

DADOS EVENTUALMENTE NECESSÁRIOS

CONSTANTES

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

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

Volume molar de gás ideal = 22,4 L (CNTP)

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

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

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

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

DEFINIÇÕES

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

1 J = 1 N.m = 1 kg.m<sup>2</sup>.s<sup>-2</sup>

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

Condições ambientes: 25 °C e 1 atm.

Condições – padrão: 25 °C, 1 atm, concentrações das soluções: 1 mol.L<sup>-1</sup> (rigorosamente: atividade unitária das espécies), sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão.

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

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

[A] = concentração da espécie química A em mol.L<sup>-1</sup>.

Elemento químico	Número atômico	Massa molar (g.mol <sup>-1</sup> )
H	1	1,01
Li	3	6,94
C	6	12,01
N	7	14,01
O	8	16,00
F	9	19,00
Ne	10	20,18
Na	11	22,99
Mg	12	24,30
Al	13	26,98
Si	14	28,08
P	15	30,97
S	16	32,06
Cl	17	35,45
K	19	39,10
Ca	20	40,08
Mn	25	54,94
As	33	74,92
Br	35	79,90
Ag	47	107,90
I	53	126,90
Pt	78	195,08
Hg	80	200,59

**QUESTÃO 1.** Uma amostra de  $2 \times 10^{-2}$  g de um determinado composto orgânico é dissolvida em 300 mL de água a 25 °C, resultando numa solução de pressão osmótica 0,027 atm. Pode-se afirmar, então, que o composto orgânico é o(a)

- A ( ) ácido etanoico (ácido acético).  
 B ( ) 1,2-etanodiol (etileno glicol).  
 C ( ) etanol (álcool etílico).  
 D ( ) metanodiamida (ureia).  
 E ( ) tri-fluor-carbono.

**Resolução: Alternativa D**

Para descobrir o composto orgânico precisamos calcular as concentrações das substâncias dissolvidas.

$$\mathfrak{M} \text{ (concentração molar)} = \frac{n \text{ (número de mols)}}{V \text{ (volume)}} \Rightarrow \mathfrak{M}_{\text{solute}} = \frac{m_{\text{solute}}}{M_{\text{solute}} \times V}$$

$$\mathfrak{M}_{\text{ácido acético}} = \frac{2 \times 10^{-2} \text{ g}}{60,06 \text{ g.mol}^{-1} \times 0,3 \text{ L}} = 1,11 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\mathfrak{M}_{\text{etileno glicol}} = \frac{2 \times 10^{-2} \text{ g}}{62,08 \text{ g.mol}^{-1} \times 0,3 \text{ L}} = 1,07 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\mathfrak{M}_{\text{etanol}} = \frac{2 \times 10^{-2} \text{ g}}{46,08 \text{ g.mol}^{-1} \times 0,3 \text{ L}} = 1,44 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\mathfrak{M}_{\text{ureia}} = \frac{2 \times 10^{-2} \text{ g}}{60,07 \text{ g.mol}^{-1} \times 0,3 \text{ L}} = 1,11 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\mathfrak{M}_{\text{tri-fluor-carbono}} = \frac{2 \times 10^{-2} \text{ g}}{70,02 \text{ g.mol}^{-1} \times 0,3 \text{ L}} = 9,52 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Sabemos que:

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

$$\pi = \frac{n}{V} \times R \times T$$

$$\pi = \mathfrak{M} \times R \times T$$

Então:

$$\pi = \mathfrak{M} \times R \times T$$

$$\mathfrak{M} = \frac{\pi}{R \times T}$$

$$\mathfrak{M} = \frac{0,027 \text{ atm}}{8,21 \times 10^{-2} \text{ atm.L.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}$$

$$\mathfrak{M} = 1,104 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

O ácido acético e a ureia apresentam concentrações molares de  $1,11 \times 10^{-3}$  mol/L. Mas o ácido acético sofre ionização em pequena escala, logo o composto orgânico é a metanodiamida (ureia).

**QUESTÃO 2.** Considere as seguintes afirmações:

- I. Aldeídos podem ser oxidados a ácidos carboxílicos.
- II. Alcanos reagem com haletos de hidrogênio.
- III. Aminas formam sais quando reagem com ácidos.
- IV. Alcenos reagem com alcoóis para formar ésteres.

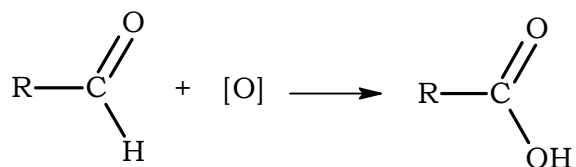
Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas

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

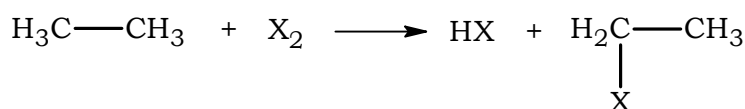
**Resolução: Alternativa B**

Análise das afirmações:

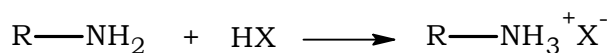
I. Correta. Aldeídos podem ser oxidados a ácidos carboxílicos.



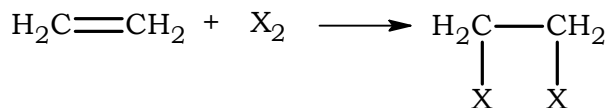
II. Incorreta. Alcanos sofrem reações de substituição e reagem com  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  e  $\text{I}_2$  ( $\text{X}_2$ ) formando haletos de hidrogênio (HX).



III. Correta. Aminas formam sais quando reagem com ácidos.



IV. Incorreta. Alcenos sofrem reações de adição:



Êsteres são formados pela reação de um ácido com um álcool.

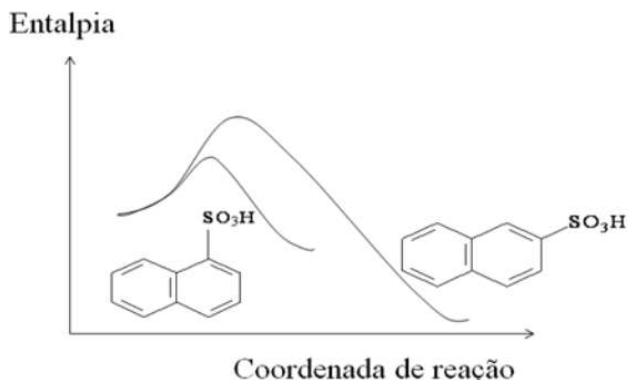
**QUESTÃO 3.** A reação de sulfonação do naftaleno ocorre por substituição eletrofílica nas posições  $\alpha$  e  $\beta$  do composto orgânico, de acordo com o diagrama de coordenada de reação a 50 °C.

Com base neste diagrama, são feitas as seguintes afirmações:

I. A reação de sulfonação do naftaleno é endotérmica.

II. A posição  $\alpha$  do naftaleno é mais reativa do que a de  $\beta$ .

III. O isômero  $\beta$  é mais estável que o isômero  $\alpha$ .

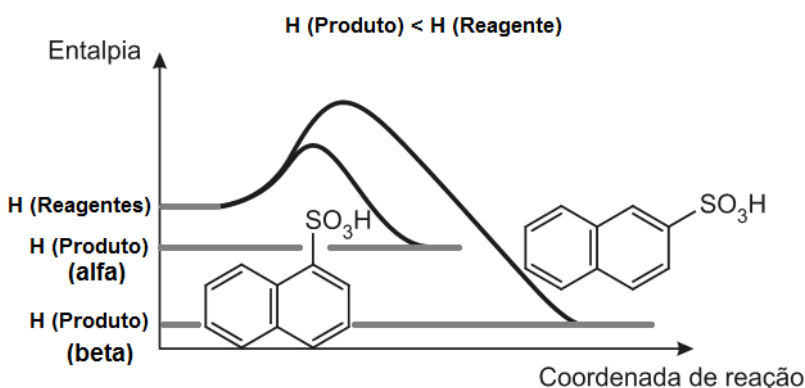


Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas

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

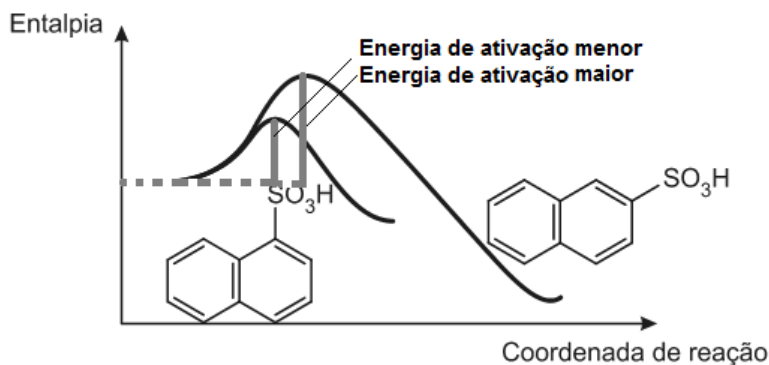
**Resolução: Alternativa D**

I. Incorreta. A reação de sulfonação do naftaleno é exotérmica (libera calor), pois a entalpia dos produtos é menor do que a dos reagentes.



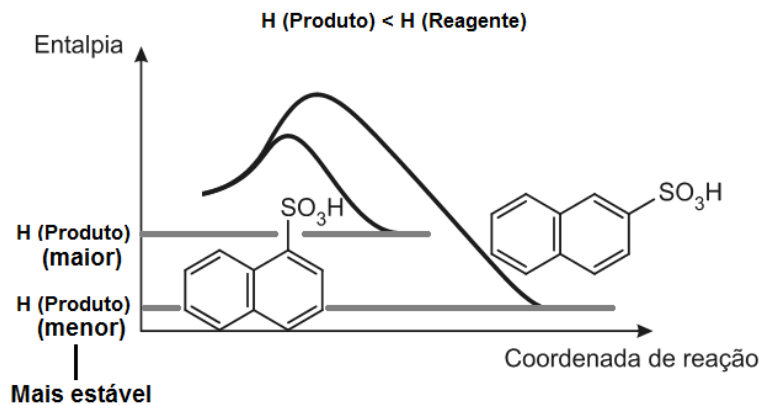
II. Correta. A posição  $\alpha$  do naftaleno é mais reativa do que a de  $\beta$ .

Verifica-se, na figura, que a energia de ativação da reação de substituição do naftaleno na posição alfa é menor do que na posição beta. Conclui-se que a posição alfa é mais reativa.



III. Correta. O isômero  $\beta$  é mais estável que o isômero  $\alpha$ .

Como o isômero beta apresenta menor entalpia, é mais estável.



**QUESTÃO 4.** Assinale a opção que corresponde, aproximadamente, ao produto de solubilidade do  $\text{AgCl}(s)$  em água nas condições-padrão, sendo dados:



em que  $E^\circ$  é o potencial do eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão.

