento do ponto de congelação de um líquido pela dissolução de um soluto qualquer (dando solução molecular) é diretamente proporcional à concentração da solução em mol/kg de solvente:

$$\Delta t_c = K_c \cdot W$$

$$18,6^{\circ}\text{C} = 1,86^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot W$$

$$W = \left(\frac{18,6}{1,86} \right) \text{kg}^{-1} \cdot \text{mol} = 10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Cálculo da massa de etanol:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } \text{C}_2\text{H}_6\text{O} \text{ ————— } 46,08 \text{ g} \\ 10 \text{ mol} \text{ ————— } x \end{array}$$

$$x = 460,8 \text{ g}$$

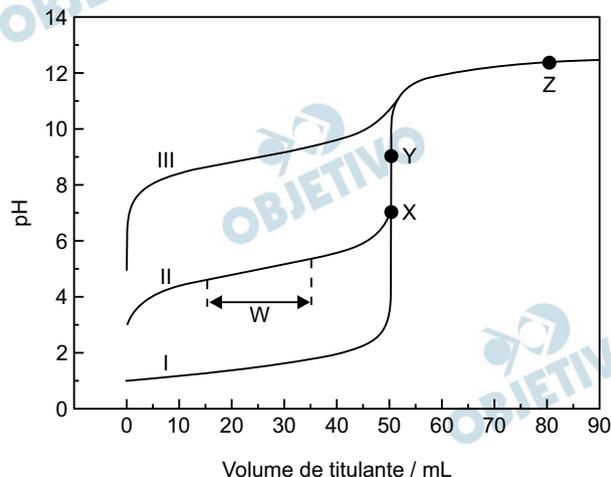
Cálculo da porcentagem de etanol na solução:

$$\begin{array}{l} (460,8 \text{ g} + 1000 \text{ g}) \text{ de solução ————— } 100\% \\ 460,8 \text{ g de etanol ————— } y \end{array}$$

$$y = 31,5\%$$

Resposta: **D**

Na figura a seguir são respectivamente apresentadas as curvas de titulação de 50 mL de soluções aquosas $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dos ácidos I, II e III, tituladas com uma solução aquosa $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em NaOH.



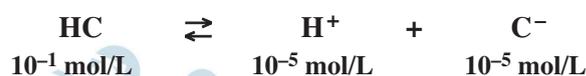
Baseado nas informações contidas na figura, assinale opção ERRADA.

- A constante de ionização do ácido III é aproximadamente 10^{-9} .
- A região W da curva de titulação do ácido II é uma região-tampão.
- No ponto X o pH da solução I é igual ao pK_a do ácido I.
- O ponto Y é o ponto de equivalência do ácido II.
- No ponto Z, para todos os ácidos o pH só depende da quantidade em excesso de OH^- adicionada.

Resolução

a) Correta.

$$\text{Ácido III: } \text{pH} = 5 \therefore [\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$K_{\text{III}} = \frac{10^{-5} \cdot 10^{-5}}{10^{-1}} = 10^{-9}$$

b) Correta.

A região W da curva de titulação II é uma região tampão, pois é uma mistura de ácido fraco (HB) e seu sal.

c) Errada.

ácido I: No ponto X: $\text{pH} = 7$ (ácido forte com base forte)

Para ácido forte, a constante de ionização é maior que 1.

$$K_a = 10^{+n} \quad \therefore \quad pK_a = -n$$

Um exemplo:

$$K_a = 10^7 \quad \therefore \quad pK_a = -7 \quad \therefore \quad pK_a \neq \text{pH}$$

d) Correta.

O ponto Y tem $\text{pH} > 7$, pois trata-se da titulação de um ácido fraco (ácido II) e base forte (NaOH).

e) Correta.

No ponto Z, os ácidos foram neutralizados pela base, portanto, esse pH no ponto Z vai depender da concentração de íons OH^- em excesso.

Resposta: C

Considere duas soluções, X e Y, de um mesmo soluto genérico. A solução X tem 49% em massa do soluto, enquanto a solução Y possui 8% em massa do mesmo soluto. Quer-se obter uma terceira solução, que tenha 20% em massa deste soluto, a partir da mistura de um volume V_x da solução X com um volume V_y da solução Y. Considerando que todas as soluções envolvidas exibem comportamento ideal, assinale a opção que apresenta a razão V_x/V_y CORRETA.

- a) 12/29.
- b) 29/12.
- c) 19/12.
- d) 12/19.
- e) 8/49.

Resolução

Utilizando a fórmula para mistura de soluções de mesmo soluto, temos:

$$49\% \cdot V_X + 8\% \cdot V_Y = 20\% (V_X + V_Y)$$

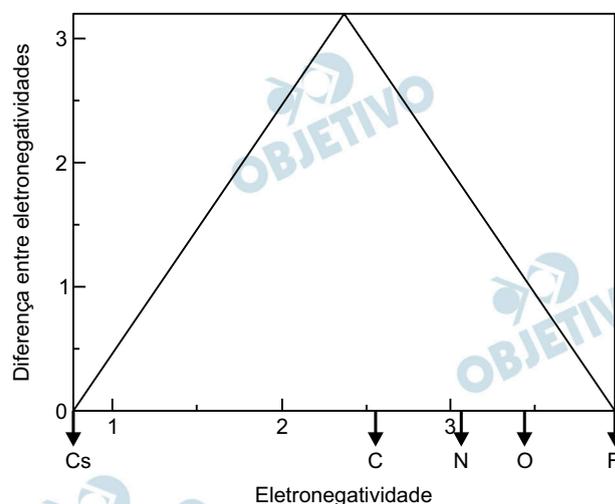
$$49V_X + 8V_Y = 20V_X + 20V_Y$$

$$29V_X = 12V_Y$$

$$\frac{V_X}{V_Y} = \frac{12}{29}$$

Resposta: **A**

O diagrama de van Arkel-Ketelaar apresenta uma visão integrada das ligações químicas de compostos binários, representando os três tipos clássicos de ligação nos vértices de um triângulo. Os vértices esquerdo e direito da base correspondem, respectivamente, aos elementos menos e mais eletronegativos, enquanto o vértice superior do triângulo representa o composto puramente iônico.



