

CONSTANTES

Constante de Avogadro	= $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday (F)	= $9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Volume molar de gás ideal	= $22,4 \text{ L (CNTTP)}$
Carga elementar	= $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante dos gases (R)	= $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} =$ = $62,4 \text{ mmHg L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante gravitacional (g)	= $9,81 \text{ m s}^{-2}$

DEFINIÇÕES

Pressão de 1 atm = 760 mmHg = $101\,325 \text{ N m}^{-2}$ = 760 Torr

1J = $1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

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

Condições ambientes: 25°C e 1 atm.

Condições-padrão: 25°C , 1 atm, concentração das soluções: 1 mol L^{-1} (rigorosamente: atividade unitária das espécies), sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão.

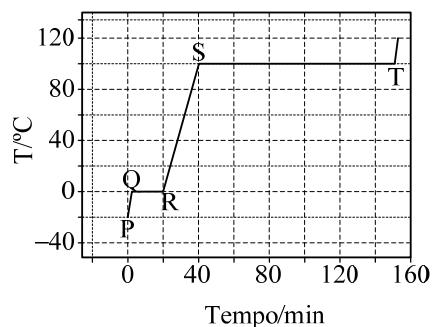
(s) = sólido. (ℓ) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. [A] = concentração da espécie química A em mol L^{-1} .

MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})
H	1	1,01	Cr	24	52,00
B	5	10,81	Fe	26	55,85
C	6	12,01	Ni	28	58,69
N	7	14,01	Cu	29	63,55
O	8	16,00	Zn	30	65,40
Na	11	22,99	Sr	38	87,62
P	15	30,97	Ag	47	107,87
S	16	32,07	I	53	126,90
Cl	17	35,45	W	74	183,84
Ar	18	39,95	Pt	78	195,08
K	19	39,10	Au	79	196,97
Ca	20	40,08	Pb	82	207,2

1. A figura ao lado apresenta a curva de aquecimento de 100 g de uma substância pura genérica no estado sólido. Sabe-se que o calor é fornecido a uma velocidade constante de 500 cal min^{-1} . Admite-se que não há perda de calor para o meio ambiente, que a pressão é de 1 atm durante toda a transformação e que a substância sólida apresenta apenas uma fase cristalina. Considere que sejam feitas as seguintes afirmações em relação aos estágios de aquecimento descritos na figura:



- I. No segmento PQ ocorre aumento da energia cinética das moléculas.
- II. No segmento QR ocorre aumento da energia potencial.
- III. O segmento QR é menor que o segmento ST porque o calor de fusão da substância é menor que o seu calor de vaporização.
- IV. O segmento RS tem inclinação menor que o segmento PQ porque o calor específico do sólido é maior que o calor específico do líquido.

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

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

Alternativa: E

- I. Verdadeira. Como no segmento PQ ocorre aquecimento do sólido, então há aumento da energia cinética média das moléculas.
- II. Verdadeira. No segmento QR ocorre fusão, portanto, há aumento da energia potencial.
- III. Verdadeira. O segmento QR é proporcional ao calor latente de fusão, enquanto o segmento ST é proporcional ao calor latente de vaporização. Portanto, o calor latente de fusão é menor que o calor latente de vaporização.
- IV. Falsa. Quanto maior a taxa de aumento da temperatura, menor é o calor específico. Como a taxa em PQ é maior do que em RS, o calor específico do sólido é menor do que o do líquido.

2. Historicamente, a teoria atômica recebeu várias contribuições de cientistas.

Assinale a opção que apresenta, na ordem cronológica CORRETA, os nomes de cientistas que são apontados como autores de modelos atômicos.

- A. () Dalton, Thomson, Rutherford e Bohr.
- B. () Thomson, Millikan, Dalton e Rutherford.
- C. () Avogadro, Thomson, Bohr e Rutherford.
- D. () Lavoisier, Proust, Gay-Lussac e Thomson.
- E. () Rutherford, Dalton, Bohr e Avogadro.

Alternativa: A

Dalton (1808): modelo “Bola de bilhar”. Átomo compacto, contínuo e indivisível.

Thomson (1887): modelo “Pudim de passas”. Com a descoberta do elétron, o átomo de Thomson é uma esfera positiva dentro da qual circulam os elétrons.

Rutherford (1911): “Átomo nucleado”. A experiência do bombardeamento de lâmina metálica com partículas α leva Rutherford a concluir que o átomo tem uma parte massiva concentrada em um volume pequeno, o núcleo.

Bohr (1913): elétron ao redor do núcleo em diferentes níveis de energia.

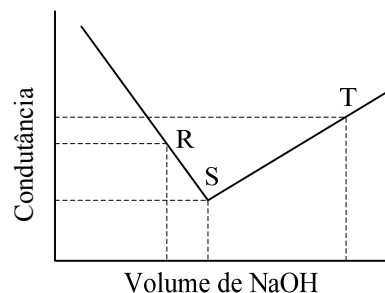
3. HCl(g) é borbulhado e dissolvido em um solvente X. A solução resultante é não-condutora em relação à corrente elétrica. O solvente X deve ser necessariamente

- A. ☐ polar.
- B. ☐ não-polar.
- C. ☐ hidrofílico.
- D. ☐ mais ácido que HCl .
- E. ☐ menos ácido que HCl .

Alternativa: B

O HCl formará uma solução condutora de corrente elétrica apenas se for possível sua ionização. Em soluções de HCl em solventes não-polares, tais como benzeno ou tetracloreto de carbono, não ocorre ionização, portanto essas soluções são não-condutoras de corrente elétrica.

4. Uma solução aquosa de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi titulada com uma solução aquosa de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A figura ao lado apresenta a curva de titulação obtida em relação à condutância da solução de HCl em função do volume de NaOH adicionado.



Com base nas informações apresentadas nesta figura, assinale a opção ERRADA.

