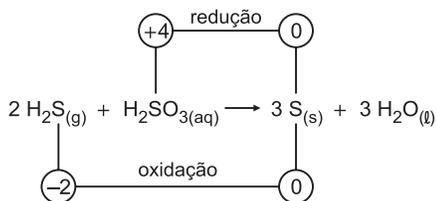
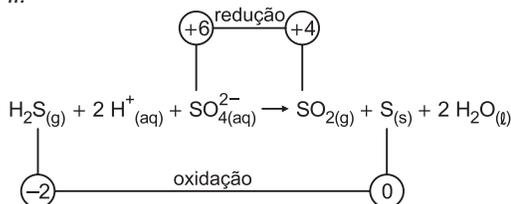


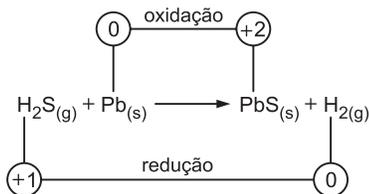
I.

Agente redutor: H_2S .

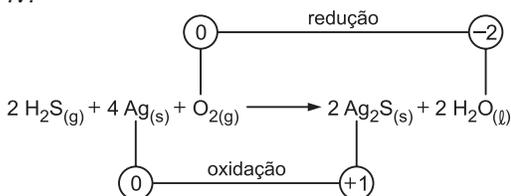
II.

Agente redutor: H_2S .

III.

Agente redutor: Pb .

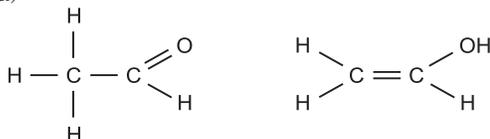
IV.

Agente redutor: Ag .

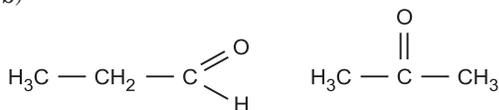
Questão 2

Assinale a opção que contém o par de substâncias que, nas mesmas condições de pressão e temperatura, apresenta propriedades físico-químicas iguais.

a)



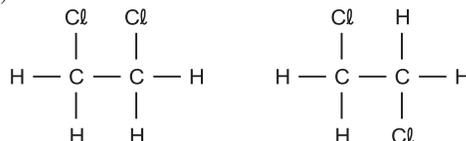
b)



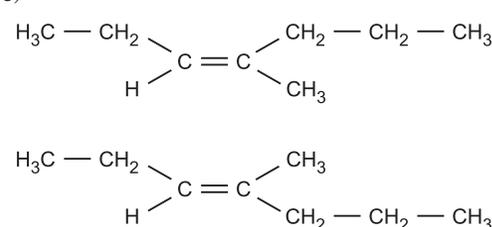
c)



d)



e)



alternativa D

As fórmulas estruturais planas da alternativa D representam a mesma substância química com, evidentemente, as mesmas propriedades físico-químicas.

Questão 3

Esta tabela apresenta a solubilidade de algumas substâncias em água, a 15°C :

Substância	Solubilidade (g soluto/100 g H_2O)
ZnS	0,00069
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	96
$\text{ZnSO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,16
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	46
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	44
$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	32

Quando 50 mL de uma solução aquosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em sulfato de zinco são misturados a 50 mL de uma solução aquosa

0,010 mol L⁻¹ em sulfito de sódio, à temperatura de 15 °C, espera-se observar

- a) a formação de uma solução não saturada constituída pela mistura das duas substâncias.
 b) a precipitação de um sólido constituído por sulfeto de zinco.
 c) a precipitação de um sólido constituído por sulfeto de zinco.
 d) a precipitação de um sólido constituído por sulfato de zinco.
 e) a precipitação de um sólido constituído por sulfeto de sódio.

alternativa C

Cálculo da quantidade, em mols, dos sais na solução logo após a mistura:

$$0,05 \text{ L sol.} \cdot \frac{0,1 \text{ mol ZnSO}_4}{1 \text{ L sol.}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol ZnSO}_4$$

conc. molar

$$0,05 \text{ L sol.} \cdot \frac{0,01 \text{ mol Na}_2\text{SO}_3}{1 \text{ L sol.}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{SO}_3$$

conc. molar

Considerando a dissociação iônica e que o volume final será de 100 mL, temos:

$$[\text{Zn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

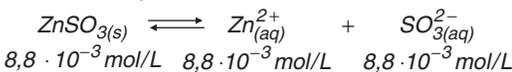
$$[\text{Na}^+] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Considerando-se a tabela de solubilidade fornecida, o único sal que poderia precipitar é o ZnSO₃ (menor solubilidade do que os sais iniciais). Então, determinando-se seu K_{ps}, podemos concluir se ocorre precipitação. Primeiramente, calcula-se a concentração desse sal em solução saturada:

$$[\text{ZnSO}_3] = \frac{n}{V} = \frac{0,16}{0,1} = \frac{181,47}{0,1} \approx 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Cálculo do K_{ps}:



$$K_{ps} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]$$

$$K_{ps} = 8,8 \cdot 10^{-3} \cdot 8,8 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{ps} \approx 7,7 \cdot 10^{-5}$$

Utilizando-se os valores calculados para as concentrações de Zn²⁺ e SO₃²⁻, antes da precipitação, temos:

$$Q = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]$$

$$Q = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-3}$$

$$Q = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

Como $Q > K_{ps}$, ocorre a precipitação de ZnSO₃.