Com base no diagrama, assinale a opção que apresenta o composto binário de maior caráter covalente.

- a) CCl_4
- b) C_3N_4
- c) CO_2
- d) NO
- e) OF_2

Resolução

Considerando os seguintes valores de eletronegatividade (escala de Pauling, alguns fornecidos pelo gráfico), temos:

$$\begin{array}{lll} C = 2,6 & N = 3,1 & O = 3,4 \\ F = 4,0 & Cl = 3,1 & \end{array}$$

Desse modo, a diferença de eletronegatividade (Δx) será:

$$CCl_4 \Rightarrow C - Cl \Rightarrow \Delta x = 0,5$$

$$NO \Rightarrow N - O \Rightarrow \Delta x = 0,3$$

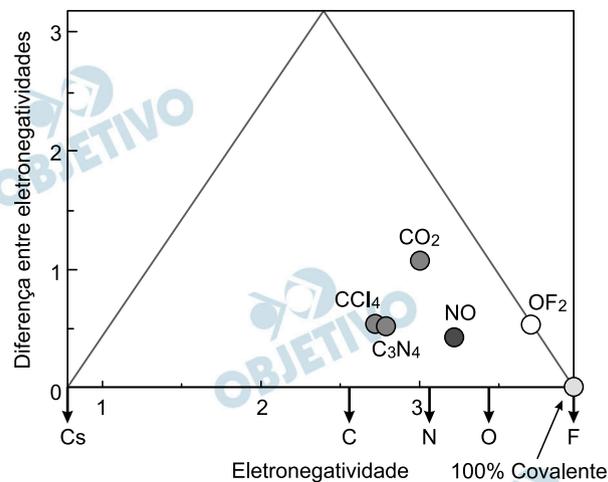
$$C_3N_4 \Rightarrow C - N \Rightarrow \Delta x = 0,5$$

$$OF_2 \Rightarrow O - F \Rightarrow \Delta x = 0,6$$

$$CO_2 \Rightarrow C - O \Rightarrow \Delta x = 0,8$$

Quanto mais próximo um dado composto estiver do vértice direito no diagrama de van Arkel-Ketelaar apresentado, maior será o caráter covalente da ligação química. Assim, não basta analisar apenas o valor da diferença entre eletronegatividades, mas também o valor da eletronegatividade média do composto. Os compostos dados no enunciado foram posicionados no

diagrama mostrado a seguir, onde se verifica que o composto OF_2 é o que se encontra mais próximo do vértice direito, logo apresenta o maior caráter covalente.



Em abscissas colocamos a eletronegatividade média no composto. Em ordenadas é apresentada a diferença de eletronegatividade. Por exemplo, no OF_2 temos:

$$\text{Eletronegatividade média: } \frac{3,4 + 4,0}{2} = 3,7$$

$$\text{Diferença de eletronegatividade: } 4,0 - 3,4 = 0,6$$

Resposta:

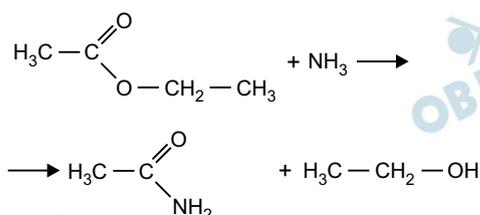
São feitas as seguintes proposições a respeito de reações químicas orgânicas:

- I. Etanoato de etila com amônia forma etanamida e etanol.
 - II. Ácido etanoico com tricloreto de fósforo, a quente, forma cloreto de etanoila.
 - III. n-Butilbenzeno com permanganato de potássio, a quente, forma ácido benzoico e dióxido de carbono.
- Das proposições acima, está(ão) CORRETA(S)
- a) apenas I.
 - b) apenas I e II.
 - c) apenas II.
 - d) apenas II e III.
 - e) I, II e III.

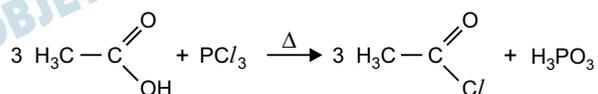
Resolução

As reações químicas orgânicas I, II e III estão corretas.

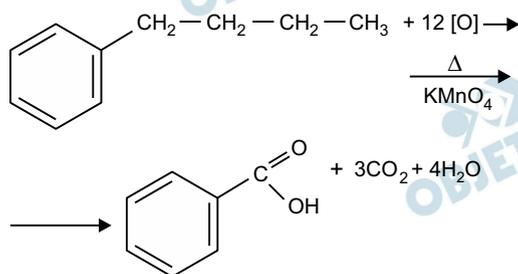
- I. Correta. Etanoato de etila com amônia forma etanamida e etanol:



- II. Correta. Ácido etanoico com tricloreto de fósforo, a quente, forma cloreto de etanoila:



- III. Correta. n-butylbenzeno com permanganato de potássio, a quente, forma ácido benzoico e dióxido de carbono:



Observação: Os autores divergem com relação à reação III. De acordo com Morrison e Boyd (pág. 474) e outros autores, essa reação produz ácido benzoico e gás carbônico. Já, John McMurry (Química Orgânica, pág. 551) afirma: “As cadeias alquílicas laterais reagem com solução aquosa de KMnO_4 e são convertidas em grupos carboxílicos. O mecanismo envolve a reação das ligações $\text{C}-\text{H}$ na posição vizinha ao anel aromático para formar radicais benzílicos como intermediários. O tertbutylbenzeno não reage com KMnO_4 aquoso, pois não tem a ligação $\text{C}-\text{H}$ vizinha ao anel benzênico”.