- A. ☐ Os íons responsáveis pela condutância da solução no ponto R são: H^+ , Cl^- e Na^+ .
- B. ☐ Os íons responsáveis pela condutância da solução no ponto S são: Na^+ e Cl^- .
- C. ☐ A condutância da solução no ponto R é maior que no ponto S porque a mobilidade iônica dos íons presentes em R é maior que a dos íons presentes em S.
- D. ☐ A condutância da solução em T é maior que em S porque os íons OH^- têm maior mobilidade iônica que os íons Cl^- .
- E. ☐ No ponto S, a solução apresenta neutralidade de cargas, no R, predominância de cargas positivas e, no T, de cargas negativas.

Alternativa: E

As soluções de $\text{HCl}(\text{aq})$ e $\text{NaOH}(\text{aq})$ são eletricamente neutras. Ao serem misturadas, ocorrerá reação de neutralização, mas, em qualquer ponto da curva, a solução final será eletricamente neutra. Portanto, a afirmação **E** é incorreta.

- 5.** Uma barra de ferro e um fio de platina, conectados eletricamente a um voltímetro de alta impedância, são parcialmente imersos em uma mistura de soluções aquosas de FeSO_4 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e HCl isenta de oxigênio. Um fluxo de gás hidrogênio é mantido constante sobre a parte imersa da superfície da platina, com pressão nominal (P_{H_2}) de $1,0 \text{ atm}$, e a força eletromotriz medida a 25°C é igual a $0,292 \text{ V}$.

Considerando-se que ambos os metais são quimicamente puros e que a platina é o polo positivo do elemento galvânico formado, assinale a opção CORRETA que apresenta o valor calculado do pH desse meio aquoso.

Dados: $E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,000 \text{ V}$; $E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = -0,440 \text{ V}$

- A. () 0,75
C. () 1,75
E. () 3,25
- B. () 1,50
D. () 2,50

Alternativa: D

Como o eletrodo de hidrogênio tem maior potencial de redução, temos:

(-) meia-reação de oxidação: $\text{Fe}^0(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- (\text{CM})$

(+) meia-reação de redução : $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-(\text{CM}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

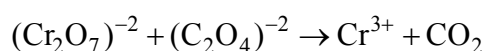
$$\text{reação global: Fe}^0(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$$

Pela equação de Nernst, temos:

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon^0 - \frac{0,059}{n} \log Q \quad \therefore \quad 0,292 = 0,44 - \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{H_2} \cdot [Fe^{2+}]}{[H^+]^2}$$

$$\therefore \quad -0,148 = -\frac{0,059}{2} \log \frac{1 \cdot 1}{[H^+]^2} \quad \therefore \quad 0,148 = 0,059 \text{ pH} \quad \therefore \quad \boxed{\text{pH} = 2,50}$$

- 6.** A seguinte relação não-balanceada e incompleta ocorre em meio ácido:

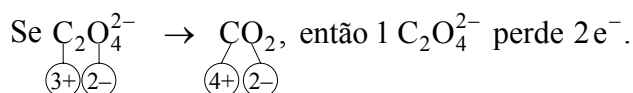
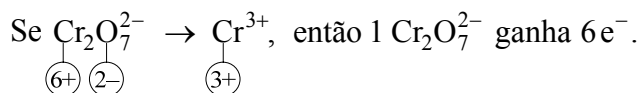
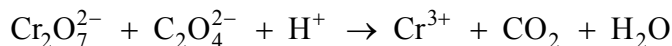


A soma dos coeficientes estequiométricos da reação completa e balanceada é igual a

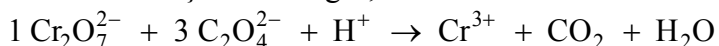
- A. () 11.
C. () 33.
E. () 55.
- B. () 22.
D. () 44.

Alternativa: C

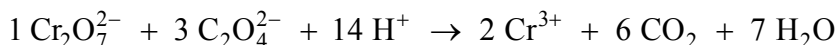
Como o meio em que a reação ocorre é ácido, a equação completa é dada por:



Pela conservação das cargas, temos:

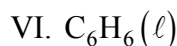
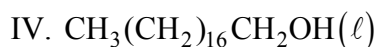


Balanceando as massas de cada elemento:



Portanto, a soma dos coeficientes estequiométricos, considerando os menores inteiros, é 33.

7. Considere os seguintes líquidos, todos a 25 °C:



Assinale a opção que indica o(s) líquido(s) solúvel(eis) em tetracloreto de carbono.

A. () Apenas I, III e V

B. () Apenas II, IV e VI

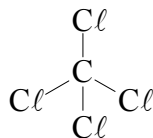
C. () Apenas III

D. () Apenas IV

E. () Apenas V

Alternativa: B

O tetracloreto de carbono é um solvente apolar, pois, apesar das ligações entre cloro e carbono serem polares, a geometria molecular tetraédrica resulta em um momento dipolar igual a zero.

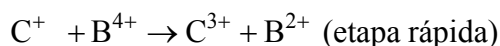
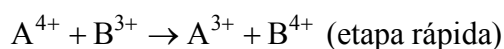
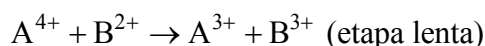


Analisando os líquidos, temos:

- I. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$: insolúvel. Os íons Cu^{2+} e NO_3^- solvatados e a água não são solúveis em solvente apolar.
- II. $\text{CS}_2(\ell)$: solúvel. O dissulfeto de carbono, com sua geometria linear, é apolar e, portanto, é solúvel em solvente apolar.
- III. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$: insolúvel. O ácido acético, parcialmente ionizado, e a água não são solúveis em solvente apolar.