Questão 4

Utilizando os dados fornecidos na tabela da questão 3, é CORRETO afirmar que o produto de solubilidade do sulfito de sódio em água, a 15 °C, é igual a

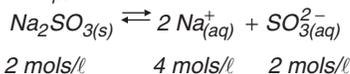
- a) 8×10^{-3} . b) $1,6 \times 10^{-2}$. c) $3,2 \times 10^{-2}$.
 d) 8. e) 32.

alternativa E

Cálculo da concentração do sulfito de sódio em uma solução saturada:

$$[\text{Na}_2\text{SO}_3] = \frac{n}{V} = \frac{32}{0,1} \approx 2 \text{ mols/l}$$

Cálculo do K_{ps}:



$$K_{ps} = [\text{Na}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}]$$

$$K_{ps} = 4^2 \cdot 2$$

$$K_{ps} \approx 32$$

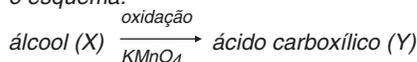
Questão 5

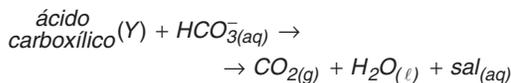
Certa substância Y é obtida pela oxidação de uma substância X com solução aquosa de permanganato de potássio. A substância Y reage tanto com o bicarbonato presente numa solução aquosa de bicarbonato de sódio como com álcool etílico. Com base nestas informações, é CORRETO afirmar que

- a) X é um éter. b) X é um álcool.
 c) Y é um éster. d) Y é uma cetona.
 e) Y é um aldeído.

alternativa B

As informações no enunciado são coerentes com o esquema:





Questão 6

Um cilindro provido de um pistão móvel, que se desloca sem atrito, contém 3,2 g de gás hélio que ocupa um volume de 19,0 L sob pressão $1,2 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$. Mantendo a pressão constante, a temperatura do gás é diminuída de 15 K e o volume ocupado pelo gás diminui para 18,2 L. Sabendo que a capacidade calorífica molar do gás hélio à pressão constante é igual a $20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a variação da energia interna neste sistema é aproximadamente igual a

- a) $-0,35 \text{ kJ}$. b) $-0,25 \text{ kJ}$. c) $-0,20 \text{ kJ}$.
d) $-0,15 \text{ kJ}$. e) $-0,10 \text{ kJ}$.

alternativa D

Cálculo da quantidade de calor:

$$Q = n \cdot c \cdot \Delta\theta$$

$$Q = \frac{3,2}{4} \cdot 20,8 \cdot (-15) = -249,6 \text{ J}$$

Cálculo da variação da energia interna (ΔE):

$$\Delta E = Q - W$$

$$\Delta E = Q - p \cdot \Delta V$$

$$\Delta E = -249,6 - 1,2 \cdot 10^5 \cdot (18,2 - 19) \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta E = -153,6 \text{ J}$$

$$\Delta E \cong -0,15 \text{ kJ}$$

Questão 7

A 25°C e 1 atm, considere o respectivo efeito térmico associado à mistura de volumes iguais das soluções relacionadas abaixo:

I. Solução aquosa 1 milimolar de ácido clorídrico com solução aquosa 1 milimolar de cloreto de sódio.

II. Solução aquosa 1 milimolar de ácido clorídrico com solução aquosa 1 milimolar de hidróxido de amônio.

III. Solução aquosa 1 milimolar de ácido clorídrico com solução aquosa 1 milimolar de hidróxido de sódio.

IV. Solução aquosa 1 milimolar de ácido clorídrico com solução aquosa 1 milimolar de ácido clorídrico.

Qual das opções abaixo apresenta a ordem decrescente CORRETA para o efeito térmico observado em cada uma das misturas acima?

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

alternativa D

A ordem decrescente do efeito térmico associado à mistura de soluções é:

III. Neutralização de um ácido forte por uma base forte.

II. Neutralização de uma base fraca por um ácido forte.

I. Diluição exotérmica de um ácido forte.

IV. Mistura de soluções de mesmo soluto e concentração: sem efeito térmico.

Questão 8

Assinale a opção que contém a substância cuja combustão, nas condições-padrão, libera maior quantidade de energia.

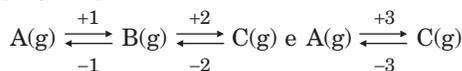
- a) Benzeno b) Ciclohexano
c) Ciclohexanona d) Ciclohexeno
e) n-Hexano

alternativa E

Dentre os compostos orgânicos de mesmo número de átomos de carbono, observa-se maior calor de combustão, nas condições padrão, no alcano, que corresponde à molécula com mais átomos de carbono que apresentam menores Nox e com maior número de átomos de hidrogênio.

Questão 9

Considere as reações representadas pelas equações químicas abaixo:



O índice positivo refere-se ao sentido da reação da esquerda para a direita e, o negativo, ao da direita para a esquerda. Sendo E_a a energia de ativação e ΔH a variação de ental-

pia, são feitas as seguintes afirmações, todas relativas às condições-padrão:

I. $\Delta H_{+3} = \Delta H_{+1} + \Delta H_{+2}$

II. $\Delta H_{+1} = -\Delta H_{-1}$

III. $E_{a+3} = E_{a+1} + E_{a+2}$

IV. $E_{a+3} = -E_{a-3}$

Das afirmações acima está(ão) CORRETA(S)

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

alternativa A

I. Verdadeira. Pela Lei de Hess, a variação de entalpia depende somente dos estados iniciais e finais do processo. Como isto ocorre no caso referido, a igualdade é válida.