Resposta: **E**

Em relação às funções termodinâmicas de estado de um sistema, assinale a proposição ERRADA.

- a) A variação de energia interna é nula na expansão de n mols de um gás ideal a temperatura constante.
- b) A variação de energia interna é maior do que zero em um processo endotérmico a volume constante.
- c) A variação de entalpia é nula em um processo de várias etapas em que os estados inicial e final são os mesmos.
- d) A variação de entropia é maior do que zero em um processo endotérmico a pressão constante.
- e) A variação de entropia é nula quando n mols de um gás ideal sofrem expansão livre contra pressão externa nula.

Resolução

a) *Correta.*

$$\Delta U = 0 \text{ (T constante)}$$

b) *Correta.*

$$\Delta V = 0 \rightarrow P \cdot \Delta V = 0 \rightarrow Q = \Delta U \left\{ \begin{array}{l} \text{Processo} \\ \text{endotérmico:} \\ Q > 0 \\ \text{Logo, } \Delta U > 0 \end{array} \right.$$

c) *Correta.*

Entalpia é função de estado, portanto só depende dos estados inicial e final. Logo, $\Delta H = 0$ se $H_P = H_R$, sendo $\Delta H = H_P - H_R$.

d) *Correta.*

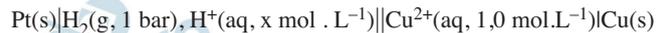
$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \therefore Q_{\text{rev}} > 0 \rightarrow \Delta S > 0,$$

e) *Errada.*

A variação de entropia é positiva em função da expansão do gás ocorrer espontaneamente sobre um sistema com pressão externa nula.

Resposta: E

A 25°C, o potencial da pilha descrita abaixo é de 0,56 V. Sendo $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$, assinale a opção que indica aproximadamente o valor do pH da solução.



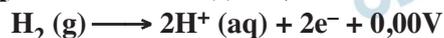
- a) 6,5
- b) 5,7
- c) 3,7
- d) 2,0
- e) 1,5

Resolução

Cálculo do potencial-padrão da pilha:

Eletrodo de Cu (maior E^0_{red} , +0,34V): sofre redução

EPH (maior E^0_{red} , 0,00V): sofre oxidação



Cálculo da concentração de íons H^+ :

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

$$+0,56 = +0,34 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot p_{\text{H}_2}}$$

$$0,22 = - \frac{0,059}{2} \log \frac{x^2}{1 \cdot 1}$$

$$0,22 = -0,059 \log x$$

$$0,22 = 0,059 (-\log x)$$

$$0,22 = 0,059 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = 3,7$$

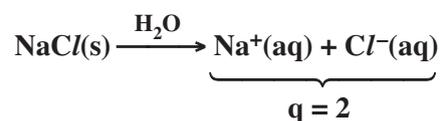
Resposta: **C**

A pressão de vapor da água pura é de 23,8 torr a 25°C. São dissolvidos 10,0 g de cloreto de sódio em 100,0 g de água pura a 25°C. Assinale a opção que indica o valor do abaixamento da pressão de vapor da solução, em torr.

- a) 22,4
- b) 11,2
- c) 5,6
- d) 2,8
- e) 1,4

Resolução

Cálculo do fator (i):



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

$$i = 1 + 1 (2 - 1) = 2$$

Utilizando a Lei de Raoult:

$$\frac{\Delta P}{P} = K_t \cdot W \cdot i$$

Constante tonométrica:

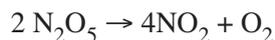
$$K_t = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{1000} = 0,018 \text{ kg/mol}$$

$$\frac{\Delta P}{23,8 \text{ torr}} = 0,018 \cdot \frac{10}{58,5 \cdot 0,1} \cdot 2$$

$$\Delta P = 1,46 \text{ torr}$$

Resposta: E

Considere que a decomposição do N_2O_5 , representada pela equação química global



apresente lei de velocidade de primeira ordem. No instante inicial da reação, a concentração de N_2O_5 é de $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e a velocidade de consumo desta espécie é de $0,022 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Assinale a opção que apresenta o valor da constante de velocidade da reação global, em min^{-1} .

- a) 0,0022
- b) 0,011
- c) 0,022
- d) 0,11
- e) 0,22

Resolução

A velocidade da reação é definida para coeficientes unitários de cada participante.

Se a velocidade de consumo do N_2O_5 é $0,022 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, podemos dizer que a velocidade da reação será a metade:

$$v = \frac{1}{2} v_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{0,022}{2} \therefore v = 0,011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$



Como a reação é de primeira ordem, temos:

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]^{\text{O}}$$

$$0,011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = k \cdot 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$k = 0,11 \text{ min}^{-1}$$

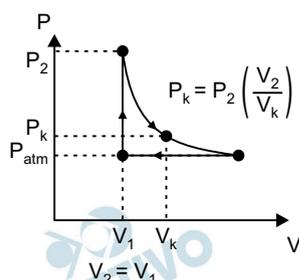
Resposta: **D**

Um motor pulso-jato é uma máquina térmica que pode ser representada por um ciclo termodinâmico ideal de três etapas:

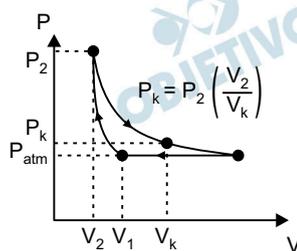
- I. Aquecimento isocórico (combustão).
- II. Expansão adiabática (liberação de gases).
- III. Compressão isobárica (rejeição de calor a pressão atmosférica).

Considerando que essa máquina térmica opere com gases ideais, indique qual dos diagramas pressão *versus* volume a seguir representa o seu ciclo termodinâmico.