- A ( )  $1 \times 10^{-18}$
- B ( )  $1 \times 10^{-10}$
- C ( )  $1 \times 10^{-5}$
- D ( )  $1 \times 10^5$
- E ( )  $1 \times 10^{10}$

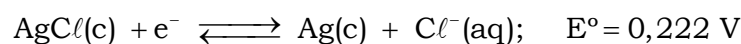
**Resolução: Alternativa B**

Neste caso deve-se aplicar a equação de Nernst:

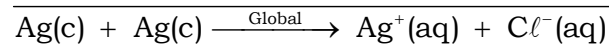
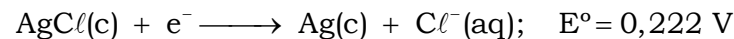
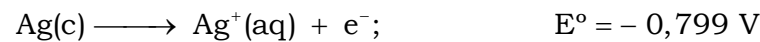
$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \times \log Q; \quad \text{onde } n = 1 \text{ mol.}$$

$$0 = \Delta E^\circ - 0,059 \times \log K_{\text{PS}}$$

Cálculo da variação de potencial:



Então:



$$\Delta E = -0,799 + 0,222 = -0,577 \text{ V}$$

$$0 = \Delta E^\circ - 0,059 \times \log K_{\text{PS}}$$

$$0 = -0,577 - 0,059 \times \log K_{\text{PS}}$$

$$\frac{+0,577}{-0,059} = \log K_{\text{PS}} \Rightarrow -9,779 = \log K_{\text{PS}}$$

Arredondando ( $-9,779 \approx -10$ ), vem:

$$-10 = \log K_{\text{PS}} \Rightarrow K_{\text{PS}} = 10^{-10}$$

$$K_{\text{PS}} = 1 \times 10^{-10}$$

**QUESTÃO 5.** Considere as seguintes misturas (soluto/solvente) na concentração de 10 % em mol de soluto:

- I. acetona/clorofórmio
- II. água/etanol
- III. água/metanol
- IV. benzeno/tolueno
- V. *n*-hexano/*n*-heptano

Assinale a opção que apresenta a(s) mistura(s) para a(s) qual(is) a pressão de vapor do solvente na mistura é aproximadamente igual à sua pressão de vapor quando puro multiplicada pela sua respectiva fração molar.

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

**Resolução: Alternativa D**

De acordo com a Lei de Raoult, no equilíbrio da fase líquida com a fase gasosa na forma de vapor, teremos a seguinte relação:

$$X = \frac{\text{Pressão de vapor do solvente puro } (P_{\text{puro}})}{\text{Pressão de vapor do solvente na solução}(P)}$$

$$P_{\text{puro}} = X \times P$$

Onde X é a fração molar do solvente na solução.

As intensidades das forças intermoleculares na substância pura e na mistura homogênea (solução) são praticamente iguais num sistema ideal.

Nas soluções IV e V as forças intermoleculares são do tipo dipolo-induzido (forças de Van der Waals), ou seja, são semelhantes nas substâncias puras e nas soluções. Consequentemente elas obedecem à Lei de Raoult.

**QUESTÃO 6.** Considere que a reação hipotética representada pela equação química  $X + Y \longrightarrow Z$  ocorra em três condições diferentes (*a*, *b* e *c*), na mesma temperatura, pressão e composição total (número de moléculas de X + Y), a saber:

- a* - O número de moléculas de X é igual ao número de moléculas de Y.
- b* - O número de moléculas de X é 1/3 do número de moléculas de Y.
- c* - O número de moléculas de Y é 1/3 do número de moléculas de X.

Baseando nestas informações, considere que sejam feitas as seguintes afirmações:

- I. Se a lei de velocidade da reação for  $v = k[X].[Y]^2$ , então  $v_c < v_a < v_b$ .
- II. Se a lei de velocidade da reação for  $v = k[X].[Y]$ , então  $v_b = v_c < v_a$ .

III. Se a lei de velocidade da reação for  $( ) v = k[X]$ , então  $t_{1/2(c)} > t_{1/2(b)} > t_{1/2(a)}$ , em que  $t_{1/2}$  = tempo de meia-vida.

Das afirmações acima, está(ão) correta(s) apenas

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

**Resolução: Alternativa B**

a) A partir das informações, teremos:

$n$ : número total de mols;  $n_x = n_y$ .

$$n = n_x + n_x \Rightarrow n = 2n_x \Rightarrow n_x = \frac{n}{2} \Rightarrow [X] = \frac{n}{2V}$$

$$n = n_y + n_y \Rightarrow n = 2n_y \Rightarrow n_y = \frac{n}{2} \Rightarrow [Y] = \frac{n}{2V}$$

b) A partir das informações, teremos:

$$n = n_x + n_y$$

$$n_x = \frac{1}{3}n_y \Rightarrow n = \frac{1}{3}n_y + n_y = \frac{4}{3}n_y$$

$$n_y = \frac{3}{4}n \Rightarrow [y] = \frac{3n}{4V}$$

$$n_x = \frac{1}{3}n_y \Rightarrow n_x = \frac{1}{3} \times \frac{3}{4}n \Rightarrow n_x = \frac{1}{4}n \Rightarrow [X] = \frac{1n}{4V}$$

c) A partir das informações, teremos:

$$n = n_x + n_y$$

$$n_y = \frac{1}{3}n_x \Rightarrow n = n_x + \frac{1}{3}n_x = \frac{4}{3}n_x$$

$$n_x = \frac{3}{4}n \Rightarrow [X] = \frac{3n}{4V}$$

$$n_y = \frac{1}{3}n_x \Rightarrow n_y = \frac{1}{3} \times \frac{3}{4}n \Rightarrow n_y = \frac{1}{4}n \Rightarrow [Y] = \frac{1n}{4V}$$

Análise das afirmações:

I.  $v = K[X][Y]^2$

$$v_a = K \frac{n}{2V} \times \left( \frac{n}{2V} \right)^2 \Rightarrow v_a = \frac{1}{8} K \frac{n^3}{V^3} \Rightarrow v_a = \frac{8}{64} K \frac{n^3}{V^3}$$

$$v_b = K \frac{1n}{4V} \times \left( \frac{3n}{4V} \right)^2 \Rightarrow v_b = \frac{9}{64} K \frac{n^3}{V^3}$$

$$v_c = K \frac{3n}{4V} \times \left( \frac{1n}{4V} \right)^2 \Rightarrow v_c = \frac{3}{64} K \frac{n^3}{V^3}$$

Conclusão:

$$v_c < v_a < v_b$$

II.  $v = K[X][Y]$

$$v_a = K \frac{1}{2} \frac{n}{V} \times \frac{1}{2} \frac{n}{V} = \frac{1}{4} K \frac{n^2}{V^2} \Rightarrow v_a = \frac{4}{16} K \frac{n^2}{V^2}$$

$$v_b = K \frac{1}{4} \frac{n}{V} \times \frac{3}{4} \frac{n}{V} = \frac{3}{16} K \frac{n^2}{V^2}$$

$$v_c = K \frac{3}{4} \frac{n}{V} \times \frac{1}{4} \frac{n}{V} = \frac{3}{16} K \frac{n^2}{V^2}$$

Conclusão:

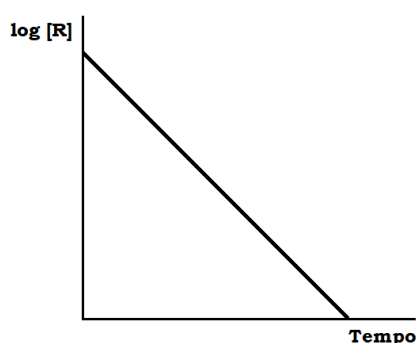
$$v_b = v_c < v_a$$

III.  $v = K[X]$  representa uma reação de primeira ordem.

Nas reações de primeira ordem os tempos de meia-vida são iguais, pois a velocidade e a concentração de X são lineares:

### Observações:

Gráfico para uma reação de primeira ordem:



Como  $\log_e = 2,303 \log$ , multiplicando a equação  $\log[R] = \left(-\frac{K}{2,303}\right)t + \log[R]_0$  por 2,303, teremos:

$$2,303 \times \log[R] = 2,303 \times \left(-\frac{K}{2,303}\right)t + 2,303 \times \log[R]_0$$

$$\log_e = \ln \Rightarrow \log_e[R] = \ln[R]$$

$$\ln[R] = -Kt + \ln[R]_0$$

No tempo de meia-vida a concentração do reagente cai pela metade, ou seja,  $[R] = [R]_0 / 2$ .

Substituindo na equação acima, vem:

$$\ln[R]_0 - \ln[R] = Kt$$

$t(1/2)$  = tempo de meia-vida

$$\ln[R]_0 - \ln \frac{[R]_0}{2} = Kt(1/2)$$

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

$$Kt(1/2) = \ln 2$$

$$Kt(1/2) = 0,693$$

$$t(1/2) = \frac{0,693}{K} \quad (\text{Não varia})$$



**QUESTÃO 7.** Considere os seguintes potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão: ( $E^\circ$ ):  $E^\circ_{M^{3+}/M^{2+}} = 0,80 \text{ V}$  e  $E^\circ_{M^{2+}/M^0} = -0,20 \text{ V}$ . Assinale a opção que apresenta o valor, em V, de  $E^\circ_{M^{3+}/M^0}$ .

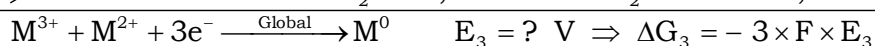
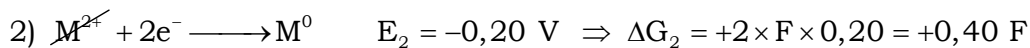
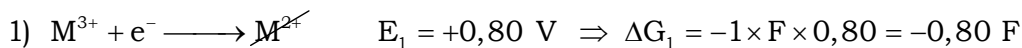
- A ( )  $-0,33$   
 B ( )  $-0,13$   
 C ( )  $+0,13$   
 D ( )  $+0,33$   
 E ( )  $+1,00$

**Resolução: Alternativa C**

Sabemos que a fórmula  $\Delta G^0 = -nF\varepsilon^0$  relaciona a energia livre de Gibbs com a tensão da célula eletroquímica.

$\Delta G$  = energia livre de Gibbs  
 $n$  = número de mols de elétrons  
 $F$  = constante de Faraday  
 $\varepsilon^0$  = tensão produzida pela célula

Então:



$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$$-3F \times E_3 = -0,80F + 0,40F$$

$$E_3 = \frac{-0,80F}{-3F} = 0,13 \text{ V}$$

**QUESTÃO 8.** Considere as seguintes afirmações a respeito dos haletos de hidrogênio HF, HCl, HBr e HI.

I. A temperatura de ebulição do HI é maior do que a dos demais.

II. À exceção do HF, os haletos de hidrogênio dissociam-se completamente em água.

III. Quando dissolvidos em ácido acético glacial puro, todos se comportam como ácidos, conforme a seguinte ordem de força ácida:  $HI > HBr > HCl \gg HF$ .