II. Verdadeira. Sendo $\Delta H_{+1} = H(B_{(g)}) - H(A_{(g)})$ e $\Delta H_{-1} = H(A_{(g)}) - H(B_{(g)})$, conclui-se que $\Delta H_{+1} = -\Delta H_{-1}$, pois $H(B_{(g)}) - H(A_{(g)}) = -(H(A_{(g)}) - H(B_{(g)}))$.

III. Falsa. A E_a é uma característica de reação elementar. Logo, o segundo equilíbrio é referente a um caminho de reação diferente do primeiro. Não é possível estabelecer qualquer relação entre E_{a+3} e as demais energias de ativação.

IV. Falsa. E_{a+3} corresponde à diferença de energia entre o estado intermediário e o estado inicial da reação direta ($A_{(g)}$), enquanto E_{a-3} corresponde à diferença correspondente à reação inversa (entre $C_{(g)}$ e o estado intermediário). Como geralmente $\Delta H \neq 0$, $E_{a+3} \neq -E_{a-3}$.

Questão 10

Qual das opções a seguir apresenta a seqüência CORRETA de comparação do pH de soluções aquosas dos sais $FeCl_2$, $FeCl_3$, $MgCl_2$, $KClO_2$, todas com mesma concentração e sob mesma temperatura e pressão?

- a) $FeCl_2 > FeCl_3 > MgCl_2 > KClO_2$
b) $MgCl_2 > KClO_2 > FeCl_3 > FeCl_2$
c) $KClO_2 > MgCl_2 > FeCl_2 > FeCl_3$
d) $MgCl_2 > FeCl_2 > FeCl_3 > KClO_2$
e) $FeCl_3 > MgCl_2 > KClO_2 > FeCl_2$

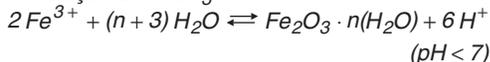
alternativa C

Com exceção da solução de $MgCl_2$, todas as demais sofrem hidrólise:

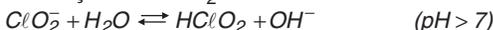
• Solução de $FeCl_2$:



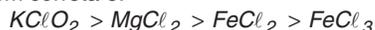
• Solução de $FeCl_3$:



• Solução de $KClO_2$:



Como o pH da solução de $MgCl_2$ é próximo a 7, a ordem correta é:



Questão 11

Considere as afirmações abaixo, todas relativas à pressão de 1 atm:

I. A temperatura de fusão do ácido benzóico puro é 122 °C, enquanto que a da água pura é 0 °C.

II. A temperatura de ebulição de uma solução aquosa 1,00 mol L⁻¹ de sulfato de cobre é maior do que a de uma solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ deste mesmo sal.

III. A temperatura de ebulição de uma solução aquosa saturada em cloreto de sódio é maior do que a da água pura.

IV. A temperatura de ebulição do etanol puro é 78,4 °C, enquanto que a de uma solução alcoólica 10% (m/m) em água é 78,2 °C.

Das diferenças apresentadas em cada uma das afirmações acima, está(ão) relacionada(s) com propriedades coligativas

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

alternativa C

Propriedades coligativas são características físicas das soluções que dependem exclusivamente da população relativa das partículas na mistura e, repetindo, não dependem da natureza das partículas. Logo, II e III estão relacionadas às propriedades coligativas.

Questão 12

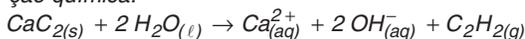
Um composto sólido é adicionado a um béquer contendo uma solução aquosa de fenolftaleína. A solução adquire uma coloração rósea e ocorre a liberação de um gás que é recolhido. Numa etapa posterior, esse gás é sub-

metido à combustão completa, formando H_2O e CO_2 . Com base nestas informações, é CORRETO afirmar que o composto é

- a) $CO(NH_2)_2$. b) CaC_2 .
c) $Ca(HCO_3)_2$. d) $NaHCO_3$.
e) $Na_2C_2O_4$.

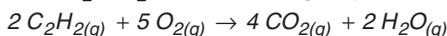
alternativa B

O composto sólido é o CaC_2 que em solução aquosa de fenolftaleína apresenta a seguinte reação química:



O íon OH^- é evidenciado pelo indicador através da coloração rósea (meio básico).

O gás C_2H_2 ao sofrer combustão completa produz CO_2 e H_2O conforme reação química:



Questão 13

A $15^\circ C$ e 1 atm, borbulham-se quantidades iguais de cloridreto de hidrogênio, $HCl(g)$, nos solventes relacionados abaixo:

- I. Etilamina III. n-Hexano
II. Dietilamina IV. Água pura

Assinale a alternativa que contém a ordem decrescente CORRETA de condutividade elétrica das soluções formadas.

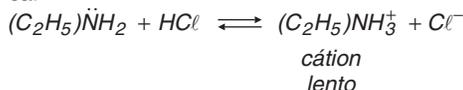
- a) I, II, III e IV b) II, III, IV e I
c) II, IV, I e III d) III, IV, II e I
e) IV, I, II e III

alternativa E

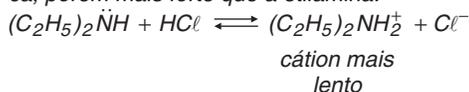
A condutividade elétrica de uma solução depende de dois fatores:

- 1) Concentração molar dos íons.
 - 2) Mobilidade dos íons (associada à massa molecular, carga elétrica e geometria molecular).
- Então, temos o seguinte:

I. HCl na etilamina: neutralização com a base fraca.



II. HCl na dietilamina: neutralização com base fraca, porém mais forte que a etilamina.



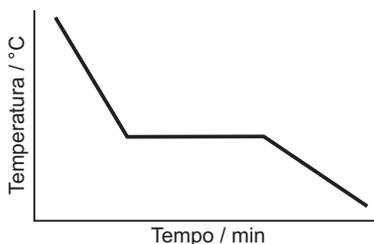
III. HCl no n-hexano: não sofre ionização.