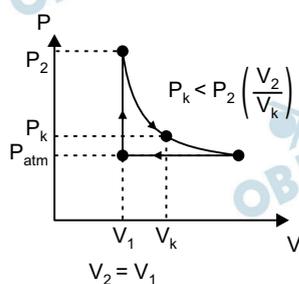
a ()



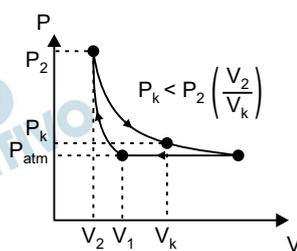
b ()



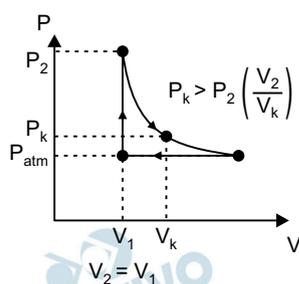
c ()



d ()

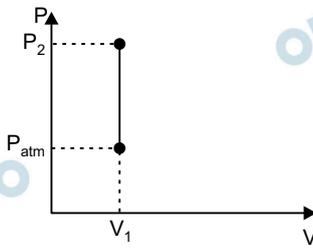


e ()



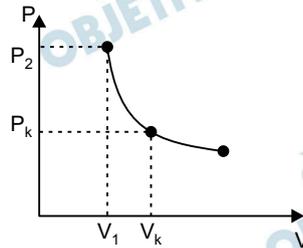
Resolução

I. Aquecimento isocórico (combustão):



$$\text{isocórica: } V_1 = V_2$$

II. Expansão adiabática (liberação de gases):



$$V_2 = V_1$$

A pressão de um gás ideal que sofre expansão adiabática de um volume V_2 até um volume V_k está relacionada por:

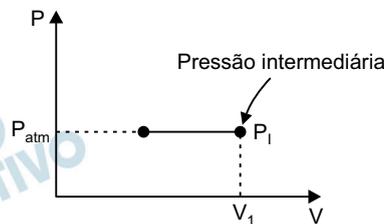
$$P_2 V_2^\gamma = P_k V_k^\gamma$$

Como $\gamma > 1$, a pressão ao longo de uma adiabática decresce mais rapidamente com o aumento do volume ($P \propto 1/V^\gamma$).

$$P_k V_k < P_2 V_2$$

$$P_k < P_2 \left(\frac{V_2}{V_k} \right)$$

III. Compressão isobárica (rejeição de calor à pressão atmosférica):



$$\text{isobárica: } P_I = P_{\text{atm}}$$

Resposta: C

Deseja-se depositar uma camada de 0,85 g de níquel metálico no catodo de uma célula eletrolítica, mediante a passagem de uma corrente elétrica de 5 A através de uma solução aquosa de nitrato de níquel. Assinale a opção que apresenta o tempo necessário para esta deposição, em minutos.

- a) 4,3 b) 4,7 c) 5,9 d) 9,3 e) 17,0

Resolução

Semirreação que ocorre no catodo:



$$2 \cdot 96500\text{C} \longrightarrow 58,7 \text{ g}$$

$$Q = i \cdot t \longrightarrow 5\text{A} \cdot t \longrightarrow 0,85 \text{ g}$$

$$t \cong 559 \text{ s}$$

$$1 \text{ min} \longrightarrow 60 \text{ s}$$

$$x \longrightarrow 559 \text{ s}$$

$$x = 9,3 \text{ min}$$

Resposta: **D**

Considere as seguintes proposições para espécies químicas no estado gasoso:

- I. A energia de ionização do íon Be^{3+} é maior do que a do íon He^+ .
- II. O momento dipolar elétrico total da molécula de XeF_4 é maior do que o da molécula de XeF_2 .
- III. A energia necessária para quebrar a molécula de F_2 é maior do que a energia necessária para quebrar a molécula de O_2 .
- IV. A energia do orbital 2s do átomo de berílio é igual à energia do orbital 2s do átomo de boro.

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

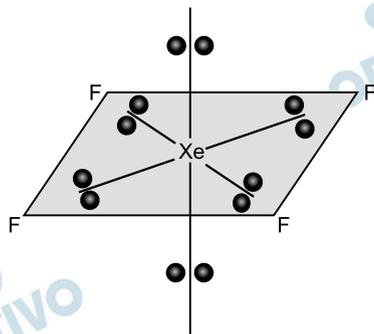
- a) apenas I.
- b) apenas I e IV.
- c) apenas II.
- d) apenas II e III.
- e) apenas IV.

Resolução

I) *Correta.*

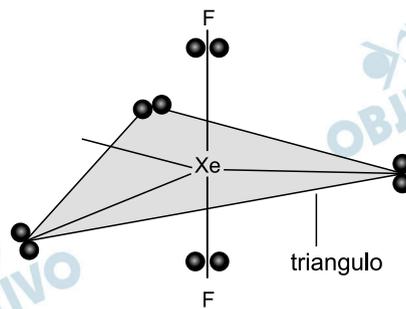
Os íons Be^{3+} e He^+ apresentam um único elétron. Como o Be^{3+} apresenta uma carga nuclear maior (4 prótons) em relação ao He^+ (2 prótons), esse elétron estará mais preso ao núcleo e consequentemente necessitará de mais energia para arrancá-lo.
 $E_{\text{I}_{\text{Be}^{3+}}} > E_{\text{I}_{\text{He}^+}}$

II) *Errada.* A molécula XeF_4 apresenta geometria plana quadrada (hibridação $\text{sp}^3 \text{d}^2$ do xenônio).



A soma dos vetores momento dipolar é nula.

A molécula XeF_2 apresenta geometria linear (hibridação $\text{sp}^3 \text{d}$ do xenônio).



A soma dos vetores momento dipolar é nula.

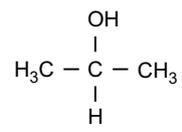
III) *Errada.*

A molécula de O_2 apresenta duas ligações covalentes ($O = O$), enquanto a molécula de F_2 apresenta uma única ligação covalente ($F - F$). A energia necessária para quebrar as duas ligações na molécula de O_2 é maior que aquela para quebrar apenas uma ligação na molécula de F_2 .

IV) *Errada.*

As energias dos orbitais 2s do berílio e do boro são diferentes, já que as cargas nucleares (Z) são diferentes.

Resposta: **A**



2- propanol

Resposta: **B**

OBJETIVO

OBJETIVO

OBJETIVO

OBJETIVO

OBJETIVO

OBJETIVO

OBJETIVO

OBJETIVO

OBJETIVO

Assinale a opção que indica a técnica de química analítica empregada em etilômetros (bafômetros) que utilizam dicromato de potássio.

- a) Calorimetria.
- b) Densimetria.
- c) Fotometria.
- d) Gravimetria.
- e) Volumetria.

Resolução

A técnica de química analítica empregada em etilômetros (bafômetros) que utilizam dicromato de potássio é a fotometria (mudança de cor, isto é, mudança de banda de absorção).

O íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (alaranjado) muda para o íon Cr^{3+} (verde).

Resposta: C

São feitas as seguintes proposições a respeito dos hidrocarbonetos cuja fórmula molecular é C_5H_{10} :

- I. Existem apenas seis isômeros do C_5H_{10} .
- II. Pelo menos um dos isômeros do C_5H_{10} é quiral.
- III. Em condições ambientes e na ausência de luz todos os isômeros do C_5H_{10} são capazes de descolorir água de bromo.

Das proposições acima é (são) CORRETA(S)

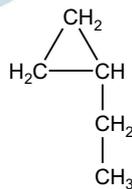
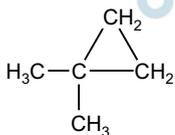
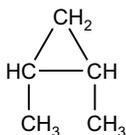
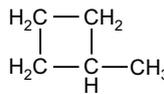
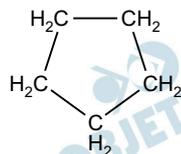
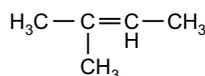
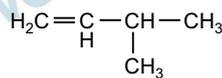
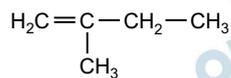
- a) apenas I.
- b) apenas II.
- c) apenas III.
- d) apenas I e III.
- e) apenas II e III.

Resolução

A respeito dos hidrocarbonetos cuja fórmula molecular é C_5H_{10} :

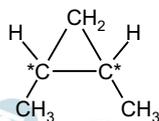
I) *Falsa.*

Existem 10 isômeros planos do C_5H_{10} , além dos isômeros espaciais

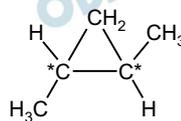


II) *Verdadeira.*

Nos compostos 1,2-dimetilciclopropano, temos 2 carbonos quirais iguais:



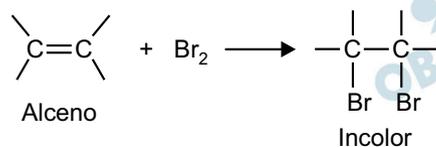
CIS – 1,2-dimetilciclopropano possui 2 carbonos assimétricos iguais, é o isômero inativo MESO



TRANS – 1,2-dimetilciclopropano possui os isômeros ópticos dextrogiro e levogiro

III) *Falsa.*

Os alcenos reagem com bromo em tetracloreto de carbono, neutro, a frio:



Os ciclanos sofrem reação de substituição com Br_2 , na *presença de luz*, reação radicalar.

Os ciclanos ciclopropano e ciclobutano, mesmo ramificados, como dimetilciclopropano, etilciclopropano e metilciclobutano, reagem com Br_2 , a quente, ocorrendo abertura do ciclo (Teoria da Tensão dos Anéis de Bayer).

Resposta: **B**

AS QUESTÕES NUMÉRICAS DEVEM SER DESENVOLVIDAS SEQUENCIALMENTE ATÉ O FINAL.

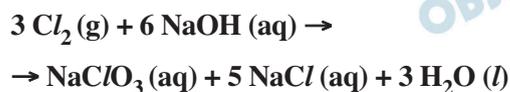
21

Gás cloro é borbulhado em uma solução aquosa concentrada de NaOH a quente, obtendo-se dois ânions X e Y.

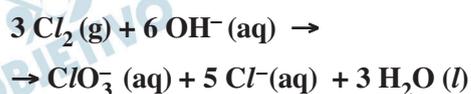
- Quais são estas espécies X e Y?
- Com a adição de solução aquosa de nitrato de prata poder-se-ia identificar estes ânions? Justique sua resposta utilizando equações químicas e descrevendo as características do(s) produto(s) formado(s).

Resolução

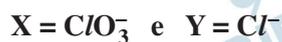
- Borbulhando gás cloro em solução concentrada de NaOH a quente, obtemos clorato de sódio, cloreto de sódio e água:**



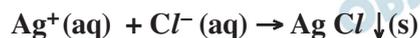
ou



Logo, os dois ânions obtidos são clorato (ClO_3^-) e cloreto (Cl^-)



- Os íons cloreto (Cl^-) iriam reagir com íons prata adicionados, formando um precipitado branco floculento de cloreto de prata (AgCl).



Os íons clorato (ClO_3^-) não formam precipitado.

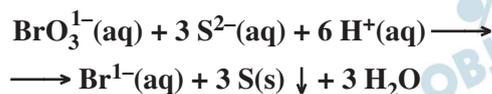
Logo, é possível identificá-los, pois cloreto forma precipitado com solução de AgNO_3 e clorato não.

Ambos os íons sulfeto e sulfito reagem, em meio ácido, com o íon bromato, provocando o aparecimento de uma coloração no meio reacional.

- Escreva as equações químicas balanceadas que representam as reações que provocam o aparecimento de coloração no meio reacional.
- Escreva a equação química balanceada que representa a reação envolvendo o sulfito quando há excesso do agente redutor. Nestas condições, explique o que ocorre com a coloração do meio reacional.

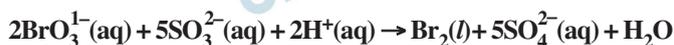
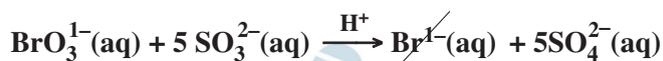
Resolução

a) Íon sulfeto (S^{2-})



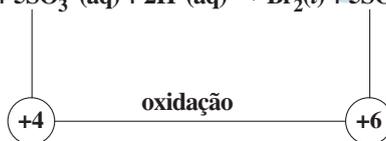
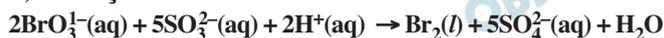
O aparecimento de cor se deve pela formação de enxofre.

Íon sulfito (SO_3^{2-})



O aparecimento de cor se deve pela formação do $\text{Br}_2(\text{l})$

b) Reação do bromato com sulfito em excesso:



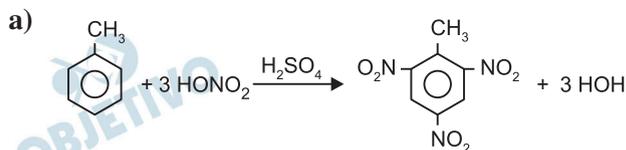
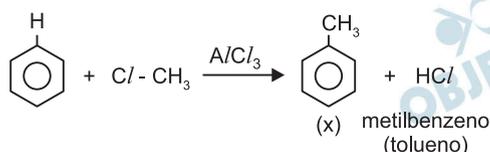
O elemento enxofre (S) sofre oxidação, portanto, o ânion SO_3^{2-} é o agente redutor. O excesso de SO_3^{2-} provocará o descoloramento da solução, pois consumirá o $\text{Br}_2(\text{l})$ (laranja), segundo a reação:



A reação do benzeno com cloreto de metila, catalisada por cloreto de alumínio, forma um produto orgânico X.

- Escreva, utilizando fórmulas estruturais, a equação química que representa a síntese de TNT (trinitrotolueno) a partir do produto X, incluindo as condições experimentais de síntese.
- Escreva o nome sistemático, segundo a IUPAC, do isômero mais estável do TNT.
- Sabendo que a sensibilidade a fricção e ao impacto do TNT está relacionada à presença de diferentes distâncias intermoleculares no sólido, em que condições a sensibilidade do TNT é minimizada?

Resolução



Sendo o grupo $-\text{CH}_3$ o- e p-dirigente, teremos a formação do TNT.



- A instabilidade do TNT é causada por choques mecânicos e calor excessivo, ocorrendo expansão do material. A sensibilidade é minimizada com temperatura baixa e ausência de choques mecânicos.

Após inalar ar na superfície, uma pessoa mergulha até uma profundidade de 200 m, em apneia, sem exalar. Desconsiderando as trocas gasosas que ocorrem nos alvéolos pulmonares, calcule a pressão parcial do nitrogênio e do oxigênio do ar contido no pulmão do mergulhador.

Resolução

Admitindo a pressão atmosférica igual a 1 atmosfera e considerando a porcentagem de nitrogênio (N_2) e de oxigênio (O_2) no ar igual a 80% e 20%, respectivamente, temos:

Nível do mar

$$P_{N_2} = X_{N_2} \cdot P = 0,8 \cdot 1 \text{ atm} = 0,8 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = X_{O_2} \cdot P = 0,2 \cdot 1 \text{ atm} = 0,2 \text{ atm}$$

A pressão de uma atmosfera corresponde a uma coluna de 10m de água

$$\begin{array}{l} 1 \text{ atm} \text{ --- } 10\text{m} \\ x \text{ --- } 200\text{m} \\ x = 20 \text{ atm} \end{array}$$

A pressão no interior do pulmão do mergulhador será igual a:

$$P_{200\text{m}} = (1 + 20)\text{atm} = 21 \text{ atm}$$

As novas pressões parciais de N_2 e O_2 a 200m de profundidade serão:

$$p_{N_2} = X_{N_2} \cdot P = 0,8 \cdot 21 = 16,8 \text{ atm}$$

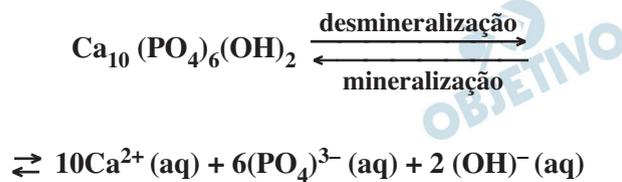
$$p_{O_2} = X_{O_2} \cdot P = 0,2 \cdot 21 = 4,2 \text{ atm}$$

Com base no fato de que o esmalte dentário é sujeito à desmineralização, explique

- como se forma o ácido láctico na saliva humana.
- como o ácido láctico provoca a desmineralização.
- como a ureia contida na saliva ajuda a proteger contra a desmineralização do esmalte dentário causada pelo ácido láctico.

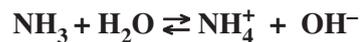
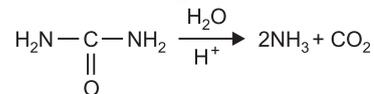
Resolução

O esmalte dos dentes é um tecido resistente e é o mais mineralizado do corpo, sendo a hidroxiapatita a principal componente dele; sob certas condições, sofre desmineralização, o que provoca a formação da cárie.



a e b) A fermentação anaeróbica dos açúcares (carboidratos) pelas bactérias produz o ácido láctico, que provoca o aumento da concentração de íons H^+ , diminuindo a concentração dos íons OH^- e deslocando o equilíbrio para a direita, o que leva à desmineralização do esmalte.

c) A ureia é hidrolisada na presença de ácidos:

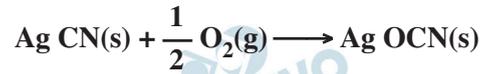


O aumento da concentração de OH^- desloca o equilíbrio no sentido da mineralização.

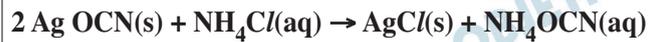
Descreva a síntese da ureia, desenvolvida por Wöhler em 1828, a partir do cianeto de prata, oxigênio molecular e cloreto de amônio.

Resolução

Wöhler aqueceu o cianeto de prata na presença de oxigênio do ar, formando cianato de prata, segundo a equação:



Esse composto foi tratado com solução de cloreto de amônio, resultando em dois produtos: um precipitado de cloreto de prata e uma solução de cianato de amônio, segundo a equação:



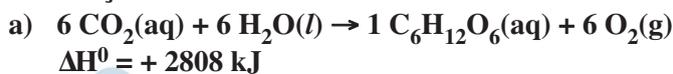
Depois de filtrar e evaporar a solução de cianato de amônio, obteve essa substância no estado sólido, que foi aquecida, gerando cristais brancos, ou seja, ureia.



Considere que a radiação de comprimento de onda igual a 427 nm seja usada no processo de fotossíntese para a produção de glicose. Suponha que esta radiação seja a única fonte de energia para este processo. Considere também que o valor da variação de entalpia padrão da reação de produção de glicose, a 25 °C, seja igual a +2808 kJ.mol⁻¹.

- Escreva a equação que representa a reação química de produção de um mol de glicose pelo processo de fotossíntese.
- Calcule a variação de entalpia envolvida na produção de uma molécula de glicose, via fotossíntese, a 25 °C.
- Calcule a energia de um fóton de radiação com comprimento de onda de 427 nm.
- Quantos destes fótons (427 nm), no mínimo, são necessários para produzir uma molécula de glicose?

Resolução



- b) A síntese de 1 mol de C₆H₁₂O₆ requer a absorção de 2808 kJ:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{absorve}} 2808 \text{ kJ} \\ \downarrow \\ 6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \xrightarrow{\quad} 2808 \text{ kJ} \\ 1 \text{ molécula} \xrightarrow{\quad} x \text{ kJ} \\ x = 466,45 \cdot 10^{-23} \text{ kJ} \end{array}$$

$$x = 4,66 \cdot 10^{-21} \text{ kJ}$$

$$x = 4,66 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

- c) $v = \lambda \cdot f$
 $3,0 \cdot 10^8 = 427 \cdot 10^{-9} \cdot f$
 $f = 7,03 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{17}$

$$f = 7,03 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

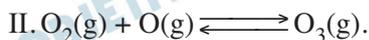
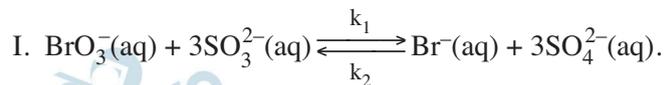
$$E = h \cdot f$$

$$E = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 7,03 \cdot 10^{14} = 46,58 \cdot 10^{-20}$$

$$E = 4,658 \cdot 10^{-19} \text{ J} \approx 4,66 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- d) 1 fóton ——— 4,66 · 10⁻¹⁹ J
 x fótons ——— 4,66 · 10⁻¹⁸ J
 x = 10 fótons

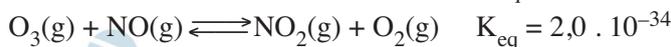
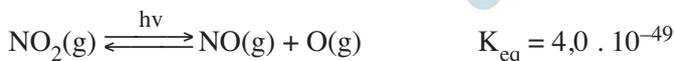
Considere as reações químicas reversíveis I e II:



A respeito das reações I e II responda às solicitações dos itens **a** e **b**, respectivamente:

a) Sabendo que a reação I ocorre em meio ácido e que a sua reação direta é sujeita à lei de velocidade dada por $v = k_1 [\text{BrO}_3^-] [\text{SO}_3^{2-}] [\text{H}^+]$, expresse a lei de velocidade para a reação reversa.

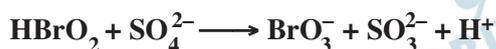
b) Calcule a constante de equilíbrio da reação II dadas as seguintes reações e suas respectivas constantes de equilíbrio:



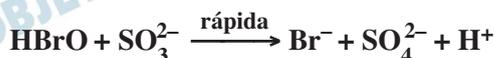
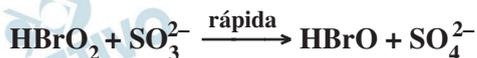
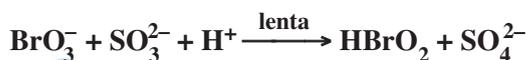
Resolução

a) No processo direto, a etapa mais lenta, de acordo com a lei de velocidade: $v_1 = k_1 [\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]$, é: $\text{BrO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HBrO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$

Consideramos o HBrO_2 não dissociado porque é um ácido fraco. Admitindo que o mecanismo da reação inversa seja o inverso do mecanismo da reação direta, no processo inverso, a etapa mais rápida é:



Vamos, então, imaginar o seguinte mecanismo para a reação direta:



No processo inverso, a etapa mais lenta seria a que envolve mais partículas na formação do complexo ativado:



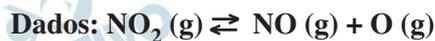
Portanto, a lei da velocidade para a reação reversa seria:

$$v_2 = k_2 [\text{Br}^-] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]$$

b) Deseja-se calcular a constante de equilíbrio da equação II (K):