Das afirmações acima, está(ão) correta(s) apenas

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

**Resolução: Alternativa D**

I. Incorreta. O HF apresenta maior temperatura de ebulição, pois faz pontes ou ligações de hidrogênio muito intensas.

II. Correta. HCl, HBr e HI são ácidos fortes, ou seja, dissociam-se totalmente em água. O HF é um ácido moderado.

III. Correta. O ácido glacial puro é o ácido acético.

O ácido acético é um ácido orgânico fraco, logo, de acordo com a teoria de Brønsted-Lowry, na presença de HCl, HBr e HI o ácido acético se comporta como base. Quanto maior o raio do halogênio, mais forte será o hidrácido, então  $HI > HBr > HCl \gg HF$ .

**QUESTÃO 9.** Considere volumes iguais dos gases  $NH_3$ ,  $CH_4$ , e  $O_2$  nas CNTP. Assinale a opção que apresenta o(s) gás(es) que se comporta(m) idealmente.

- A ( ) Apenas  $NH_3$   
 B ( ) Apenas  $CH_4$   
 C ( ) Apenas  $O_2$   
 D ( ) Apenas  $NH_3$  e  $CH_4$   
 E ( ) Apenas  $CH_4$  e  $O_2$

**Resolução: Alternativa E**

Num gás ideal as forças intermoleculares são consideradas desprezíveis.

$NH_3$  : faz pontes de hidrogênio.

$O_2$  : faz dipolo induzido ou Van der Waals.

$CH_4$  : faz dipolo induzido ou Van der Waals.

Nos gases  $O_2$  e  $CH_4$  as forças intermoleculares são menos intensas, então estes gases têm comportamento mais próximo do modelo ideal.

**QUESTÃO 10.** A 25 °C, a força eletromotriz da seguinte célula eletroquímica é de 0,45 V:  $Pt(s) | H_2(g, 1 \text{ atm}) | H^+(x \text{ mol} \cdot L^{-1}) || KCl (0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l) | Pt(s)$ .

Sendo o potencial do eletrodo de calomelano –  $KCl (0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)$  – nas condições-padrão igual a 0,28 V e o valor numérico da concentração dos íons  $H^+$ , assinale a opção com o valor aproximado do pH da solução.

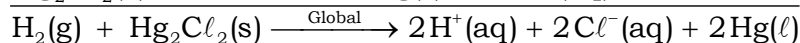
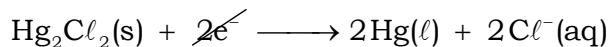
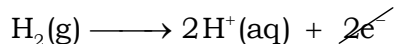
- A ( ) 1,0  
 B ( ) 1,4  
 C ( ) 2,9  
 D ( ) 5,1  
 E ( ) 7,5

**Resolução: Alternativa C**

Dados:

$$\varepsilon_{\text{H}_2}^{\circ} = 0,00 \text{ V}; \quad \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0,28 \text{ V}$$

Teremos as seguintes reações de óxido-redução:



$$\varepsilon_{\text{célula}} = \varepsilon_{\text{H}_2} + \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} \quad (\text{I})$$

Equação de Nernst para o eletrodo de  $\text{H}_2$ :

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = \varepsilon_{\text{H}_2}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \times \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

Para  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$  e  $n = 2$  mols de elétrons, vem:

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = 0,00 - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{[\text{H}^+]^2}{1}$$

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = 2 \left( -\frac{0,059}{2} \right) \times \log[\text{H}^+] \quad (\text{II})$$

Substituindo (II) em (I):

$$\varepsilon_{\text{célula}} = 0,059 \times (-\log[\text{H}^+]) + \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

$$0,45 = 0,059 \times \text{pH} + 0,28$$

$$\text{pH} = \frac{0,45 - 0,28}{0,059} = 2,88 \approx 2,9$$

**QUESTÃO 11.** São feitas as seguintes afirmações a respeito dos produtos formados preferencialmente em eletrodos eletroquimicamente inertes durante a eletrólise de sais inorgânicos fundidos ou de soluções aquosas de sais inorgânicos:

I. Em  $\text{CaCl}_2$  há formação de  $\text{Ca}(\text{s})$  no catodo.

II. Na solução aquosa  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  há aumento do pH ao redor do anodo.

III. Na solução aquosa  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  em  $\text{AgNO}_3$  há formação de no anodo.

IV. Em  $\text{NaBr}(\ell)$  há formação de  $\text{Br}_2(\ell)$  no anodo.

Das afirmações acima, está(ão) errada(s) apenas

A ( ) I e II.

B ( ) I e III.

C ( ) II.

D ( ) III.

E ( ) IV.

**Resolução: Alternativa C**

- I. Correta. Em  $\text{CaCl}_2$  há formação de  $\text{Ca(s)}$  no catodo, pois ocorre a redução do cátion  $\text{Ca}^{2+}$ .
- II. Errada. Ocorre a oxidação da água no anodo e o valor do pH diminui devido à formação de cátions  $\text{H}^+$   $\left( \text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \right)$ .
- III. Correta. Ocorre a oxidação da água no anodo e a formação de gás oxigênio  $\left( \text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \right)$ .
- IV. Correta. Temos a formação de  $\text{Br}_2(\ell)$  no anodo, devido à oxidação do ânion brometo:  $2\text{Br}^-(\ell) \longrightarrow \text{Br}_2(\ell) + 2\text{e}^-$ .

**QUESTÃO 12.** São feitas as seguintes afirmações em relação à isomeria de compostos orgânicos:

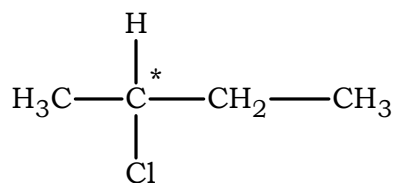
- I. O 2-cloro-butano apresenta dois isômeros óticos.
- II. O *n*-butano apresenta isômeros conformacionais.
- III. O metil-ciclo-propano e o ciclo-butano são isômeros estruturais.
- IV. O alceno de fórmula molecular  $\text{C}_4\text{H}_8$  apresenta um total de três isômeros.
- V. O alceno de fórmula molecular  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  apresenta um total de dois isômeros.

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

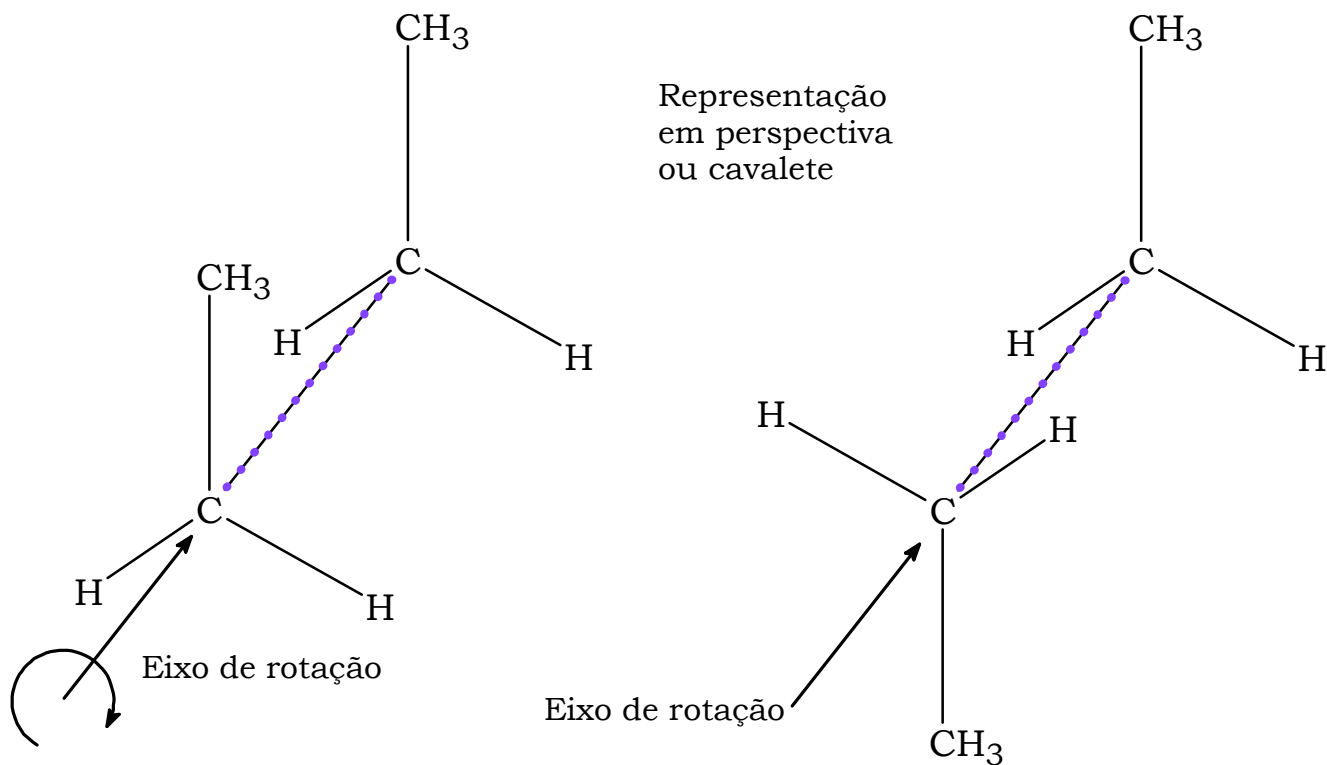
- A ( ) I, II e III.
- B ( ) I e IV.
- C ( ) II e III.
- D ( ) III, IV e V.
- E ( ) IV e V.