IV. HCl em água pura: ionização praticamente total e íons com grande mobilidade.

Portanto, a seqüência decrescente de condutividade elétrica é $IV > I > II > III$.

Questão 14

Assinale a opção que contém a afirmação ERRADA relativa à curva de resfriamento apresentada abaixo.



- a) A curva pode representar o resfriamento de uma mistura eutética.
b) A curva pode representar o resfriamento de uma substância sólida, que apresenta uma única forma cristalina.
c) A curva pode representar o resfriamento de uma mistura azeotrópica.
d) A curva pode representar o resfriamento de um líquido constituído por uma substância pura.
e) A curva pode representar o resfriamento de uma mistura líquida de duas substâncias que são completamente miscíveis no estado sólido.

alternativa B

No resfriamento de substâncias sólidas pode ocorrer mudança de fase (mudança de estrutura cristalina), indicada pelo patamar no gráfico. Como o material apresenta uma única forma cristalina, esse patamar não existe. Portanto, a alternativa B é errada.

Questão 15

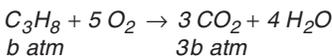
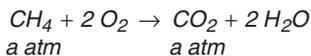
A $25^\circ C$, uma mistura de metano e propano ocupa um volume (V), sob uma pressão total de 0,080 atm. Quando é realizada a combustão completa desta mistura e apenas dióxido

de carbono é coletado, verifica-se que a pressão desse gás é de 0,12 atm, quando este ocupa o mesmo volume (V) e está sob a mesma temperatura da mistura original. Admitindo que os gases têm comportamento ideal, assinale a opção que contém o valor CORRETO da concentração, em fração em mols, do gás metano na mistura original.

- a) 0,01 b) 0,25 c) 0,50
d) 0,75 e) 1,00

alternativa D

Escrevendo as equações químicas, temos:



Podemos, então, escrever o seguinte sistema:

$$\begin{cases} a + b = 0,08 \\ a + 3b = 0,12 \end{cases}$$

Resolvendo o sistema temos $a = 0,06$ e $b = 0,02$. Então, podemos calcular a fração molar do CH_4 da seguinte forma:

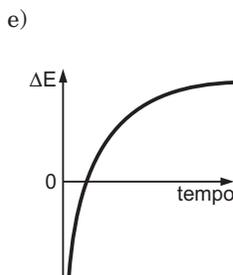
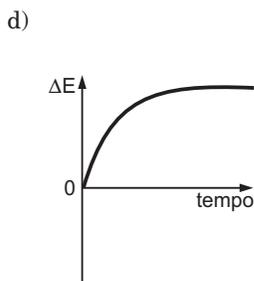
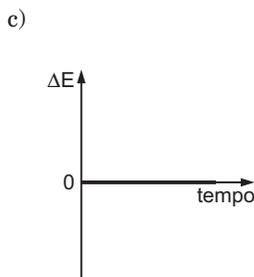
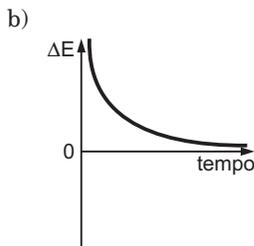
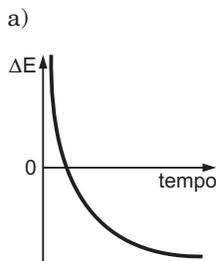
$$X_{\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{mistura}}}$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{0,06}{0,08}$$

$$X_{\text{CH}_4} = 0,75$$

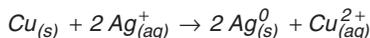
Questão 16

Dois copos (A e B) contêm solução aquosa 1 mol L^{-1} em nitrato de prata e estão conectados entre si por uma ponte salina. Mergulha-se parcialmente um fio de prata na solução contida no copo A, conectando-o a um fio de cobre mergulhado parcialmente na solução contida no copo B. Após certo período de tempo, os dois fios são desconectados. A seguir, o condutor metálico do copo A é conectado a um dos terminais de um multímetro, e o condutor metálico do copo B, ao outro terminal. Admitindo que a corrente elétrica não circula pelo elemento galvânico e que a temperatura permanece constante, assinale a opção que contém o gráfico que melhor representa a forma como a diferença de potencial entre os dois eletrodos ($\Delta E = E_A - E_B$) varia com o tempo.



alternativa B

Na situação inicial, ocorre apenas a seguinte reação no copo B:



que causa o recobrimento do fio de cobre pela prata metálica.

Após a conexão do multímetro, teremos, de fato, uma pilha com eletrodos de prata e com diferentes $[\text{Ag}^+]$. Então, irá ocorrer a transferência de elétrons até as $[\text{Ag}^+]$ igualarem-se e nestas condições o ΔE irá diminuir.

Questão 17

Assinale a opção que contém o polímero que melhor conduz corrente elétrica, quando dopado.