- IV. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{OH}(\ell)$: solúvel. A cadeia longa de carbono e hidrogênio forma interações do tipo dispersão de London com o CCl_4 .
- V. $\text{HCl}(\text{aq})$: insolúvel. Os íons H^+ e Cl^- solvatados e a água não são solúveis em solvente apolar.
- VI. $\text{C}_6\text{H}_6(\ell)$: solúvel. O benzeno, com sua geometria plana, possui momento dipolar igual a zero (apolar) e é solúvel em solvente apolar.

8. Considere o seguinte mecanismo de reação genérica:

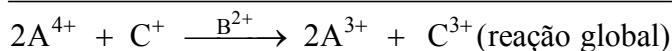
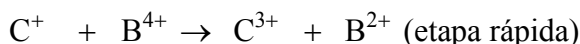
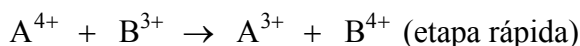
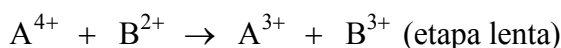


Com relação a este mecanismo, assinale a opção ERRADA.

- A. () A reação global é representada pela equação $\text{C}^+ + 2\text{A}^{4+} \rightarrow \text{C}^{3+} + 2\text{A}^{3+}$.
- B. () B^{2+} é catalisador.
- C. () B^{3+} e B^{4+} são intermediários da reação.
- D. () A lei de velocidade é descrita pela equação $v = k[\text{C}^+][\text{A}^{4+}]$.
- E. () A reação é de segunda ordem.

Alternativa: D

Reescrevendo as etapas, temos:



Podemos concluir:

- B^{3+} e B^{4+} são intermediários, porque são produzidos e posteriormente consumidos.
- A lei de velocidade é descrita por $v = k[\text{A}^{4+}][\text{B}^{2+}]$, pois A^{4+} e B^{2+} são os reagentes da etapa lenta.
- A reação é de 2ª ordem, pois a soma das ordens de A^{4+} e B^{2+} é dois.
- B^{2+} é catalisador, pois entra na primeira etapa e é devolvido integralmente ao longo do processo, não participando da reação global.

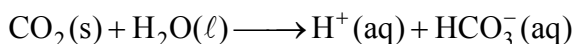
9. A 25 °C e 1 atm, uma solução de água pura contendo algumas gotas de solução alcoólica de indicador ácido-base azul de bromotimol apresenta coloração azulada. Nestas condições, certa quantidade de uma substância no estado sólido é adicionada e a solução torna-se amarelada. Assinale a opção que apresenta a substância sólida adicionada.

- A. () Iodo.
B. () Sacarose.
C. () Gelo seco.
D. () Nitrato de prata.
E. () Cloreto de sódio.

Alternativa: C

O sólido apresentado é o gelo seco, $\text{CO}_2(\text{s})$.

Em contato com a água, ocorre a reação de equação:



Com a acidificação do meio, o azul de bromotimol se torna amarelo.

10. Em cinco béqueres foram adicionados 50 mL de uma solução de referência, que consiste de uma solução aquosa saturada em cloreto de prata, contendo corpo de fundo, a 25 °C e 1 atm. A cada béquer, foram adicionados 50 mL de uma solução aquosa diluída diferente, dentre as seguintes:

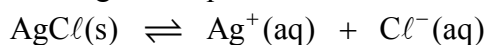
- I. Solução de cloreto de sódio a 25 °C.
II. Solução de glicose a 25 °C.
III. Solução de iodeto de sódio a 25 °C.
IV. Solução de nitrato de prata a 25 °C.
V. Solução de sacarose a 50 °C.

Considere que o corpo de fundo permanece em contato com as soluções após rápida homogeneização das misturas aquosas e que não ocorre formação de óxido de prata sólido. Nestas condições, assinale a opção que indica a(s) solução(ões), dentre as acima relacionadas, que altera(m) a constante de equilíbrio da solução de referência.

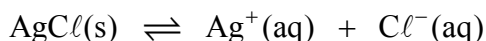
- A. () Apenas I, III e IV
B. () Apenas I e IV
C. () Apenas II e V
D. () Apenas III
E. () Apenas V

Alternativa: E

A solução de referência apresenta o seguinte equilíbrio:



As soluções aquosas indicadas por I e IV provocam o deslocamento do equilíbrio da solução de referência pelo efeito do íon comum:





No entanto, tais soluções não alteram o valor da constante de equilíbrio, o qual se altera em função da temperatura.

As soluções identificadas por II e III não provocam alteração no equilíbrio químico dado.

Por fim, a única solução que provoca variação de temperatura e, por conseguinte, altera o valor da constante de equilíbrio da solução de referência, é a solução V, de sacarose a 50 °C.

11. A 25 °C e 1 atm, uma amostra de 1,0 L de água pura foi saturada com oxigênio gasoso (O_2) e o sistema foi mantido em equilíbrio nessas condições. Admitindo-se comportamento ideal para o O_2 e sabendo-se que a constante da Lei de Henry para esse gás dissolvido em água é igual a $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, nas condições do experimento, assinale a opção CORRETA que exprime o valor calculado do volume, em L, de O_2 solubilizado nessa amostra.

A. () $1,3 \times 10^{-3}$

B. () $2,6 \times 10^{-3}$

C. () $3,9 \times 10^{-3}$

D. () $1,6 \times 10^{-2}$

E. () $3,2 \times 10^{-2}$

Alternativa: E

Pela Lei de Henry, temos:

$$S = k \cdot P_{\text{O}_2} \therefore S = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Portanto, em 1 L de água pura, temos $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de O_2 .

Por Clapeyron, temos:

$$PV = nRT \therefore 1 \cdot V = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 298 \therefore$$

$$V = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

12. Um vaso de pressão com volume interno de 250 cm^3 contém gás nitrogênio (N_2) quimicamente puro, submetido à temperatura constante de 250 °C e pressão total de 2,0 atm. Assumindo que o N_2 se comporta como gás ideal, assinale a opção CORRETA que apresenta os respectivos valores numéricos do número de moléculas e da massa específica, em kg m^{-3} , desse gás quando exposto às condições de pressão e temperatura apresentadas.