**Resolução: Alternativa A**

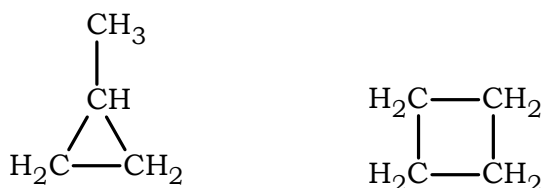
- I. Correta. O 2-cloro-butano apresenta dois isômeros óticos, o destrogiro e o levogiro, pois apresenta um carbono quiral ou assimétrico:



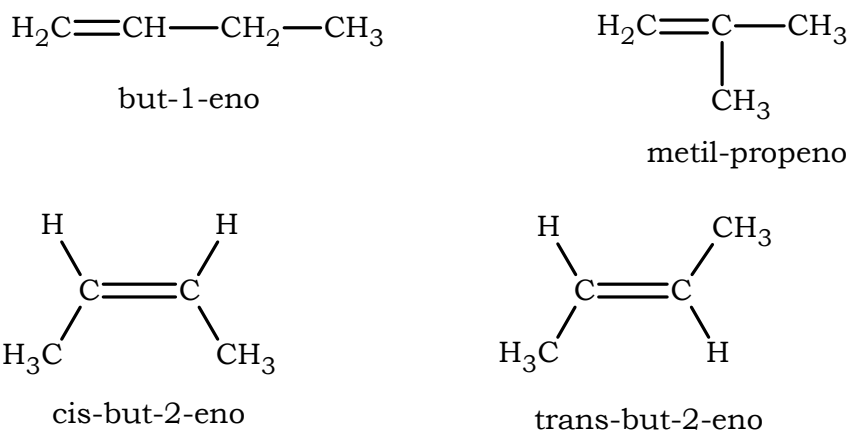
- II. Correta. O *n*-butano apresenta isômeros conformacionais, ou seja, arranjos espaciais diferentes resultantes da rotação dos ligantes em torno da ligação sigma (simples):



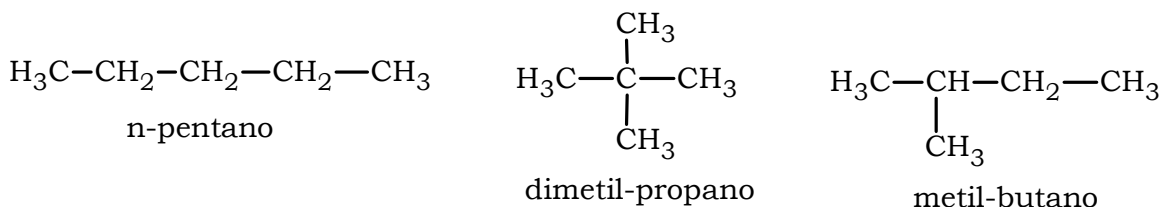
III. Correta. O metil-ciclo-propano e o ciclo-butano são isômeros planos (estruturais) de cadeia:



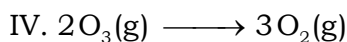
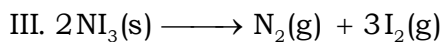
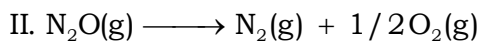
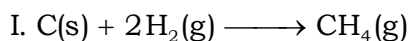
IV. Incorreta. O alceno de fórmula molecular  $C_4H_8$  apresenta um total de quatro isômeros (2 planos e 2 espaciais):



V. Incorreta. O alceno de fórmula molecular  $C_5H_{12}$  apresenta um total de três isômeros planos (sem contar os conformacionais):



**QUESTÃO 13.** Considere as reações representadas pelas seguintes equações químicas:

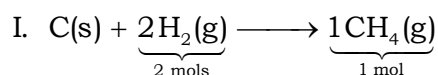


Assinale a opção que apresenta a(s) reação(ões) química(s) na(s) qual(is) há uma variação negativa de entropia.

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

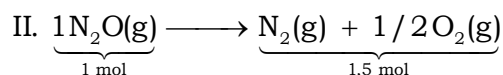
**Resolução: Alternativa A**

Análise das reações químicas:



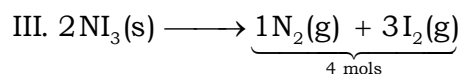
(2 mols de gás)  $\rightarrow$  (1 mol de gás)  $\Delta S < 0$

É formada menor quantidade de gás, diminui a desordem: variação negativa de entropia.



(1 mol de gás)  $\rightarrow$   $\left(\frac{3}{2} \text{ mol de gás}\right)$   $\Delta S > 0$

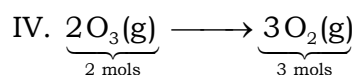
É formada maior quantidade de gás, aumenta a desordem: variação positiva de entropia.



(sólido)  $\longrightarrow$  (gasoso)  $\Delta S > 0$

(0 mols de gás)  $\rightarrow$  (4 mols de gás)

Ocorre formação de gás, aumenta a desordem: variação positiva de entropia.



(2 mols de gás)  $\rightarrow$  (3 mols de gás)  $\Delta S > 0$

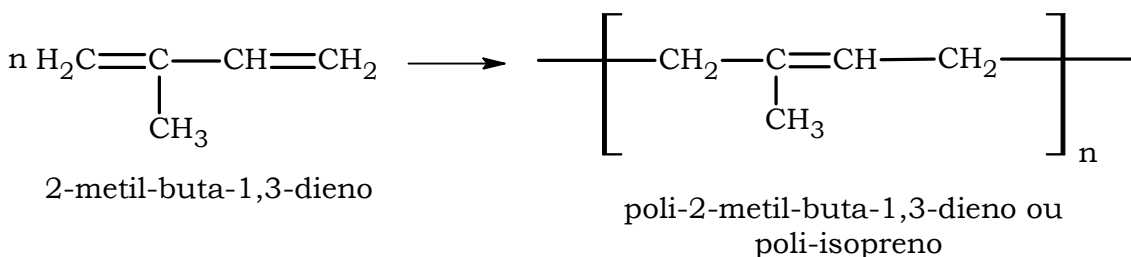
É formada maior quantidade de gás, aumenta a desordem: variação positiva de entropia.

**QUESTÃO 14.** Assinale a opção que indica o polímero da borracha natural.

- A ( ) Poliestireno  
 B ( ) Poliisopreno  
 C ( ) Poli (metacrilato de metila)  
 D ( ) Polipropileno  
 E ( ) Poliuretano

**Resolução: Alternativa B**

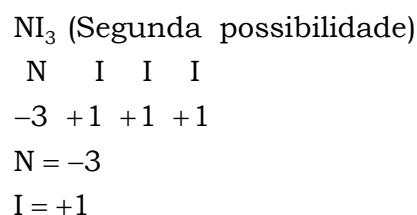
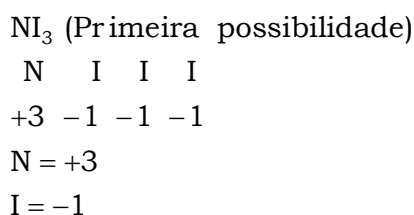
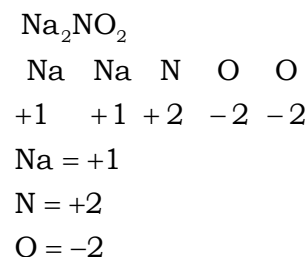
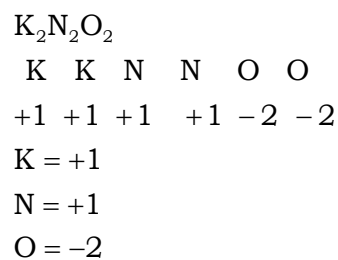
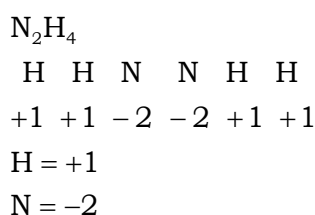
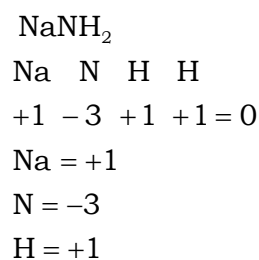
A borracha natural é formada a partir do 2-metil-buta-1,3-dieno ou isopreno (buna mole):



**QUESTÃO 15.** Assinale a opção que apresenta os compostos nitrogenados em ordem crescente de número de oxidação do átomo de nitrogênio.

- A ( )  $\text{N}_2\text{H}_4 < \text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2 < \text{NaNH}_2 < \text{NI}_3 < \text{Na}_2\text{NO}_2$   
 B ( )  $\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2 < \text{Na}_2\text{NO}_2 < \text{NI}_3 < \text{NaNH}_2 < \text{N}_2\text{H}_4$   
 C ( )  $\text{NaNH}_2 < \text{N}_2\text{H}_4 < \text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2 < \text{Na}_2\text{NO}_2 < \text{NI}_3$   
 D ( )  $\text{NI}_3 < \text{NaNH}_2 < \text{Na}_2\text{NO}_2 < \text{N}_2\text{H}_4 < \text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2$   
 E ( )  $\text{Na}_2\text{NO}_2 < \text{NI}_3 < \text{N}_2\text{H}_4 < \text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2 < \text{NaNH}_2$

**Resolução: Alternativa C**

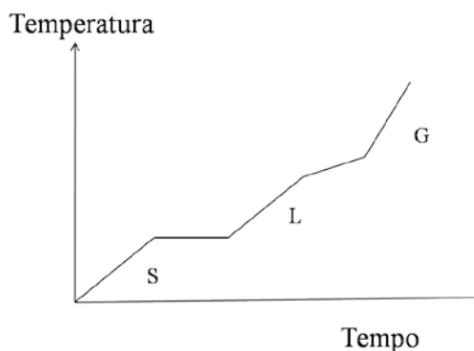


**Observação:**

Poderíamos ter, também, a seguinte ordem:  $\text{NI}_3 = \text{NaNH}_2 < \text{N}_2\text{H}_4 < \text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2 < \text{Na}_2\text{NO}_2$ .

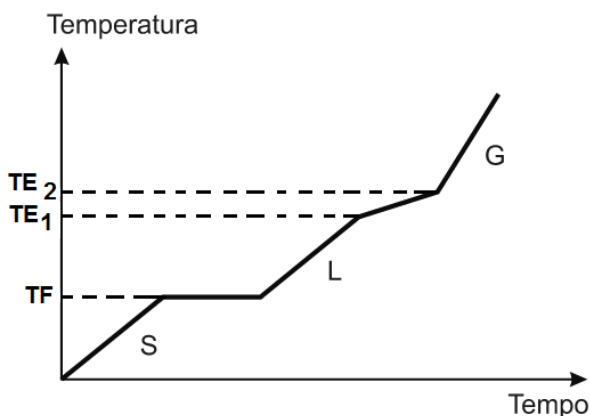
**QUESTÃO 16.** A figura representa a curva de aquecimento de uma amostra, em que S, L e G significam, respectivamente, sólido, líquido e gasoso. Com base nas informações da figura é CORRETO afirmar que a amostra consiste em uma

- A ( ) substância pura.
- B ( ) mistura coloidal.
- C ( ) mistura heterogênea.
- D ( ) mistura homogênea azeotrópica.
- E ( ) mistura homogênea eutética.



**Resolução: Alternativa E**

O gráfico representa uma mistura homogênea eutética, pois a temperatura de fusão é constante e existe um intervalo de ebulição ( $TE_1$  a  $TE_2$ ):



**QUESTÃO 17.** Considere os seguintes pares de moléculas:

- I.  $LiCl$  e  $KCl$ .
- II.  $AlCl_3$  e  $PCl_3$ .
- III.  $NCl_3$  e  $AsCl_3$ .

Assinale a opção com as três moléculas que, cada uma no seu respectivo par, apresentam ligações com o maior caráter covalente.