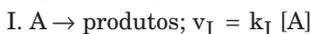
- Polietileno
- Polipropileno
- Poliestireno
- Poliacetileno
- Poli (tetrafluor-etileno)

alternativa D

O polímero, devidamente dopado, que melhor conduz corrente elétrica é o poliacetileno, devido à deslocalização dos elétrons π (duplas ligações conjugadas):

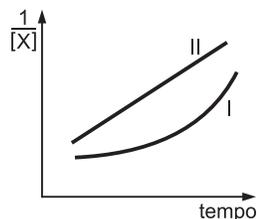
**Questão 18**

Considere as seguintes equações que representam reações químicas genéricas e suas respectivas equações de velocidade:

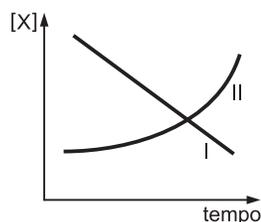


Considerando que, nos gráficos, $[\text{X}]$ representa a concentração de A e de B para as reações I e II, respectivamente, assinale a opção que contém o gráfico que melhor representa a lei de velocidade das reações I e II.

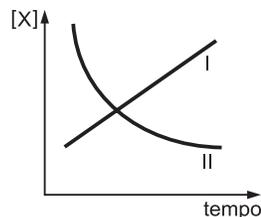
a)



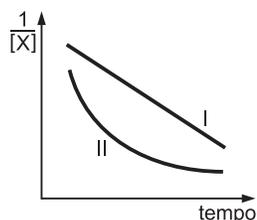
b)



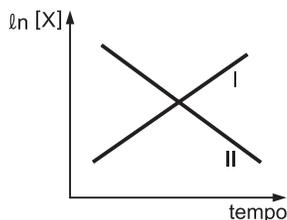
c)



d)



e)

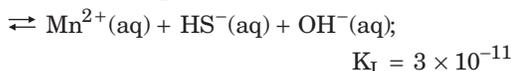
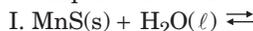
**alternativa A**

Como A e B são reagentes, suas concentrações diminuem e os inversos de suas concentrações aumentam em função do tempo.

Questão 19

A 25 °C, borbulha-se $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ em uma solução aquosa $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ em MnCl_2 , contida em um erlenmeyer, até que seja observado o início de precipitação de $\text{MnS}(\text{s})$. Neste momento, a concentração de H^+ na solução é igual a $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Dados eventualmente necessários, referentes à temperatura de 25 °C:



$$K_{\text{II}} = 9,5 \times 10^{-8}$$



$$K_{\text{III}} = 1,0 \times 10^{-14}$$

Assinale a opção que contém o valor da concentração, em mol L^{-1} , de H_2S na solução no instante em que é observada a formação de sólido.

- a) $1,0 \times 10^{-10}$ b) 7×10^{-7} c) 4×10^{-2}
 d) $1,0 \times 10^{-1}$ e) $1,5 \times 10^4$

alternativa D

Sabe-se que $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$, mas $[\text{H}^+]$ no início de precipitação do $\text{MnS}(\text{s})$ vale $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$. Então temos:

$$2,5 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \rightarrow$$

$$\rightarrow [\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Considerando o equilíbrio representado em I, temos $[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{HS}^-] \cdot [\text{OH}^-] = 3 \cdot 10^{-11}$, mas

$$[\text{Mn}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L, então } 2 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{HS}^-] \cdot$$

$$4 \cdot 10^{-8} = 3 \cdot 10^{-11} \rightarrow [\text{HS}^-] = \frac{3}{8} \cdot 10^{-1} \text{ mol/L.}$$

Considerando o equilíbrio representado em II, vem que:

$$\frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 9,5 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{H}^+]}{9,5 \cdot 10^{-8}} = \frac{\frac{3}{8} \cdot 10^{-1} \cdot 2,5 \cdot 10^{-7}}{9,5 \cdot 10^{-8}} =$$

$$= \frac{7,5}{8 \cdot 9,5} \cong 0,1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] \cong 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Questão 20

Dois frascos abertos, um contendo água pura líquida (frasco A) e o outro contendo o mesmo volume de uma solução aquosa concentrada em sacarose (frasco B), são colocados em um recipiente que, a seguir, é devidamente fechado. É CORRETO afirmar, então, que, decorrido um longo período de tempo,

- a) os volumes dos líquidos nos frascos A e B não apresentam alterações visíveis.
 b) o volume do líquido no frasco A aumenta, enquanto que o do frasco B diminui.
 c) o volume do líquido no frasco A diminui, enquanto que o do frasco B aumenta.
 d) o volume do líquido no frasco A permanece o mesmo, enquanto que o do frasco B diminui.
 e) o volume do líquido no frasco A diminui, enquanto que o do frasco B permanece o mesmo.

alternativa C

Nas condições mencionadas (sistema fechado), a água pura apresentará maior pressão de vapor que a solução com sacarose. Devido à pressão osmótica maior exercida pela solução concentrada de sacarose (frasco B), é esperada a diminuição do volume no frasco A e o aumento do volume no frasco B.

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

Questão 21

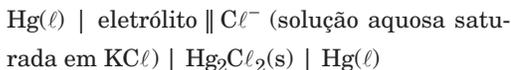
Qualitativamente (sem fazer contas), como você explica o fato de a quantidade de calor trocado na vaporização de um mol de água no estado líquido ser muito maior do que o calor trocado na fusão da mesma quantidade de água no estado sólido?

Resposta

O calor de vaporização molar da água é maior do que o calor de fusão molar da água, porque durante a vaporização o número de ligações de hidrogênio "rompidas" é muito maior do que durante a fusão.