A. () $3,7 \times 10^{21}$ e 1,1

B. () $4,2 \times 10^{21}$ e 1,4

C. () $5,9 \times 10^{21}$ e 1,4

D. () $7,2 \times 10^{21}$ e 1,3

E. () $8,7 \times 10^{21}$ e 1,3

Alternativa: D

Por Clapeyron, temos:

$$PV = nRT \quad \therefore 2 \cdot 0,25 = n \cdot 0,082 \cdot 523 \quad \therefore n = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Como cada mol tem $6 \cdot 10^{23}$ moléculas, então:

$$\boxed{n^\circ \text{ de moléculas} = 7,02 \cdot 10^{21}}$$

Pela equação da densidade, temos:

$$d = \frac{n \cdot M}{V} = \frac{1,17 \cdot 10^{-2} \cdot 28}{0,25} \quad \therefore d = 1,3 \text{ g/L ou } \boxed{d = 1,3 \text{ kg/m}^3}$$

13. Um recipiente contendo gás hidrogênio (H_2) é mantido à temperatura constante de 0°C .

Assumindo que, nessa condição, o H_2 é um gás ideal e sabendo-se que a velocidade média das moléculas desse gás, nessa temperatura, é de $1,85 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$, assinale a alternativa CORRETA que apresenta o valor calculado da energia cinética média, em J, de uma única molécula de H_2 .

- A. () $3,1 \times 10^{-24}$
- B. () $5,7 \times 10^{-24}$
- C. () $3,1 \times 10^{-21}$
- D. () $5,7 \times 10^{-21}$
- E. () $2,8 \times 10^{-18}$

Alternativa: D

A energia cinética média de uma molécula é dada por:

$$E_{C,m} = \frac{1}{2} M (v_m)^2 \quad \therefore E_{C,m} = \frac{1}{2} \left(\frac{2u}{6,02 \cdot 10^{26} \text{ u/kg}} \right) \cdot (1,85 \cdot 10^3 \text{ m/s})^2$$

$$\boxed{E_{C,m} = 5,7 \cdot 10^{-21} \text{ J}}$$

14. Assinale a opção que apresenta a afirmação CORRETA sobre uma reação genérica de ordem zero em relação ao reagente X.

- A. () A velocidade inicial de X é maior que sua velocidade média.
- B. () A velocidade inicial de X varia com a concentração inicial de X.
- C. () A velocidade de consumo de X permanece constante durante a reação.
- D. () O gráfico de logaritmo natural de X versus o inverso do tempo é representado por uma reta.
- E. () O gráfico da concentração de X versus tempo é representado por uma curva exponencial decrescente.

Alternativa: C

Para reações de ordem zero, temos:

$$v = k$$

$$\text{Como } v = \frac{-d[x]}{dt} \therefore \frac{-d[x]}{dt} = k \therefore -d[x] = kdt$$

Integrando, temos:

$$\int_{[x]_0}^{[x]_t} d[x] = -k \int_0^t dt \therefore [x]_t - [x]_0 = -k(t-0) \therefore [x]_t = [x]_0 - kt$$

Justificando cada uma das alternativas, temos:

a) Falsa.

A velocidade se mantém constante; portanto, a velocidade média é igual à velocidade inicial.

b) Falsa.

A velocidade, pela Lei da Ação das Massas, independe de $[x]_0$.

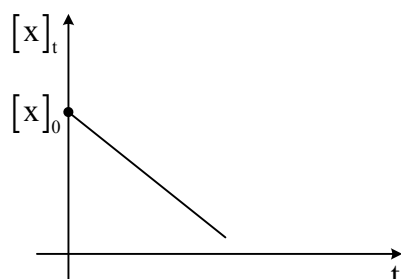
c) Verdadeira.

d) Falsa.

Se $[x]_t \times t$ é uma reta, então $\ln[x]_t \times \frac{1}{t}$ não é uma reta.

e) Falsa.

Pela equação horária da concentração de x, o gráfico de $[x]_t \times t$ é uma reta:



15. Uma solução aquosa saturada em fosfato de estrôncio $[Sr_3(PO_4)_2]$ está em equilíbrio químico à temperatura de 25 °C, e a concentração de equilíbrio do íon estrôncio, nesse sistema, é de $7,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

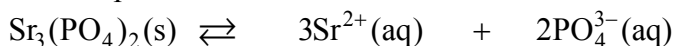
Considerando-se que ambos os reagentes (água e sal inorgânico) são quimicamente puros, assinale a alternativa CORRETA com o valor do $pK_{PS(25^\circ C)}$ do $Sr_3(PO_4)_2$.

Dado: K_{PS} = constante do produto de solubilidade.

- A. () 7,0
- B. () 13,0
- C. () 25,0
- D. () 31,0
- E. () 35,0

Alternativa: D

O equilíbrio é dado por:



Equilíbrio: $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ x

Pela proporção estequiométrica, $x = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Como $K_{\text{PS}} = [\text{Sr}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 \therefore K_{\text{PS}} = (7,5 \cdot 10^{-7})^3 \cdot (5 \cdot 10^{-7})^2 = 1,05 \cdot 10^{-31}$

Portanto, $\text{p}K_{\text{PS}} = -\log K_{\text{PS}} \therefore \boxed{\text{p}K_{\text{PS}} = 31}$

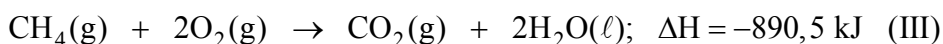
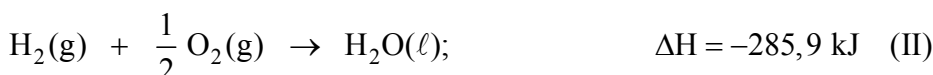
- 16.** Sabe-se que a 25 °C as entalpias de combustão (em kJ mol^{-1}) de grafita, gás hidrogênio e gás metano são, respectivamente: $-393,5$; $-285,9$ e $-890,5$. Assinale a alternativa que apresenta o valor CORRETO da entalpia da seguinte reação:



- A. () $-211,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
- B. () $-74,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- C. () $74,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- D. () $136,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- E. () $211,1 \text{ kJ mol}^{-1}$

Alternativa: B

As reações de combustão são representadas por:



Da equação (III), temos:

$$\Delta H = H_{\text{P}} - H_{\text{R}} \therefore -890,5 = (\Delta H_{\text{f},\text{CO}_2} + 2 \cdot \Delta H_{\text{f},\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta H_{\text{f},\text{CH}_4})$$

$$\therefore -890,5 = (-393,5 + 2(-285,9)) - (\Delta H_{\text{f},\text{CH}_4}) \therefore \boxed{\Delta H_{\text{f},\text{CH}_4} = -74,8 \text{ kJ/mol}}$$

- 17.** Uma lâmpada incandescente comum consiste de um bulbo de vidro preenchido com um gás e de um filamento metálico que se aquece e emite luz quando percorrido por corrente elétrica. Assinale a opção com a afirmação ERRADA a respeito de características que o filamento metálico deve apresentar para o funcionamento adequado da lâmpada.

- A. () O filamento deve ser feito com um metal de elevado ponto de fusão.
- B. () O filamento deve ser feito com um metal de elevada pressão de vapor.
- C. () O filamento deve apresentar resistência à passagem de corrente elétrica.
- D. () O filamento deve ser feito com um metal que não reaja com o gás contido no bulbo.
- E. () O filamento deve ser feito com um metal dúctil para permitir a produção de fios finos.

Alternativa: B

O metal componente do filamento não poderá ter elevada pressão de vapor, pois isso implicará em ter baixa temperatura de ebulição e fusão. Consequentemente, o filamento não suportará as altas temperaturas necessárias para a geração de luz.

18. Em um processo de eletrodeposição de níquel, empregou-se um eletrodo ativo de níquel e um eletrodo de cobre, ambos parcialmente imersos em uma solução aquosa contendo sais de níquel (cloreto e sulfato) dissolvidos, sendo este eletrólito tamponado com ácido bórico. No decorrer do processo, conduzido à temperatura de 55 °C e pressão de 1 atm, níquel metálico depositou-se sobre a superfície do eletrodo de cobre.

Considere que as seguintes afirmações sejam feitas:

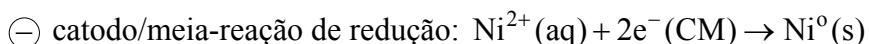
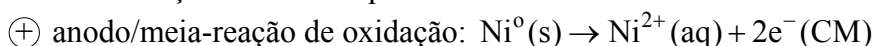
- I. Ocorre formação de gás cloro no eletrodo de cobre.
- II. A concentração de íons cobre aumenta na solução eletrolítica.
- III. Ocorre formação de hidrogênio gasoso no eletrodo de níquel.
- IV. O ácido bórico promove a precipitação de níquel na forma de produto insolúvel no meio aquoso.

Com relação ao processo de eletrodeposição acima descrito, assinale a opção CORRETA.

- A. () Todas as afirmações são verdadeiras.
- B. () Apenas a afirmação IV é verdadeira.
- C. () Apenas a afirmação III é falsa.
- D. () Apenas as afirmações II e IV são falsas.
- E. () Todas as afirmações são falsas.

Alternativa: E

As meias-reações são dadas por:



O polo ⊕ é o eletrodo de Ni, enquanto o polo ⊖ é o eletrodo de Cu.

- I. Falsa. Ocorre eletrodeposição de Ni no eletrodo de Cu.
- II. Falsa. Globalmente, não ocorre nenhuma reação, apenas a transferência de Ni para o eletrodo de Cu.
- III. Falsa. Ocorre corrosão de $\text{Ni}^0(\text{s})$.
- IV. Falsa. Se o ácido bórico depositasse o Ni na forma de composto insolúvel, não haveria eletrodeposição de Ni no eletrodo de Cu.

19. Considere duas reações químicas, mantidas à temperatura e pressão ambientes, descritas pelas equações abaixo:

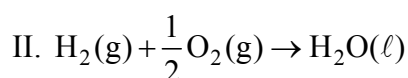
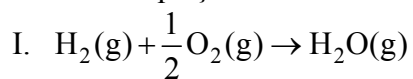


Assinale a opção que apresenta a afirmação ERRADA sobre estas reações.

- A. () As reações I e II são exotérmicas.
B. () Na reação I, o valor, em módulo, da variação de entalpia é menor que o da variação de energia interna.
C. () O valor, em módulo, da variação de energia interna da reação I é menor que o da reação II.
D. () O valor, em módulo, da variação de entalpia da reação I é menor que o da reação II.
E. () A capacidade calorífica do produto da reação I é menor que a do produto da reação II.

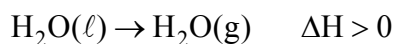
Alternativa: B

Dadas as equações:



Verificamos que se tratam de reações de combustão do gás hidrogênio e que são, portanto, exotérmicas.

Consideremos agora:



Dessa forma, a reação II libera mais energia que a reação I. Daqui, concluímos: $|\Delta H_{\text{II}}| > |\Delta H_{\text{I}}|$.

Para a reação I, temos: $\Delta E_{\text{I}} = \Delta H_{\text{I}} - \Delta n_{\text{g}} RT$, onde Δn_{g} é a variação do número de mols de substâncias gasosas. Assim, $\Delta n_{\text{g}} = -\frac{1}{2}$. Portanto, $\Delta E_{\text{I}} = \Delta H_{\text{I}} + \frac{1}{2} RT$.

Tal relação permite concluir que: $|\Delta E_{\text{I}}| < |\Delta H_{\text{I}}|$.

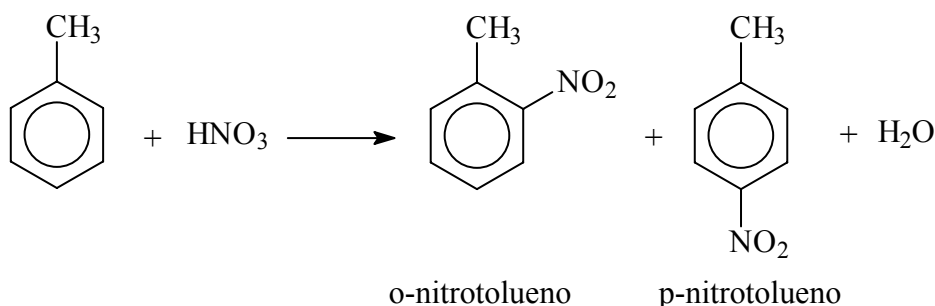
20. Considere o composto aromático do tipo $\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$, em que Y representa um grupo funcional ligado ao anel.

Assinale a opção ERRADA com relação ao(s) produto(s) preferencialmente formado(s) durante a reação de nitração deste tipo de composto nas condições experimentais apropriadas.

- A. () Se Y representar o grupo $-\text{CH}_3$, o produto formado será o m-nitrotolueno.
B. () Se Y representar o grupo $-\text{COOH}$, o produto formado será o ácido m-nitro benzóico.
C. () Se Y representar o grupo $-\text{NH}_2$, os produtos formados serão o ácido o-nitroanilina e p-nitroanilina.
D. () Se Y representar o grupo $-\text{NO}_2$, o produto formado será o 1,3-dinitrobenzeno.
E. () Se Y representar o grupo $-\text{OH}$, os produtos formados serão o-nitrofenol e p-nitrofenol.

Alternativa: A

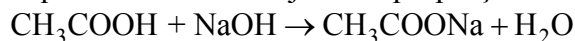
O grupo $-\text{CH}_3$ é orto-para dirigente. Dessa forma, os produtos preferencialmente formados na nitração do tolueno serão o-nitrotolueno e p-nitrotolueno, conforme reação a seguir.



- 21.** Determine o valor aproximado do pH no ponto de equivalência, quando se titula 25,0 mL de ácido acético $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com hidróxido de sódio $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. Sabe-se que $\log 2 = 0,3$ e $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

Resolução:

Primeiramente, fazemos com que ácido e base reajam em proporção estequiométrica:



Na titulação de um monoácido com uma monobase, temos:

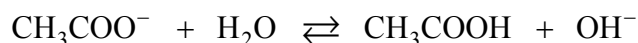
$$M_A V_A = M_B V_B \quad \therefore \quad 0,1 \cdot 25 = 0,1 \cdot V_B \quad \therefore \quad V_B = 25 \text{ mL}$$

$$\text{Portanto: } n_A = n_B = n_{\text{sal}} = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Logo, a molaridade do sal no final da titulação é:

$$[\text{sal}] = \frac{n_{\text{sal}}}{V_{(\text{L})}} \quad \therefore \quad [\text{sal}] = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} \quad \therefore \quad [\text{sal}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Com a hidrólise, temos:



$$\text{Equilíbrio:} \quad \begin{array}{ccccc} & 5 \cdot 10^{-2} & & x & x \end{array}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \therefore \quad \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{x \cdot x}{5 \cdot 10^{-2}} \quad \therefore \quad x = [\text{OH}^-] = 5,27 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

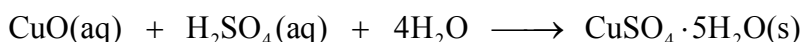
$$\text{Como } \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad \therefore \quad \text{pOH} = -\log 5,27 \cdot 10^{-6} \quad \therefore \quad \text{pOH} \approx 6 - \log 5 \quad \therefore \quad \text{pOH} \approx 5,3$$

$$\text{Mas } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \therefore \quad \boxed{\text{pH} \approx 8,7}$$

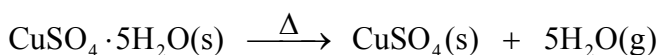
- 22.** Proponha um método de obtenção de sulfato de cobre anidro a partir de uma reação de neutralização. Expresse as etapas para a sua obtenção por meio de equações químicas, indicando as condições necessárias para que cada etapa seja realizada.

Resolução:

Para se obter sulfato de cobre anidro (CuSO_4) a partir de uma reação de neutralização, adiciona-se inicialmente óxido de cobre a uma solução aquosa de ácido sulfúrico, obtendo-se sulfato de cobre pentahidratado, conforme a equação abaixo.



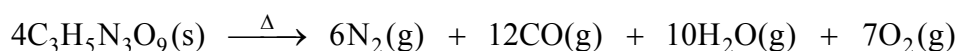
O $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ é um cristal azul que aquecido a 250°C perde H_2O , transformando-se em um sal anidro.



-
- 23.** A nitroglicerina, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3(\ell)$, é um óleo denso que detona se aquecido a 218°C ou quando é submetido a um choque mecânico. Escreva a equação que representa a reação química do processo, sabendo que a reação de decomposição é completa, e explique porque a molécula é explosiva.

Resolução:

A decomposição da nitroglicerina é dada pela equação:



A molécula é explosiva devido a:

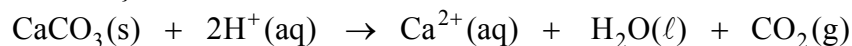
- formação de grande volume de gases.
- grande velocidade de reação de decomposição, garantida pela formação de moléculas mais estáveis.

-
- 24.** Foram realizadas duas experiências com dois ovos de galinha. Inicialmente, ambos foram imersos em vinagre até a dissolução total da casca, que pode ser considerada constituída prioritariamente por carbonato de cálcio. Os ovos envoltos apenas em suas membranas foram cuidadosamente retirados do vinagre e deixados secar por um breve período. A seguir, um ovo foi imerso em água pura e, o outro, numa solução saturada de sacarose, sendo ambos assim mantidos até se observar variação volumétrica de cada ovo.

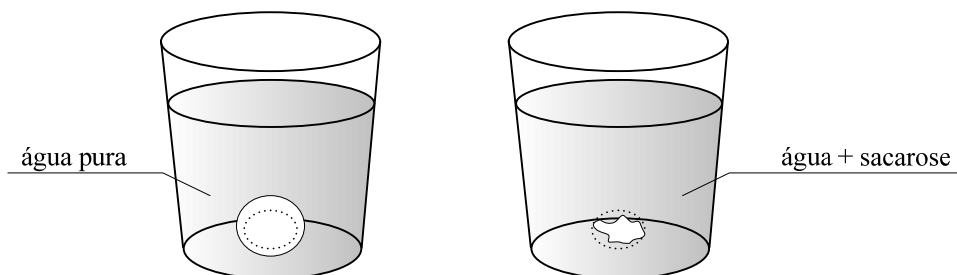
- Escreva a equação química balanceada que descreve a reação de dissolução da casca de ovo.
- O volume dos ovos imersos nos líquidos deve aumentar ou diminuir? Explique sucintamente por que estas variações volumétricas ocorrem.

Resolução:

a) Pelo texto, temos a reação:



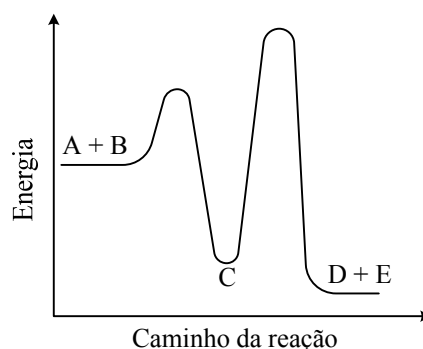
b)



O ovo sem casca mergulhado em água pura incha, devido ao fenômeno da osmose. O ovo é o meio hipertônico e a água é o meio hipotônico. A membrana que envolve o ovo é semipermeável. O solvente passa do meio hipotônico para o meio hipertônico através da membrana semipermeável.

O ovo sem casca mergulhado em solução aquosa de sacarose murcha, pois nesse caso a solução é o meio hipertônico, enquanto o ovo é o meio hipotônico.

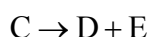
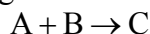
25. Considere a curva de variação da energia potencial das espécies A, B, C, D e E, envolvidas em uma reação química genérica, em função do caminho da reação, apresentada na figura ao lado. Suponha que a reação tenha sido acompanhada experimentalmente, medindo-se as concentrações de A, B e C em função do tempo.



- Proponha um mecanismo de reação para o processo descrito na figura, indicando a reação global.
- Indique a etapa lenta do processo e escreva a lei de velocidade da reação.
- Baseado na sua resposta ao item b) e conhecendo as concentrações de A, B e C em função do tempo, explique como determinar a constante de velocidade desta reação.

Resolução:

a) Dado o caminho da reação, propõe-se o seguinte mecanismo:



cuja reação global é: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D} + \text{E}$

b) A etapa lenta do processo é evidenciada no gráfico por apresentar a maior energia de ativação. Assim, a etapa lenta é: $\text{C} \rightarrow \text{D} + \text{E}$.

Logo, a lei de velocidade da reação é determinada pela etapa lenta. Portanto, $v = k[\text{C}]$.

- c) Dado que a concentração de C é conhecida ao longo do tempo e que a reação é de primeira ordem, é possível conhecer o tempo de meia-vida da reação.

Assim, temos:

$$v = -\frac{d[C]}{dt} = k[C] \quad \therefore \quad \ln \frac{[C]_0}{[C]_{t_{1/2}}} = k \cdot t_{1/2}$$

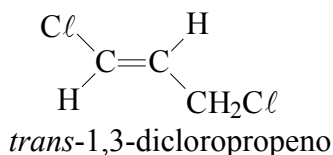
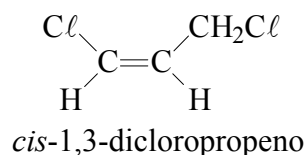
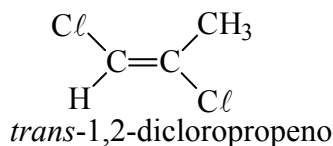
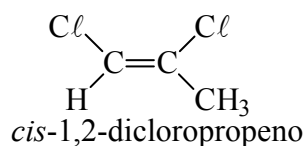
$$\text{Portanto, } k \cdot t_{1/2} = \ln 2 \quad \therefore \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

No desenvolvimento, $[C]_0$ representa o valor máximo atingido pela concentração de C, proveniente da etapa rápida da reação. A partir daí, observa-se o tempo decorrido até que esse valor seja a metade do valor máximo (tempo de meia-vida). Conhecendo esse dado, determina-se o valor da constante de velocidade.

- 26.** Dada a fórmula molecular $C_3H_4Cl_2$, apresente as fórmulas estruturais dos compostos de cadeia aberta que apresentam isomeria geométrica e dê seus respectivos nomes.

Resolução:

As fórmulas estruturais pedidas são:



- 27.** Considere que certa solução aquosa preparada recentemente contém nitratos dos seguintes cátions: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} e Ag^+ .

Descreva um procedimento experimental para separar esses íons, supondo que você dispõe de placas polidas dos seguintes metais puros: zinco, cobre, ferro, prata, chumbo e ouro e os instrumentos de vidro adequados. Descreva cada etapa experimental e apresente todas as equações químicas balanceadas.

Dados:

$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$$

$$E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$$

$$E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13V$$

$$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$$

$$E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0,80V$$

$$E^\circ_{Au^{3+}/Au} = 1,40V$$

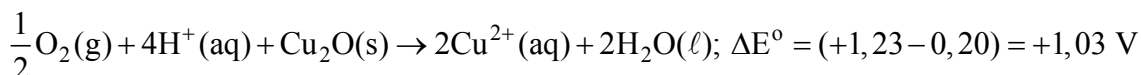
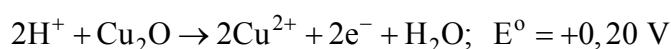
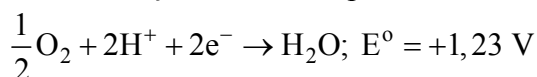
29. Uma chapa metálica de cobre recoberta com uma camada passiva de óxido de cobre (I) é imersa em um recipiente de vidro contendo água destilada acidificada ($\text{pH} = 4$) e gás oxigênio (O_2) dissolvido, sendo a temperatura e a pressão deste sistema iguais a 25°C e 1 atm , respectivamente. Admitindo-se que a concentração inicial de equilíbrio dos íons de cobre (II) na solução aquosa é de $10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$ e, considerando que, nessas condições, a camada de óxido que envolve o metal pode ser dissolvida:

- Escreva a equação química balanceada da reação que representa o processo de corrosão do $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ no referido meio líquido com o $\text{O}_2(\text{g})$ dissolvido.
- Determine o valor numérico da pressão de oxigênio, expresso em atm, a partir do qual o $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ apresenta tendência termodinâmica de sofrer corrosão espontânea no meio descrito acima.

Dados: $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}} = 0,20\text{V}$; $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{V}$

Resolução:

a) As semirreações são dadas por:



b) Para a reação ser termodinamicamente espontânea, deve-se ter $\Delta E > 0$. Portanto:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{(\text{P}_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{H}^+]^4} \quad \therefore 1,03 - \frac{0,059}{2} \log \frac{(10^{-6})^2}{(\text{P}_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}} \cdot (10^{-4})^4} > 0$$

$$\therefore -\frac{0,059}{2} \log \frac{10^4}{(\text{P}_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}} > -1,03 \quad \therefore 4 - \frac{1}{2} \log \text{P}_{\text{O}_2} < \frac{1,03 \cdot 2}{0,059}$$

$$\log \text{P}_{\text{O}_2} > -61,83 \quad \therefore \text{P}_{\text{O}_2} > 10^{-61,83} \text{ atm}$$

Logo, para uma pressão parcial de O_2 acima de $10^{-61,83}\text{ atm}$, a reação é termodinamicamente espontânea.

30. Cobre metálico exposto à atmosfera ambiente úmida sofre corrosão, com formação de cuprita (Cu_2O) sobre a sua superfície. Este fato é comprovado em laboratório com a aplicação de corrente elétrica, proveniente de um gerador de corrente contínua, em um eletrodo de cobre (isento de óxido) imerso numa solução aquosa neutra de cloreto de potássio ($\text{pH} = 7$) contendo oxigênio gasoso (O_2) dissolvido. Considere que esse procedimento é realizado nas seguintes condições:

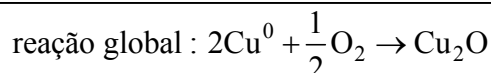
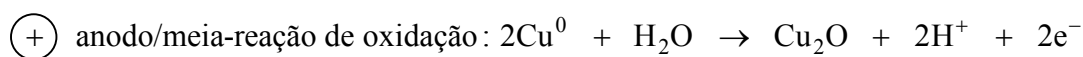
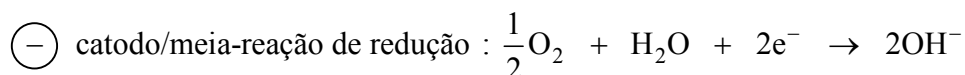
- I. Eletrodos metálicos empregados: catodo de platina e anodo de cobre.
- II. Área imersa do anodo: $350,0 \text{ cm}^2$.
- III. Densidade de corrente aplicada: $10,0 \mu\text{A cm}^{-2}$.
- IV. Tempo de eletrólise: 50 s.

Baseado no procedimento experimental acima descrito:

- a) Escreva as equações químicas balanceadas que representam as reações envolvidas na formação da cuprita sobre cobre metálico.
- b) Calcule o valor numérico da massa de cuprita, expressa em g, formada sobre a superfície do anodo.
- c) Sabendo que a massa específica média da cuprita é igual a $6,0 \text{ g cm}^{-3}$, calcule o valor numérico da espessura média, expressa em μm , desse óxido formado durante a eletrólise.

Resolução:

- a) As semirreações são dadas por:
No eletrodo de Pt:



- b) Pela estequiometria, temos:

$$1 \text{ mol Cu}_2\text{O} (143,1 \text{ g}) : 2 \cdot 96500 \text{ C}$$

$$m_{\text{Cu}_2\text{O}} : 10 \cdot 10^{-6} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \cdot 350 \text{ cm}^2 \cdot 50 \text{ s}$$

$$\boxed{m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ g}}$$

- c) Como $d = \frac{m}{V} \therefore 6 = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{V} \therefore V = 21,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$

$$\text{Como } V = S \cdot e \therefore 21,6 \cdot 10^{-6} = 350 \cdot e \therefore e = 6,18 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 6,18 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\therefore \boxed{e = 6,18 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}}$$

Comentários

Parabéns à banca examinadora do ITA pela ótima prova de Química. Os pequenos equívocos, como o erro de grafia da fórmula do composto metoxibenzeno na questão 28, não tiraram o brilho da prova. Notamos a ausência de questões de Atomística e Tabela Periódica e a presença de um número alto de questões de Eletroquímica.

Certamente essa prova ajudará a selecionar os melhores candidatos.