- A ( )  $LiCl$ ,  $AlCl_3$  e  $NCl_3$
- B ( )  $LiCl$ ,  $PCl_3$  e  $NCl_3$
- C ( )  $KCl$ ,  $AlCl_3$  e  $AsCl_3$
- D ( )  $KCl$ ,  $PCl_3$  e  $NCl_3$
- E ( )  $KCl$ ,  $AlCl_3$  e  $NCl_3$



Resolução: Alternativa B

Tabela de eletronegatividade de Linus Pauling

H 2,1																			
Li 1,0	Be 1,5												B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0		
Na 0,9	Mg 1,2												Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0		
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8			
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5			
Cs 0,7	Ba 0,9	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2			
Fr 0,7	Ra 0,9																		

\* 1,0 a 1,2

$\Delta E$  = diferença de eletronegatividade

$\Delta E \leq 1,6 \Rightarrow$  predominantemente covalente

$\Delta E \geq 1,7 \Rightarrow$  predominantemente iônica

$\Delta E = 0 \Rightarrow$  puramente covalente

I. Li, Cl e K

$K < Li < Cl$

ou

Eletronegatividade de Linus Pauling :

$K = 0,8$ ;  $Li = 1,0$ ;  $Cl = 3,0$

$LiCl \Rightarrow \Delta E = 3,0 - 1,0 = 2,0$  (caráter iônico)

$KCl \Rightarrow \Delta E = 3,0 - 0,8 = 2,2$  (caráter iônico mais acentuado)

II. Al, P e Cl

$Al < P < Cl$

ou

Eletronegatividade de Linus Pauling :

$Al = 1,5$ ;  $P = 2,1$ ;  $Cl = 3,0$

$AlCl_3 \Rightarrow \Delta E = 3,0 - 1,5 = 1,5$  (caráter covalente)

$PCl_3 \Rightarrow \Delta E = 3,0 - 2,1 = 0,9$  (caráter covalente acentuado)

III. N, Cl e As

$As < N = Cl$

ou

Eletronegatividade de Linus Pauling :

$N = 3,0$ ;  $Cl = 3,0$ ;  $As = 2,0$

$NCl_3 \Rightarrow \Delta E = 3,0 - 3,0 = 0,0$  (caráter covalente mais acentuado)

$AsCl_3 \Rightarrow \Delta E = 3,0 - 2,0 = 1,0$  (caráter covalente)

Maior caráter covalente:  $LiCl$ ,  $PCl_3$  e  $NCl_3$ .

**QUESTÃO 18.** São descritos três experimentos (I, II e III) utilizando-se em cada um 30 mL de uma solução aquosa saturada, com corpo de fundo de cloreto de prata, em um béquer de 50 mL a 25 °C e 1 atm:

- I. Adiciona-se certa quantidade de uma solução aquosa 1 mol.L<sup>-1</sup> em cloreto de sódio.
- II. Borbulha-se sulfeto de hidrogênio gasoso na solução por certo período de tempo.
- III. Adiciona-se certa quantidade de uma solução aquosa 1 mol.L<sup>-1</sup> em nitrato de prata.

Em relação aos resultados observados após atingir o equilíbrio, assinale a opção que apresenta o(s) experimento(s) no(s) qual(is) houve aumento da quantidade de sólido.

- A ( ) Apenas I
- B ( ) Apenas I e II
- C ( ) Apenas I e III
- D ( ) Apenas II e III
- E ( ) Apenas I, II e III

**Resolução: Alternativa E**

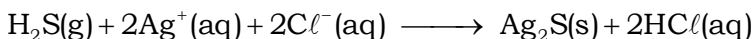
O produto de solubilidade do cloreto de prata é muito baixo ( $\approx 1,0 \times 10^{-10}$ ), ou seja, este sal é muito pouco solúvel.

I. Adiciona-se certa quantidade de uma solução aquosa 1 mol.L<sup>-1</sup> em cloreto de sódio:

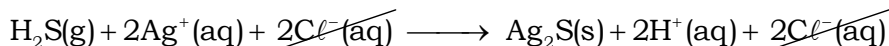


O equilíbrio desloca para a esquerda e ocorre a formação de precipitado, pois aumentará a concentração de íons  $\text{Cl}^-$  na solução. A quantidade de sólido aumentará.

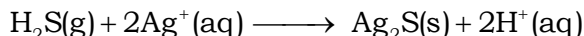
II. Borbulha-se sulfeto de hidrogênio gasoso na solução por certo período de tempo:  
Teremos as seguintes reações:



ou



ou



Ocorrerá a formação de precipitado e a quantidade de sólido aumentará.

III. Adiciona-se certa quantidade de uma solução aquosa 1 mol.L<sup>-1</sup> em nitrato de prata.  
O nitrato de prata é um sal muito solúvel em água:  $\text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}^+(aq) + \text{NO}_3^-(aq)$ .

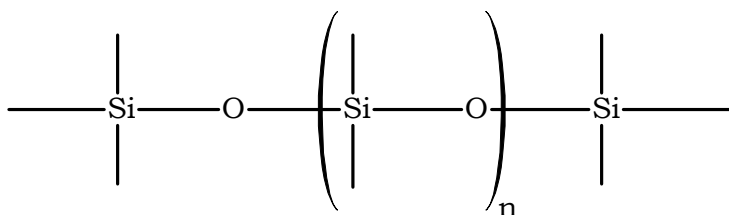
Com o aumento da concentração de cátions  $\text{Ag}^+$ , o equilíbrio  $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$  será deslocado para a esquerda e a quantidade de sólido aumentará.

**QUESTÃO 19.** Assinale a opção com a resina polimérica que mais reduz o coeficiente de atrito entre duas superfícies sólidas.

- A ( ) Acrílica  
 B ( ) Epoxídica  
 C ( ) Estirênica  
 D ( ) Poliuretânica  
 E ( ) Poli (dimetil siloxano)

**Resolução: Alternativa E**

A resina que mais reduz o coeficiente de atrito entre duas superfícies sólidas é o poli(dimetil siloxano), pois pertence aos polímeros do silicone. Uma das suas características é o poder lubrificante.



**QUESTÃO 20.** Considere uma amostra aquosa em equilíbrio a 60 °C, com pH de 6,5, a respeito da qual são feitas as seguintes afirmações:

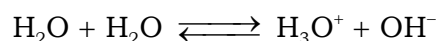
- I. A amostra pode ser composta de água pura.  
 II. A concentração molar de  $\text{H}_3\text{O}^+$  é igual à concentração de  $\text{OH}^-$ .  
 III. O pH da amostra não varia com a temperatura.  
 IV. A constante de ionização da amostra depende da temperatura.  
 V. A amostra pode ser uma solução aquosa  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , considerando que a constante de dissociação do  $\text{H}_2\text{CO}_3$  é da ordem de  $1 \times 10^{-7}$ .

Das afirmações acima está(ão) correta(s) apenas

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

**Resolução: Alternativa A**

I. Correta. A amostra pode ser composta de água pura ou por uma solução neutra. A a 60 °C, simplificada, teremos:



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-13}$$

$$10^{-\text{pH}} \times 10^{-\text{pOH}} = 10^{-13}$$

$$-\text{pH} - \text{pOH} = -13$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 13$$

$$\text{pH} = 6,5 \text{ (solução neutra)}$$

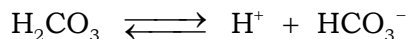
II. Correta. A concentração molar de  $\text{H}_3\text{O}^+$  é igual à concentração de  $\text{OH}^-$ .

Numa solução neutra  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-13} \text{ mol/L}$ .

III. Incorreta. O pH da amostra varia com a temperatura, pois a  $25^\circ\text{C}$  o valor de  $K_w$  ( $10^{-14}$ ) é diferente daquele comparado a  $60^\circ\text{C}$  ( $10^{-13}$ ).

IV. Correta. A constante de ionização da amostra depende da temperatura.

V. Incorreta. Teremos:



(início) 0,1 mol/L    0    0

(durante) -x    +x    +x

(equilíbrio) 0,1 - x    x    x

(~ 0,1)

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

$$1,0 \times 10^{-7} = \frac{x}{0,1} \Rightarrow x = 1,0 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = 4$$

$$\text{pH} = 4 \neq \text{pH} = 6,5$$

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

**AS QUESTÕES NUMÉRICAS DEVEM SER DESENVOLVIDAS SEQUENCIALMENTE ATÉ O FINAL.**

**Questão 21.** A tabela mostra a variação de entalpia de formação nas condições-padrão a  $25^\circ\text{C}$  de algumas substâncias. Calcule a variação da energia interna de formação, em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , nas condições-padrão dos compostos tabelados. Mostre os cálculos realizados.

Substância	$\Delta H_f^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{AgCl}(s)$	- 127
$\text{CaCO}_3(s)$	- 1207
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	- 286
$\text{H}_2\text{S}(g)$	- 20
$\text{NO}_2(g)$	+ 34

**Resolução:**

Num sistema mantido à pressão constante P, a pressão externa ( $P_{\text{ext}}$ ) deve ser igual à pressão interna. Aquecendo o sistema ele expande à pressão constante e neste caso o trabalho será dado por: Trabalho =  $P_{\text{ext}} \times \Delta V = P \times \Delta V$ .

A partir da primeira lei da termodinâmica vem:

$$\Delta H = \Delta U + \text{Trabalho}$$

$$\Delta U = \Delta H - \text{Trabalho}$$

onde,

$\Delta U$ : Variação da energia interna do sistema

$\Delta H$ : Variação da entalpia

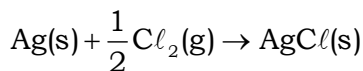
Então,

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

$$P \times \Delta V = \Delta n \times R \times T \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta n \times R \times T$$

Analisando as reações de formação das substâncias da tabela, teremos:

$$\text{AgCl(s)}; \Delta H = -127 \text{ kJ.mol}^{-1}; R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}\text{mol}^{-1}; T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$



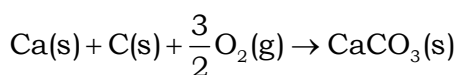
$$\Delta n = n_{\text{produtos gasosos}} - n_{\text{reagentes gasosos}} = 0,0 - 0,5 = -0,5 \text{ mol}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \times R \times T$$

$$\Delta U = -127 - (-0,5 \times 8,31 \times 10^{-3} \times 298) = -125,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta U_{\text{AgCl(s)}} = -125,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{CaCO}_3(\text{s}); \Delta H = -1207 \text{ kJ.mol}^{-1}; R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}\text{mol}^{-1}; T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$



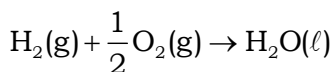
$$\Delta n = n_{\text{produtos gasosos}} - n_{\text{reagentes gasosos}} = 0,0 - 1,5 = -1,5 \text{ mol}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \times R \times T$$

$$\Delta U = -1207 - (-1,5 \times 8,31 \times 10^{-3} \times 298) = -1203,29 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta U_{\text{CaCO}_3(\text{s})} = -1203,29 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\ell); \Delta H = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}; R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}\text{mol}^{-1}; T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$