Questão 22

Considere o elemento galvânico representado por:



a) Preveja se o potencial do eletrodo representado no lado direito do elemento galvânico será maior, menor ou igual ao potencial desse mesmo eletrodo nas condições-padrão. Justifique sua resposta.

b) Se o eletrólito no eletrodo à esquerda do elemento galvânico for uma solução $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$, preveja se o potencial desse eletrodo será maior, menor ou igual ao potencial desse mesmo eletrodo nas condições-padrão. Justifique sua resposta.

c) Faça um esboço gráfico da forma como a força eletromotriz do elemento galvânico (ordenada) deve variar com a temperatura (abscissa), no caso em que o eletrodo do lado esquerdo do elemento galvânico seja igual ao eletrodo do lado direito nas condições-padrão.

Resposta

a) No eletrodo de calomelano (lado direito do elemento galvânico), a Equação de Nerst é expressa por:

$$E = E^0 - 0,059 \cdot \log [\text{Cl}^-]$$

Como na condição padrão $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol/l}$ e na saturação $[\text{Cl}^-] > 1$, temos que, nas condições do eletrodo, $\log [\text{Cl}^-] > 0$, ou seja, o potencial do eletrodo será menor do que nas condições padrão.

b) Considerando a semi-reação de redução do mercúrio, $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Hg}_{(\ell)}^0$, e a Equação de Nerst, temos:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q, \text{ onde } Q \text{ é a constante de equilíbrio nas condições do experimento.}$$

$$Q = \frac{1}{[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}]} \Rightarrow Q = \frac{1}{0,002} = \frac{1}{2 \cdot 10^{-3}}$$

Logo:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{10^3}{2}$$

$$\text{Como } \log \frac{10^3}{2} > 0, \text{ temos que } -\frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{10^3}{2}$$

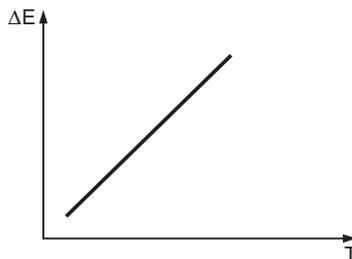
é negativo, ou seja, o potencial do eletrodo da direita é menor que o potencial padrão.

c) O elemento galvânico descrito corresponde a uma pilha de concentração, na qual o eletrodo esquerdo (E) apresenta $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol/l}$ e o da direita (D) $[\text{Cl}^-] = \text{solução saturada}$. O eletrodo E é o cátodo e o eletrodo D é o ânodo. Desse modo, podemos escrever:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{Q}$$

Considerando-se que: $\Delta E^0 = 0$ (eletrodos iguais em condições idênticas) e $Q = \frac{[\text{Cl}^-]_E}{[\text{Cl}^-]_D}$, concluí-

mos que, para um certo valor de Q, o ΔE aumenta com a temperatura (T):

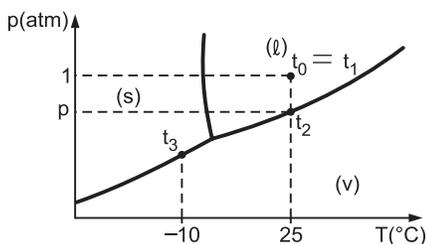


Questão 23

Sob pressão de 1 atm, adiciona-se água pura em um cilindro provido de termômetro, de manômetro e de pistão móvel que se desloca sem atrito. No instante inicial (t_0), à temperatura de 25°C , todo o espaço interno do cilindro é ocupado por água pura. A partir do instante (t_1), mantendo a temperatura constante (25°C), o pistão é deslocado e o manômetro indica uma nova pressão. A partir do instante (t_2), todo o conjunto é resfriado muito lentamente a -10°C , mantendo-se-o em repouso por 3 horas. No instante (t_3), o cilindro é agitado, observando-se uma queda brusca da pressão. Faça um esboço do diagrama de fases da água e assinale, neste esboço, a(s) fase(s) (co)existente(s) no cilindro nos instantes t_0, t_1, t_2 e t_3 .

Resposta

O esboço do diagrama de fase é:



Observando-se o diagrama, concluímos que as fases coexistentes são:

- instantes t_0 e t_1 : $H_2O_{(l)}$;
- instante t_2 : $H_2O_{(l)}$ e $H_2O_{(v)}$;
- instante t_3 : $H_2O_{(s)}$ e $H_2O_{(v)}$.

Entre os instantes t_2 e t_3 , existe a -10°C uma situação metaestável de $H_2O_{(l)}$ coexistindo com $H_2O_{(v)}$. O líquido se transforma em sólido (situação estável) devido à energia fornecida pela agitação.

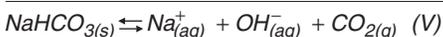
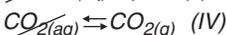
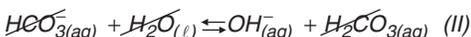
Questão 24

A 25°C e 1 atm, um recipiente aberto contém uma solução aquosa saturada em bicarbonato de sódio em equilíbrio com seu respectivo sólido. Este recipiente foi aquecido à temperatura de ebulição da solução por 1 hora. Considere que o volume de água perdido por evaporação foi desprezível.

- Explique, utilizando equações químicas, o que ocorre durante o aquecimento, considerando que ainda se observa bicarbonato de sódio sólido durante todo esse processo.
- Após o processo de aquecimento, o conteúdo do béquer foi resfriado até 25°C . Discuta qual foi a quantidade de sólido observada logo após o resfriamento, em relação à quantidade do mesmo (maior, menor ou igual) antes do aquecimento. Justifique a sua resposta.

Resposta

a) As equações que representam os equilíbrios envolvidos são:



Com o aumento da temperatura, a solubilidade em água de CO_2 diminui. Se imaginarmos a equação V como a representação global do processo, pelo Princípio de Le Chatelier, diminuindo a concentração de CO_2 , haverá dissolução contínua de bicarbonato de sódio sólido.

b) Resfriando-se o recipiente aberto, temos um aumento da dissolução do CO_2 atmosférico. Isto desloca o equilíbrio V para a esquerda, no sentido da formação do sólido (NaHCO_3). Concluímos que, imediatamente após o resfriamento, a massa de $\text{NaHCO}_{3(s)}$ é menor que a inicial, mas que com o decorrer da lenta dissolução do CO_2 , a quantidade de sólido aumenta e com o tempo tende a igualar-se à massa inicial.

Questão 25

Considere que dois materiais poliméricos A e B são suportados em substratos iguais e flexíveis. Em condições ambientes, pode-se observar que o material polimérico A é rígido, enquanto o material B é bastante flexível. A seguir, ambos os materiais são aquecidos à temperatura (T), menor do que as respectivas temperaturas de decomposição. Observou-se que o material A apresentou-se flexível e o material B tornou-se rígido, na temperatura (T). A seguir, os dois materiais poliméricos foram resfriados à temperatura ambiente.

- Preveja o que será observado caso o mesmo tratamento térmico for novamente realizado nos materiais poliméricos A e B. Justifique sua resposta.
- Baseando-se na resposta ao item a), preveja a solubilidade dos materiais em solventes orgânicos.

Resposta

a) • material A:

O seu comportamento frente ao aquecimento, à temperatura T, indica que a sua constituição é a seguinte: macromoléculas interligadas por interações mais fracas (Van der Waals ou ligações de hidrogênio) que as ligações covalentes.

Esse material, ao ser novamente aquecido, torna-se flexível pelas "rupturas" parciais das forças intermoleculares.

● material B:

O seu comportamento, ao ser aquecido à temperatura T , indica o estabelecimento de ligações covalentes "cruzadas", isto é, interligando fortemente as cadeias poliméricas.

Sob um novo aquecimento à temperatura T , continuará rígido, pois tornou-se termofixo.

b) material A: não teve a sua solubilidade alterada pelo aquecimento.

material B: torna-se insolúvel após o aquecimento.

Questão 26

Vidro de janela pode ser produzido por uma mistura de óxido de silício, óxido de sódio e óxido de cálcio, nas seguintes proporções (% m/m): 75, 15 e 10, respectivamente. Os óxidos de cálcio e de sódio são provenientes da decomposição térmica de seus respectivos carbonatos. Para produzir 1,00 kg de vidro, quais são as massas de óxido de silício, carbonato de sódio e carbonato de cálcio que devem ser utilizadas? Mostre os cálculos e as equações químicas balanceadas de decomposição dos carbonatos.

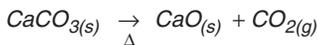
Resposta

Composição percentual em massa do vidro de janela:

75% SiO_2 , 15% Na_2O e 10% CaO

Para 1,00 kg de vidro:

750 g SiO_2 , 150 g Na_2O e 100 g CaO



$$m_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ g CaO} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{56,08 \text{ g CaO}}$$

m. molar

$$\frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CaO}} \cdot \frac{100,09 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3}$$

eq. química m. molar

$$m_{\text{CaCO}_3} = 178,48 \text{ g CaCO}_3$$



$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 150 \text{ g Na}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{O}}{61,98 \text{ g Na}_2\text{O}}$$

m. molar

$$\frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}} \cdot \frac{105,99 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}$$

eq. química m. molar

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 256,51 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

As massas são:

$$m_{\text{SiO}_2} = 750 \text{ g}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = 178,48 \text{ g}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 256,51 \text{ g}$$

Questão 27

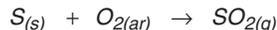
Explique em que consiste o fenômeno denominado chuva ácida. Da sua explicação devem constar as equações químicas que representam as reações envolvidas.

Resposta

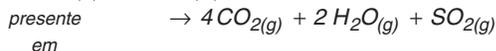
O fenômeno denominado chuva ácida consiste na redução de pH (aumento da acidez) da água devido à presença de ácidos poluentes. É necessário entender que a água da chuva é naturalmente ácida devido à presença de CO_2 :



Consideramos poluição atmosférica se o seu pH for menor que 5,6, o que indicaria a presença de outros ácidos além do H_2CO_3 . O carvão e derivados do petróleo (combustíveis fósseis) contêm quantidades variáveis de compostos sulfurados e do próprio enxofre. Quando queimados junto com os combustíveis, formam o dióxido de enxofre (SO_2):



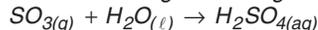
presente
no carvão



Sob a luz do sol ocorre a reação:

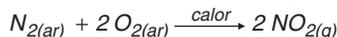


O trióxido de enxofre reage com a água da chuva:

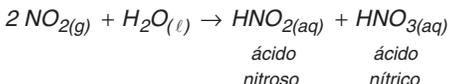


O ácido sulfúrico dissolvido torna a água ácida.