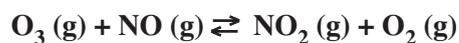


$$K = \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2][\text{O}]}$$



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NO}] \cdot [\text{O}]}{[\text{NO}_2]} = 4,0 \cdot 10^{-49}$$

$$[\text{O}] = \frac{4,0 \cdot 10^{-49} [\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$$



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{O}_3][\text{NO}]} = 2,0 \cdot 10^{-34}$$

$$[\text{O}_3] = \frac{[\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}] \cdot 2,0 \cdot 10^{-34}}$$

Substituindo na expressão de K, temos:

$$K = \frac{\frac{[\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}] \cdot 2,0 \cdot 10^{-34}}}{[\text{O}_2] \cdot \frac{4,0 \cdot 10^{-49} \cdot [\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}} = 1,25 \cdot 10^{82}$$

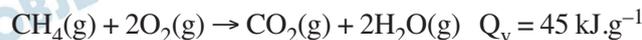
Observação: Na segunda reação do item b, a constante de equilíbrio não é $2,0 \cdot 10^{-34}$ e sim, $2,0 \cdot 10^{34}$.

Sobre um motor pulso jato como o apresentado na **Questão 15**, considere verdadeiras as seguintes afirmações:

- I. A temperatura de fusão do material que compõe a câmara de combustão é 1500 K, e acima de 1200 K o material do motor começa a sofrer desgaste considerável pelos gases de combustão;
- II. O material do motor resiste a pressões de até 30 atm;
- III. O motor opera, em cada ciclo termodinâmico, com 0,2 mol de uma mistura de gases com comportamento ideal, iniciando o ciclo em pressão atmosférica e a temperatura de 300 K.

a) A partir destas informações e considerando que se deseja obter, de forma segura, o máximo de trabalho por ciclo, quais devem ser a pressão e a temperatura no ponto de intersecção entre os processos I e II do ciclo termodinâmico (vide **Questão 15**)?

b) Na mistura de gases que opera em cada ciclo há uma fração de combustível, o qual tem a reação de combustão dada por:



em que Q_v é o calor liberado a volume constante, por grama de metano. Considerando a capacidade calorífica molar a volume constante da mistura de gases igual a $25 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, qual é a massa de metano utilizada pelo ciclo projetado no item anterior?

Resolução

a) Para obter o máximo de trabalho por ciclo, a temperatura deve ser 1200K, pois acima dessa temperatura o motor começa a sofrer desgaste considerável pelos gases de combustão.

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad \Delta U = q + W$$

$$\text{adiabático: } q = 0 \quad \therefore \Delta U = W$$

$$W = C_v \Delta T$$

$$W_{\text{máximo}} \rightarrow \Delta T_{\text{máximo}} = 1200 \text{ K}$$

$$T_{\text{II}} = 1200 \text{ K}$$

Processos I e II (gráfico):

$$\frac{P_{\text{I}}}{T_{\text{I}}} = \frac{P_{\text{II}}}{T_{\text{II}}}$$

$$\frac{1 \text{ atm}}{300 \text{ K}} = \frac{P_{\text{II}}}{1200 \text{ K}} \quad \therefore P_{\text{II}} = 4 \text{ atm}$$

b) Cálculo da quantidade de calor da mistura de gases:

$$Q = n C \Delta T$$

$$\Delta T = 1200 \text{ K} - 300 \text{ K} = 900 \text{ K}$$

$$n = 0,2 \text{ mol}$$

$$Q = 0,2 \text{ mol} \cdot \frac{25 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 900 \text{ K}$$

$$Q = 4,5 \text{ kJ}$$

Cálculo da massa de metano:

$$45 \text{ kJ} \text{ ————— } 1\text{g}$$

$$4,5 \text{ kJ} \text{ ————— } m$$

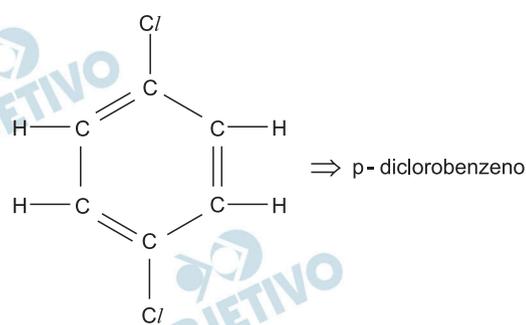
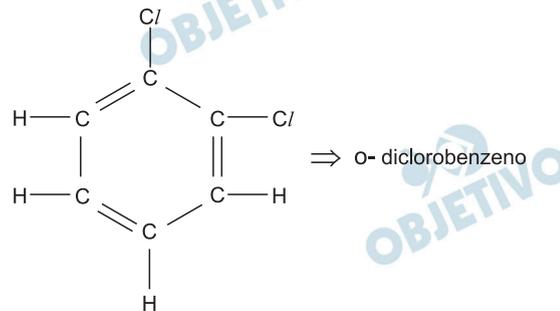
$$m = 0,1\text{g}$$

Considere as substâncias o-diclorobenzeno e p-diclorobenzeno.

- Escreva as fórmulas estruturais de ambas as substâncias.
- Para ambas as substâncias, forneça um nome sistemático diferente daquele informado no enunciado.
- Qual das duas substâncias tem maior ponto de ebulição? Justifique sua resposta.

Resolução

a)



b) o-diclorobenzeno

nome sistemático: 1,2-diclorobenzeno

p-diclorobenzeno

nome sistemático: 1,4-diclorobenzeno

- Ortodiclorobenzeno apresenta maior ponto de ebulição, pois é polar e suas moléculas encontram-se atraídas por forças do tipo dipolo-dipolo, mais intensas que as forças de London (dipolo induzido – dipolo induzido) presentes entre as moléculas do p-diclorobenzeno.