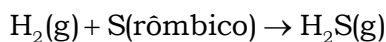
$$\Delta n = n_{\text{produtos gasosos}} - n_{\text{reagentes gasosos}} = 0,0 - 1,5 = -1,5 \text{ mol}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \times R \times T$$

$$\Delta U = -286 - (-1,5 \times 8,31 \times 10^{-3} \times 298) = -282,28 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta U_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} = -282,28 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{S}(\text{g}); \Delta H = -20 \text{ kJ.mol}^{-1}; R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}\text{mol}^{-1}; T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$



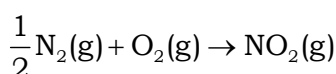
$$\Delta n = n_{\text{produtos gasosos}} - n_{\text{reagentes gasosos}} = 1,0 - 1,0 = -0,0 \text{ mol}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \times R \times T$$

$$\Delta U = -20 - (-0,0 \times 8,31 \times 10^{-3} \times 298) = -20 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta U_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})} = -20 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{NO}_2(\text{g}); \Delta H = +34 \text{ kJ.mol}^{-1}; R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}\text{mol}^{-1}; T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$



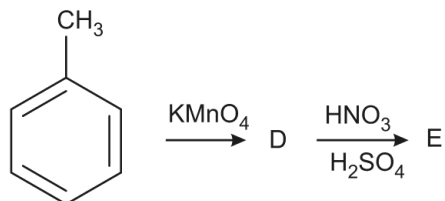
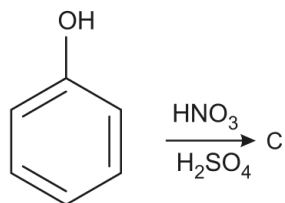
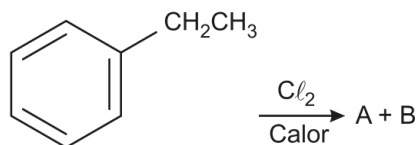
$$\Delta n = n_{\text{produtos gasosos}} - n_{\text{reagentes gasosos}} = 1,0 - 1,5 = -0,5 \text{ mol}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \times R \times T$$

$$\Delta U = +34 - (-0,5 \times 8,31 \times 10^{-3} \times 298) = +35,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

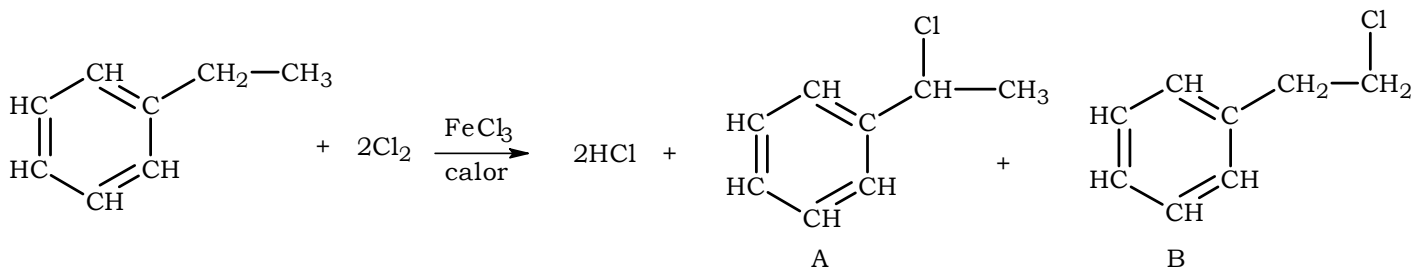
$$\Delta U_{\text{NO}_2(\text{g})} = +35,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**Questão 22.** Apresente os respectivos produtos (A, B, C, D e E) das reações químicas representadas pelas seguintes equações:

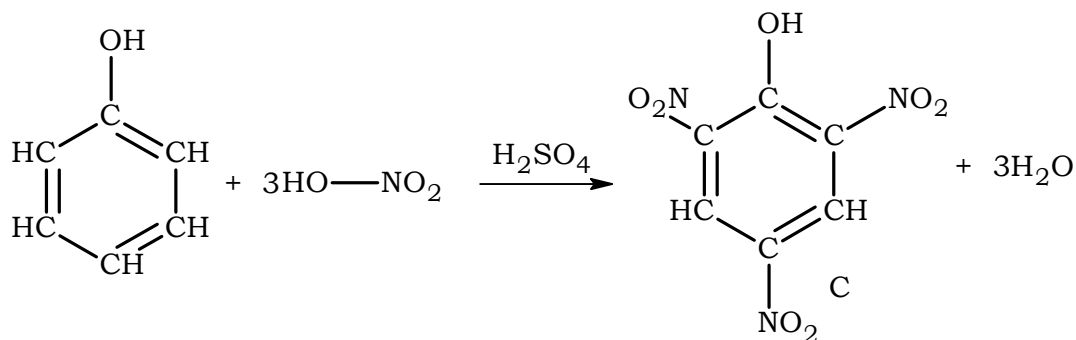


**Resolução:**

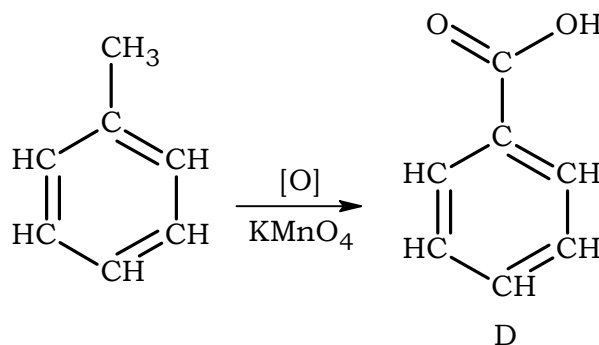
A substituição do hidrogênio na presença de calor ou luz ocorre na cadeia lateral do etil-benzeno:



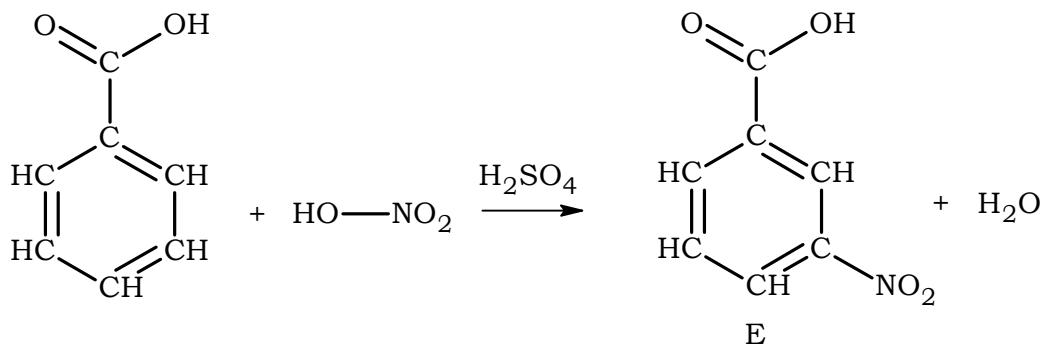
A nitração do fenol na presença de ácido sulfúrico ocorre com orto e para dirigência, para a formação de um único produto, teremos:



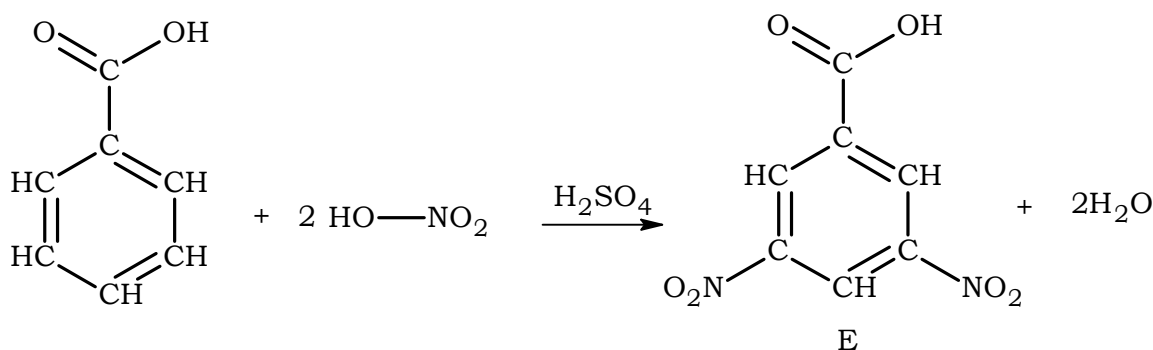
A oxidação do tolueno produz ácido benzoico:



A nitração do ácido benzoico ocorre com meta dirigência, para a formação de um único produto na nitração, teremos:



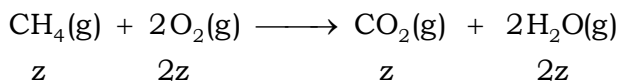
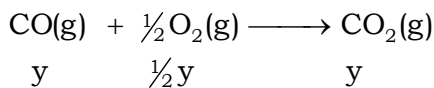
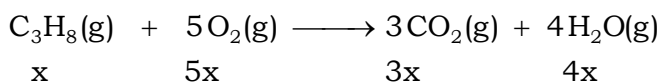
ou com excesso de ácido nítrico:



**Questão 23.** Uma mistura gasosa é constituída de  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$ . A combustão de 100 L desta mistura em excesso de oxigênio produz 190 L de  $\text{CO}_2$ . Determine o valor numérico do volume, em L, de propano na mistura gasosa original.

**Resolução:**

Reações de combustão:



O volume total será dado por :  $x + y + z = 100$  (I)

O volume de  $\text{CO}_2$  total será dado por :  $3x + y + z = 190$  (II)

De (I) e (II), vem :

$$y + z = 100 - x$$

$$3x + (100 - x) = 190$$

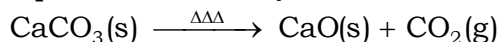
$$x = 45$$

O valor numérico do volume, em L, de propano na mistura gasosa original será de 45 L.

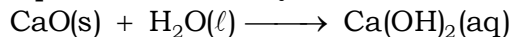
**Questão 24.** Descreva por meio de equações as reações químicas envolvidas no processo de obtenção de magnésio metálico a partir de carbonato de cálcio e água do mar.