Os principais responsáveis pela acidez poluidora da água da chuva são realmente os ácidos sulfurados (H_2SO_4 e H_2SO_3), mas não são os únicos. A atividade humana (motores de veículos), fornos, fomalhas, caldeiras, etc.) promove reações entre dois componentes do ar, os gases N_2 e O_2 :



Além do $\text{NO}_2(\text{g})$, outros óxidos de nitrogênio também são formados em pequenas quantidades. No caso, o NO_2 reage com a água da chuva, formando ácidos:



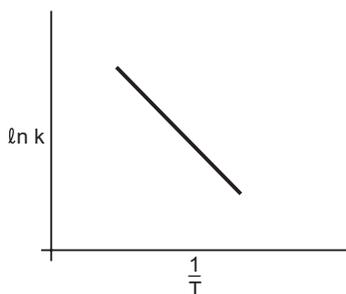
Questão 28

Considere uma reação química endotérmica entre reagentes, todos no estado gasoso.

- Esboce graficamente como deve ser a variação da constante de velocidade em função da temperatura.
- Conhecendo-se a função matemática que descreve a variação da constante de velocidade com a temperatura é possível determinar a energia de ativação da reação. Explique como e justifique.
- Descreva um método que pode ser utilizado para determinar a ordem da reação.

Resposta

a) A variação da constante de velocidade em função da temperatura é tipicamente representada no gráfico de Arrhenius ($\ln k \times 1/T$):



b) A função matemática que define o gráfico do item a é a Equação de Arrhenius

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

que descreve uma reta cujo coeficiente angular é dado por $-E_a/R$, de onde se pode determinar o valor da energia de ativação (E_a). Para essa determinação, inicialmente precisa-se obter, experimentalmente, valores de k para diferentes temperaturas. Feito isso, constrói-se o gráfico $\ln k \times 1/T$, do qual se pode obter o coeficiente angular e, então, pode-se determinar o valor da energia de ativação.

c) Podemos utilizar dois métodos, concomitantemente. Pelo método do isolamento, as concentrações de todos os reagentes, exceto a de um deles, são suficientemente grandes para serem consideradas constantes durante a reação. Sendo assim, chamando de A o reagente em pequena quantidade, temos:

$$v = k'[A]^a$$

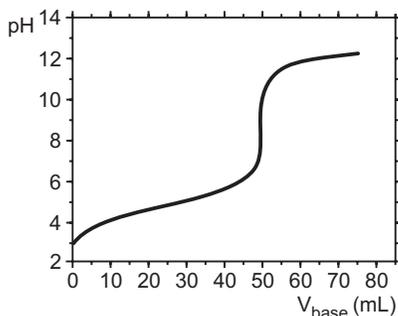
ou

$$\log v = \log k' + a \log [A]$$

Utilizamos, então, o método das velocidades iniciais, que consiste na medida da velocidade no início da reação (no menor tempo possível), para diferentes concentrações do reagente. Com esses dados, constrói-se um gráfico do logaritmo das velocidades contra os logaritmos das concentrações. Será obtida uma reta, cujo coeficiente angular será o fator a , ou seja, a ordem de reação.

Questão 29

Considere a curva de titulação a seguir, de um ácido fraco com uma base forte.



- Qual o valor do pH no ponto de equivalência?
- Em qual(ais) intervalo(s) de volume de base adicionado o sistema se comporta como tampão?
- Em qual valor de volume de base adicionado $\text{pH} = \text{pK}_a$?

Resposta

- No ponto de equivalência há a completa neutralização, ou seja, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Portanto, analisando a curva apresentada, tal fenômeno ocorre em $\text{pH} \cong 9$.
- Um sistema tamponado é aquele que resiste a variações de pH à medida que íons OH^- ou íons H^+ são adicionados. Nesse caso, em que há adi-

ção de uma solução de base forte a uma solução de ácido fraco, o sistema tamponado ocorre antes do ponto de equivalência no intervalo onde a curva é menos inclinada.

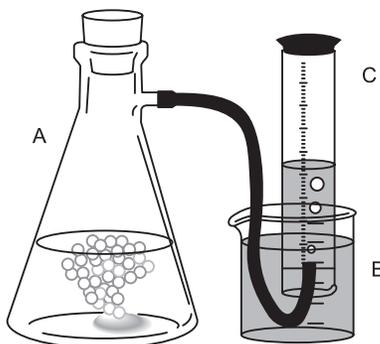
c) Considerando a ionização de um ácido fraco HA e a equação de Henderson-Hasselbach, temos:

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} . \text{Então, } \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 0.$$

Portanto, para $pH = pKa$, $[A^-] = [HA]$ e isso ocorre no ponto de semi-equivalência, ou seja, para $V_{base} = 25 \text{ mL}$.

Questão 30

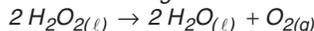
Considere que na figura a seguir, o frasco A contém peróxido de hidrogênio, os frascos B e C contêm água e que se observa borbulhamento de gás no frasco C. O frasco A é aberto para a adição de 1 g de dióxido de manganês e imediatamente fechado. Observa-se então, um aumento do fluxo de gás no frasco C. Após um período de tempo, cessa o borbulhamento de gás no frasco C, observando-se que ainda resta sólido no frasco A. Separando-se este sólido e secando-o, verifica-se que sua massa é igual a 1 g.



- a) Escreva a equação química que descreve a reação que ocorre com o peróxido de hidrogênio, na ausência de dióxido de manganês.
- b) Explique por que o fluxo de gás no frasco C aumenta quando da adição de dióxido de manganês ao peróxido de hidrogênio.

Resposta

a) A reação química que ocorre é a decomposição de peróxido de hidrogênio:



b) O fluxo de gás O_2 aumenta no frasco C com a adição de MnO_2 , porque esta substância catalisa a decomposição do peróxido ao reduzir a energia de ativação dessa reação. Ainda, verifica-se pela descrição do experimento que o catalisador é recuperado após a sua finalização (1 g de sólido).