**Resolução:**

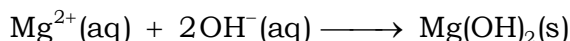
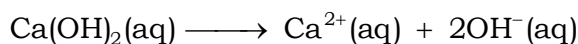
A partir da calcinação do carbonato de cálcio, teremos:



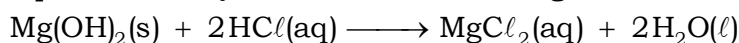
A partir da hidratação do óxido de cálcio obtém-se hidróxido de cálcio:



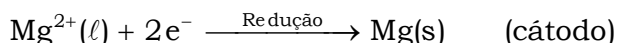
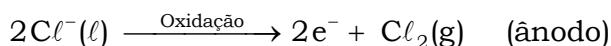
A água do mar é rica em íons  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ , então:



A partir da reação do hidróxido de magnésio com ácido clorídrico, teremos:

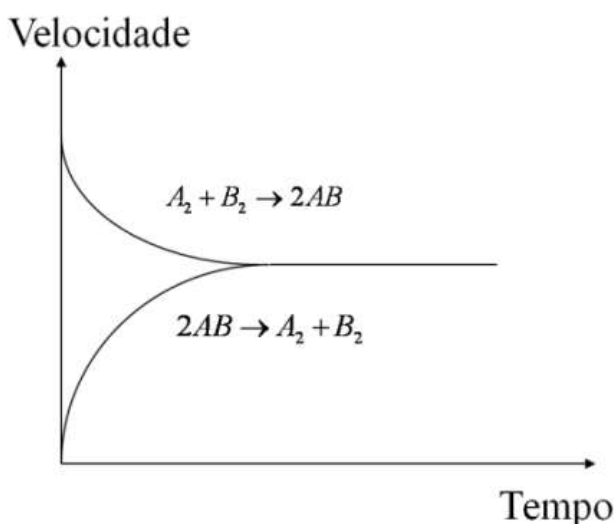


Faz-se, então, a secagem do  $\text{MgCl}_2(\text{aq})$  e a eletrólise ígnea do  $\text{MgCl}_2(\text{s})$ .



**Questão 25.** A figura apresenta a variação de velocidade em função do tempo para a reação química hipotética não catalisada representada pela equação  $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightleftharpoons 2\text{AB}$ .

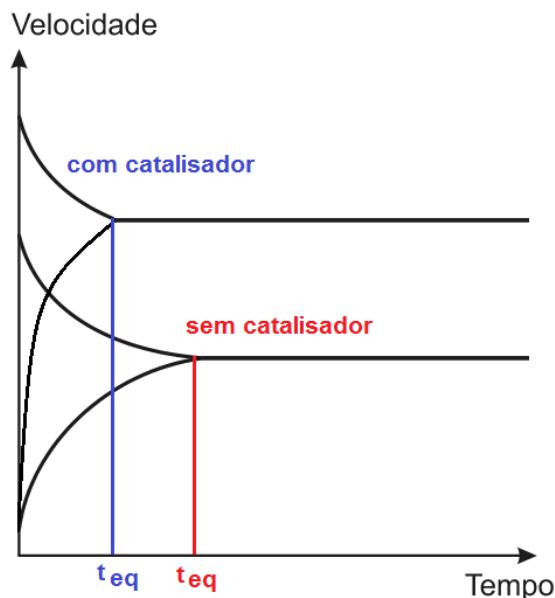
Reproduza esta figura no caderno de soluções, incluindo no mesmo gráfico, além das curvas da reação catalisada, as da reação não catalisada, explicitando ambas as condições.



**Resolução:**

O catalisador acelerará tanto a reação direta como a inversa. A reação atingirá o equilíbrio antes do tempo que atingiria sem o catalisador:





**Questão 26.** Considere a reação de combustão do composto X, de massa molar igual a  $27,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , representada pela seguinte equação química balanceada:



Calcule o valor numérico, em kJ, da quantidade de calor liberado na combustão de:

- a)  $1,0 \times 10^3 \text{ g}$  de X
- b)  $1,0 \times 10^2 \text{ g mol}$  de X
- c)  $2,6 \times 10^{22}$  moléculas de X
- d) uma mistura de  $10,0 \text{ g}$  de X e  $10,0 \text{ g}$  de  $\text{O}_2$ .

**Resolução:**

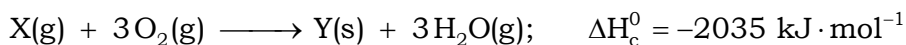
a) Teremos:

$$\begin{array}{l} \text{X(g)} + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Y(s)} + 3\text{H}_2\text{O(g)}; \quad \Delta H_c^\circ = -2035 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 27,7 \text{ g} \text{ ————— } 2035 \text{ kJ (liberados)} \\ 1,0 \times 10^{-3} \text{ g} \text{ ————— } E \\ E = \frac{1,0 \times 10^{-3} \text{ g} \times 2035 \text{ kJ}}{27,7 \text{ g}} \\ E = 73,47 \times 10^{-3} \text{ kJ} \end{array}$$

b) Teremos:

$$\begin{array}{l} \text{X(g)} + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Y(s)} + 3\text{H}_2\text{O(g)}; \quad \Delta H_c^\circ = -2035 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 1,0 \text{ mol} \text{ ————— } 2035 \text{ kJ (liberados)} \\ 1,0 \times 10^2 \text{ mol} \text{ ————— } E' \\ E' = \frac{1,0 \times 10^2 \text{ mol} \times 2035 \text{ kJ}}{1,0 \text{ mol}} \\ E' = 203,50 \times 10^3 \text{ kJ} \end{array}$$

c) Teremos:



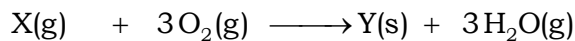
$$6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas} \text{ ————— } 2035 \text{ kJ (liberados)}$$

$$2,6 \times 10^{22} \text{ moléculas} \text{ ————— } E''$$

$$E'' = \frac{2,6 \times 10^{22} \text{ moléculas} \times 2035 \text{ kJ}}{6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas}}$$

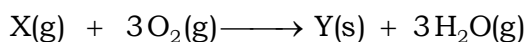
$$E'' = 87,89 \text{ kJ}$$

d) Teremos:



$$27,7 \text{ g} \text{ — } 3 \times 32 \text{ g}$$

$$\underbrace{10,0 \text{ g}}_{\text{(excesso)}} \text{ — } 10,0 \text{ g}$$



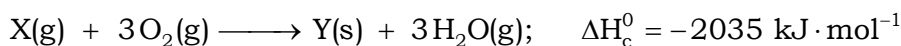
$$27,7 \text{ g} \text{ — } 3 \times 32 \text{ g}$$

$$m_x \text{ — } 10,0 \text{ g}$$

$$m_x = \frac{27,7 \text{ g} \times 10,0 \text{ g}}{3 \times 32 \text{ g}}$$

$$m_x = 2,89 \text{ g}$$

Então :



$$27,7 \text{ g} \text{ ————— } 2035 \text{ kJ (liberados)}$$

$$2,89 \text{ g} \text{ ————— } E'''$$

$$E''' = \frac{2,89 \text{ g} \times 2035 \text{ kJ}}{27,7 \text{ g}}$$

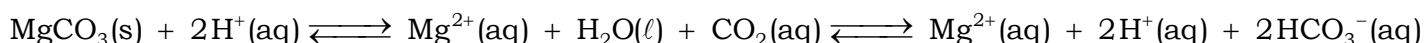
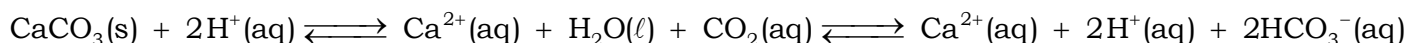
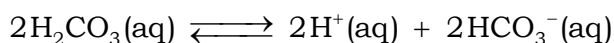
$$E''' = 212,32 \text{ kJ}$$

**Questão 27.** Considere dois lagos naturais, um dos quais contendo rocha calcárea ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ) em contato com a água.

Discuta o que acontecerá quando houver precipitação de grande quantidade de chuva ácida ( $\text{pH} < 5,6$ ) em ambos os lagos. Devem constar de sua resposta os equilíbrios químicos envolvidos.

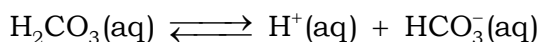
**Resolução:**

No lago que contém rocha calcárea, a chuva ácida, de ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ), dissolve a rocha calcárea:



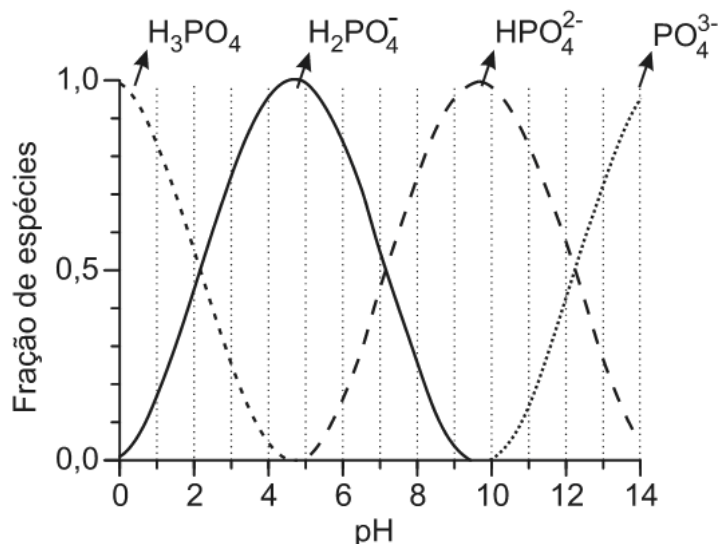
Ocorrerá diminuição do pH devido à elevação da concentração dos íons  $\text{H}^+$ .

No outro lago a chuva ácida aumentará a concentração de íons  $H^+$ :



Conseqüentemente o equilíbrio  $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$  será deslocado para a esquerda. A concentração de íons  $H^+$ , neste caso, será maior do que no lago de rocha calcárea.

**Questão 28.** A figura apresenta o diagrama de distribuição de espécies para o ácido fosfórico em função do pH.



Com base nesta figura, pedem-se:

- Os valores de  $pK_a^1$ ,  $pK_a^2$  e  $pK_a^3$ , sendo  $K_a^1$ ,  $K_a^2$  e  $K_a^3$ , respectivamente, a primeira, segunda e terceira constantes de dissociação do ácido fosfórico.
- As substâncias necessárias para preparar uma solução tampão de pH 7,4, dispondo-se do ácido fosfórico e respectivos sais de sódio. Justifique.
- A razão molar das substâncias escolhidas no item b).
- O procedimento experimental para preparar a solução tampão do item b).

**Resolução:**

Observação: Os valores de  $pK_a^1$ ,  $pK_a^2$  e  $pK_a^3$ , sendo  $K_a^1$ ,  $K_a^2$  e  $K_a^3$ , respectivamente, a primeira, segunda e terceira constantes de dissociação do ácido fosfórico.

- Constante de equilíbrio  $K_a^1$  obtida a partir da primeira etapa da ionização do ácido fosfórico:



$$K_a^1 = \frac{[H^+(aq)] \times [H_2PO_4^-(aq)]}{[H_3PO_4(aq)]}$$

De acordo com o gráfico para 0,5 mol em fração de espécies, a concentração de  $H_3PO_4(aq)$  é igual a de  $H_2PO_4^-(aq)$ , então teremos:

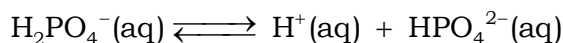
$$K_a^1 = \frac{[H^+(aq)] \times [H_2PO_4^-(aq)]}{[H_3PO_4(aq)]}$$

$$K_a^1 = [H^+(aq)] \Rightarrow -\log K_a^1 = -\log[H^+(aq)]$$

$$pK_a^1 = pH$$

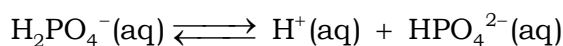
De acordo com o gráfico  $[H_3PO_4(aq)] = [H_2PO_4^-(aq)] \Rightarrow pH = 2,2$ , conseqüentemente, como  $pK_a^1 = pH \Rightarrow pK_a^1 = 2,2$ .

Constante de equilíbrio  $K_a^2$  obtida a partir da segunda etapa da ionização do ácido fosfórico:



$$K_a^2 = \frac{[H^+(aq)] \times [HPO_4^{2-}(aq)]}{[H_2PO_4^-(aq)]}$$

De acordo com o gráfico para 0,5 mol em fração de espécies, a concentração de  $H_2PO_4^-(aq)$  é igual a de  $HPO_4^{2-}(aq)$ , então teremos:



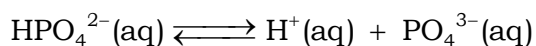
$$K_a^2 = \frac{[H^+(aq)] \times [HPO_4^{2-}(aq)]}{[H_2PO_4^-(aq)]}$$

$$K_a^2 = [H^+(aq)] \Rightarrow -\log K_a^2 = -\log[H^+(aq)]$$

$$pK_a^2 = pH$$

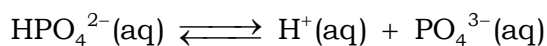
De acordo com o gráfico  $[H_2PO_4^-(aq)] = [HPO_4^{2-}(aq)] \Rightarrow pH = 7,2$ , conseqüentemente, como  $pK_a^2 = pH \Rightarrow pK_a^2 = 7,2$ .

Constante de equilíbrio  $K_a^3$  obtida a partir da segunda etapa da ionização do ácido fosfórico:



$$K_a^3 = \frac{[H^+(aq)] \times [PO_4^{3-}(aq)]}{[HPO_4^{2-}(aq)]}$$

De acordo com o gráfico para 0,5 mol em fração de espécies, a concentração de  $HPO_4^{2-}(aq)$  é igual a de  $PO_4^{3-}(aq)$ , então teremos:



$$K_a^3 = \frac{[H^+(aq)] \times [PO_4^{3-}(aq)]}{[HPO_4^{2-}(aq)]}$$

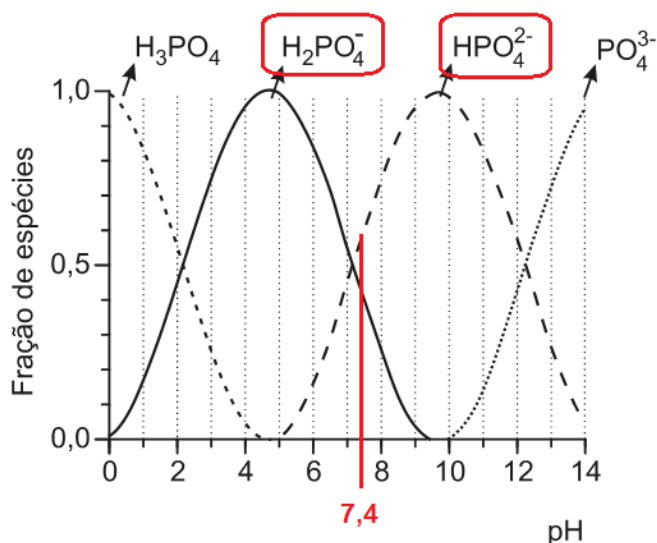
$$K_a^3 = [H^+(aq)] \Rightarrow -\log K_a^3 = -\log[H^+(aq)]$$

$$pK_a^3 = pH$$

De acordo com o gráfico  $[HPO_4^{2-}(aq)] = [PO_4^{3-}(aq)] \Rightarrow pH = 12,2$ , conseqüentemente, como  $K_a^3 = pH \Rightarrow pK_a^3 = 12,2$ .

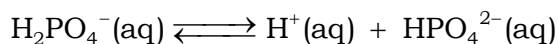
**b)** Numa solução tampão o valor do pH permanece constante.

Para um valor de pH igual a 7,4, de acordo com o gráfico é necessária uma solução contendo os íons  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ :



Os sais necessários para formar o tampão seriam  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (dihidrogeno-fosfato de sódio) e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (monohidrogeno-fosfato de sódio).

**c)** No tampão, teremos o seguinte equilíbrio:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+(\text{aq})] \times [\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$K_a = [\text{H}^+(\text{aq})] \times \frac{[\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Então,

$$-\log K_a = -\log \left( [\text{H}^+(\text{aq})] \times \frac{[\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right)$$

$$-\log K_a = -\log[\text{H}^+(\text{aq})] - \left( \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right)$$

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$\log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \text{pH} - \text{p}K_a$$

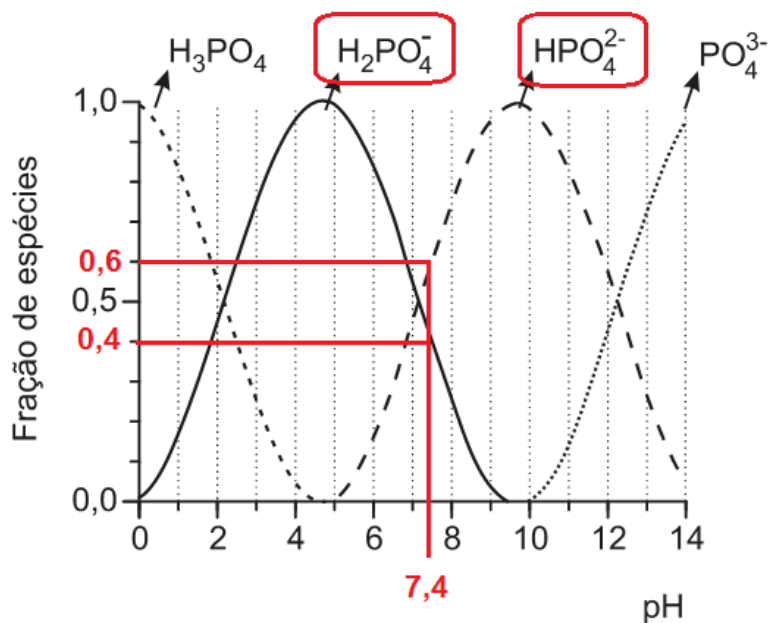
$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_a)}$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{(7,4 - 7,2)}$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{0,2} \quad \text{ou}$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 1,58$$

Ou (obtenção pelo gráfico) aproximadamente:



$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{0,6}{0,4} = 1,5$$

**d)** A solução tampão deve ser preparada a partir da neutralização parcial do ácido fosfórico na presença de hidróxido de sódio.

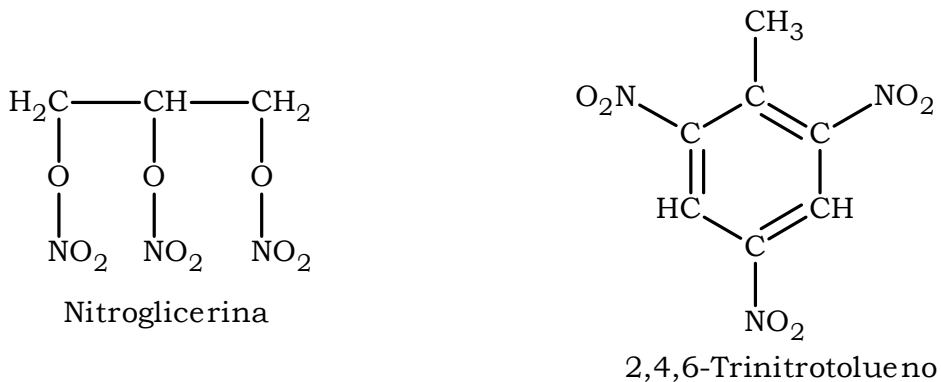
Deve-se acrescentar a solução de hidróxido de sódio (NaOH) na solução de ácido fosfórico (que tenha concentração conhecida) até que o pH seja igual a 7,4 (para isso pode-se usar um pHmetro).

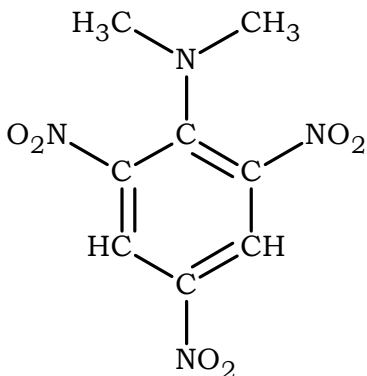
Também se pode medir a massa dos sais NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> na proporção descrita no item anterior (1,58, pelo gráfico, aproximadamente, 1,5) e dissolvê-los em água dentro de um balão volumétrico.

**Questão 29.** A nitrocelulose é considerada uma substância química explosiva, sendo obtida a partir da nitração da celulose. Cite outras cinco substâncias explosivas sintetizadas por processos de nitração.

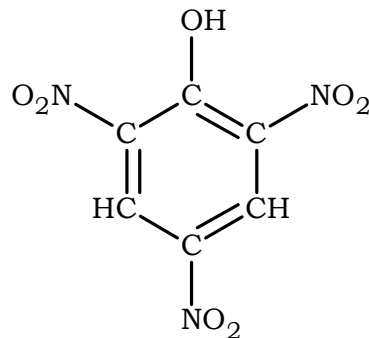
**Resolução:**

A partir do processo de nitração, podemos obter as seguintes substâncias:

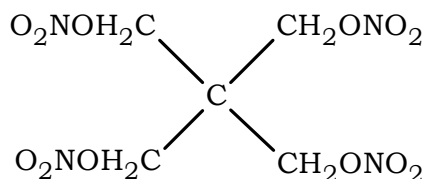




2,4,6-Trinitrofenilmetilnitroamina (Tetryl)



Trinitrofenol (ácido pícrico)



PETN, Tetranitrato de pentaeritritol

**Questão 30.** Explique como diferenciar experimentalmente uma amina primária de uma secundária por meio da reação com o ácido nitroso. Justifique a sua resposta utilizando equações químicas para representar as reações envolvidas.

**Resolução:**

Podemos diferenciar experimentalmente uma amina primária de uma secundária por meio da reação com o ácido nitroso, pois na reação das aminas primárias com ácido nitroso ocorre a liberação de gás nitrogênio e na reação das aminas secundárias com ácido nitroso ocorre a formação de nitrosamina, uma substância de cor amarela:

