

## CONSTANTES

|                           |                                                                                                                                                                                                        |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Constante de Avogadro     | $= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$                                                                                                                                                               |
| Constante de Faraday (F)  | $= 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$                                                                                                                                                                |
| Volume molar de gás ideal | $= 22,4 \text{ L (CNTP)}$                                                                                                                                                                              |
| Carga elementar           | $= 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$                                                                                                                                                                    |
| Constante dos gases (R)   | $= 8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} =$<br>$= 62,4 \text{ mmHg L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |

## DEFINIÇÕES

**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, concentração 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) ou (c) = sólido cristalino; (l) ou (ℓ) = líquido; (g) = gás; (aq) = aquoso; (graf) = grafite;

(CM) = circuito metálico; (conc) = concentrado; (ua) = unidades arbitrárias;

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

## MASSAS MOLARES

| Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> ) | Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> ) |
|------------------|----------------|------------------------------------|------------------|----------------|------------------------------------|
| H                | 1              | 1,01                               | K                | 19             | 39,10                              |
| He               | 2              | 4,00                               | Ca               | 20             | 40,08                              |
| Li               | 3              | 6,94                               | Cr               | 24             | 52,00                              |
| Be               | 4              | 9,01                               | Mn               | 25             | 54,94                              |
| 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                              | Br               | 35             | 79,91                              |
| F                | 9              | 19,00                              | Kr               | 36             | 83,80                              |
| Na               | 11             | 22,99                              | Ag               | 47             | 107,87                             |
| Si               | 14             | 28,09                              | Sn               | 50             | 118,71                             |
| P                | 15             | 30,97                              | I                | 53             | 126,90                             |
| S                | 16             | 32,06                              | Hg               | 80             | 200,59                             |
| Cl               | 17             | 35,45                              | Pb               | 82             | 207,21                             |

1. Considere uma amostra nas condições ambientes que contém uma mistura racêmica constituída das substâncias dextrógira e levógira do tartarato duplo de sódio e amônio.

Assinale a opção que contém o método mais adequado para a separação destas substâncias.

A. ( ) Catação.

B. ( ) Filtração.

C. ( ) Destilação.

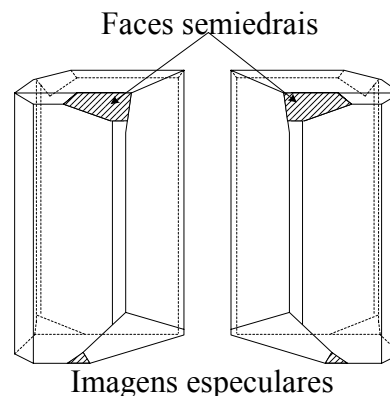
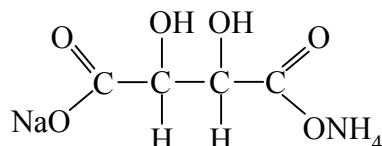
D. ( ) Centrifugação.

E. ( ) Levigação.

**Alternativa: A**

Em 1848, Louis Pasteur, nos seus estudos sobre fermentações, observou que os sais de ácido tartárico cristalizavam de maneiras distintas e, usando uma pinça (**catação**), separou os cristais geometricamente inversos.

Cristais de tartarato duplo de sódio e amônio:



**2.** Considere os seguintes óxidos (I, II, III, IV e V):

- I. CaO
- II. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- III. Na<sub>2</sub>O
- IV. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- V. SO<sub>3</sub>

Assinale a opção que apresenta os óxidos que, quando dissolvidos em água pura, tornam o meio ácido.

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

**Alternativa: D**

Reagindo os óxidos com água, obtemos as seguintes equações:

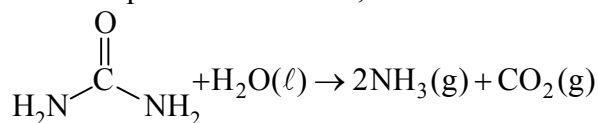
- I.  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$  (base)
- II.  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$  (ácido)
- III.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$  (base)
- IV.  $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$  (ácido)
- V.  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido)

**3.** Assinale a opção que apresenta a equação química que representa uma reação envolvendo a uréia [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] que NÃO ocorre sob aquecimento a 90 °C e pressão de 1 atm.

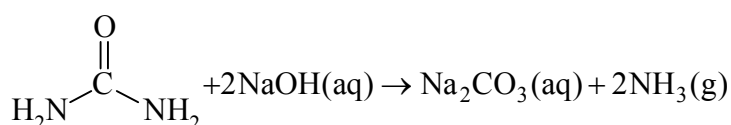
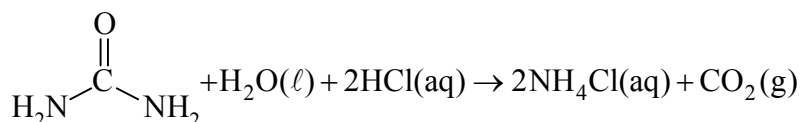
- A. ( )  $\text{CO(NH}_2)_2(\text{s}) + 2\text{HNO}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell)$
- B. ( )  $\text{CO(NH}_2)_2(\text{s}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$
- C. ( )  $\text{CO(NH}_2)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- D. ( )  $\text{CO(NH}_2)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- E. ( )  $\text{CO(NH}_2)_2(\text{s}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + 2\text{NH}_3(\text{g})$

## Alternativa: B

A uréia sofre hidrólise mesmo à temperatura ambiente, conforme ilustra a alternativa C.



A reação de hidrólise da uréia pode ser acelerada pelo aquecimento, pela adição de ácido ou base, conforme ilustram as alternativas D e E.



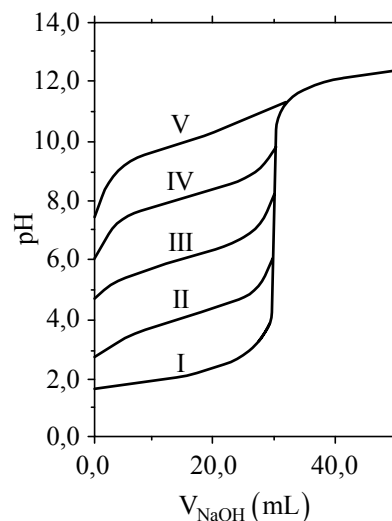
A reação do ácido nitroso com uréia ocorre de maneira explosiva.

A única reação que não ocorre é a da alternativa B. A uréia, com ponto de fusão 132,7 °C, não sofre decomposição a 90 °C na ausência de água.

4. São fornecidas as seguintes informações a respeito de titulação ácido-base:

- A figura mostra as curvas de titulação de 30,0 mL de diferentes ácidos (I, II, III, IV e V), todos a 0,10 mol L<sup>-1</sup>, com uma solução aquosa 0,10 mol L<sup>-1</sup> em NaOH.
- O indicador fenolftaleína apresenta o intervalo de mudança de cor entre pH 8,0 a 10,0, e o indicador vermelho de metila, entre pH 4,0 a 6,0.

Considerando estas informações, é CORRETO afirmar que



- ( ) o indicador vermelho de metila é mais adequado que a fenolftaleína para ser utilizado na titulação do ácido IV.
- ( ) o indicador vermelho de metila é mais adequado que a fenolftaleína para ser utilizado na titulação do ácido V.
- ( ) o ácido III é mais forte que o ácido II.
- ( ) os dois indicadores (fenolftaleína e vermelho de metila) são adequados para a titulação do ácido I.
- ( ) os dois indicadores (fenolftaleína e vermelho de metila) são adequados para a titulação do ácido III.

## Alternativa: D

A análise dos valores iniciais de pH nas soluções ácidas permite concluir que a ordem crescente de acidez é dada por:

$$\text{V} < \text{IV} < \text{III} < \text{II} < \text{I}$$



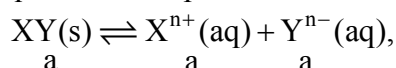
- I. Adicionando-se  $1 \times 10^{-3}$  mol do ânion W proveniente de um sal solúvel a 100 mL de uma solução aquosa saturada em XY sem corpo de fundo, observa-se a formação de um sólido.
- II. Adicionando-se  $1 \times 10^{-3}$  mol do ânion Y proveniente de um sal solúvel a 100 mL de uma solução aquosa saturada em XW sem corpo de fundo, não se observa a formação de sólido.
- III. Adicionando-se  $1 \times 10^{-3}$  mol de XZ sólido a 100 mL de uma solução aquosa contendo  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de um ânion Z proveniente de um sal solúvel, observa-se um aumento da quantidade de sólido.
- IV. Adicionando-se uma solução aquosa saturada em XZ sem corpo de fundo a uma solução aquosa saturada em XZ sem corpo de fundo, observa-se a formação de um sólido.

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

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

## Alternativa: A

Para todas as substâncias relacionadas, podemos afirmar que a solubilidade é dada pela raiz quadrada dos produtos de solubilidade. Exemplificando com a substância XY :



sendo “a” a solubilidade da substância XY.

$$K_{ps} = [X^{n+}] \cdot [Y^{n-}] \therefore K_{ps} = a \cdot a \therefore a = \sqrt{K_{ps}}$$

Chamando de “b” a solubilidade de XZ e “c” a solubilidade de XW temos:

$$a = \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$b = \sqrt{10^{-12}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

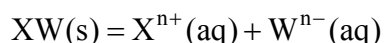
$$c = \sqrt{10^{-16}} = 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Afirmação I: *Verdadeira*

A adição de  $10^{-3}$  mol de  $W^{n-}$  a 100 mL de solução produzirá  $[W^{n-}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

Uma vez que a solução saturada de XY possui  $[X^{n+}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ , seria ultrapassado o valor de

$K_{ps}$  para a substância XW :



$$K_{ps} = [X^{n+}] \cdot [W^{n-}]$$

$$10^{-16} < 10^{-4} \cdot 10^{-2}$$

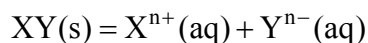
Assim, haverá precipitação de XW(s).

Afirmação II: *Verdadeira*

De modo análogo ao exposto na justificativa anterior:

Adição de  $10^{-3}$  mol de  $Y^{n-}$  a 100 mL de solução resulta:  $[Y^{n-}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

Na solução saturada de XW, temos  $[X^{n+}] = 10^{-8} \text{ mol/L}$ . Então, o valor de  $K_{ps}$  para a substância XY não será alcançado.



$$K_{ps} = [X^{n+}] \cdot [Y^{n-}]$$

$$10^{-8} > 10^{-8} \cdot 10^{-2}$$

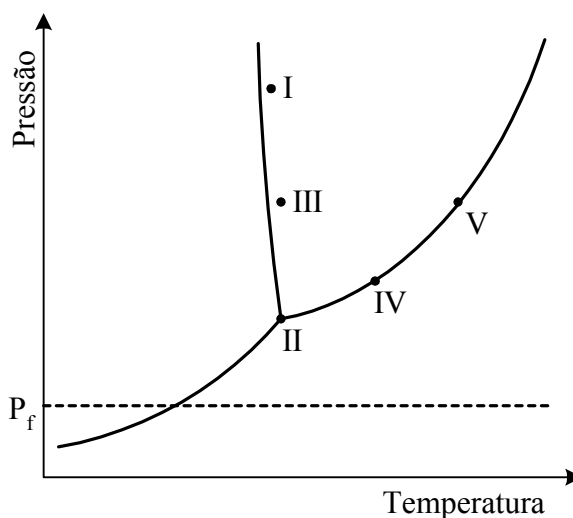
Afirmção III: *Falsa*

O acréscimo de XZ sólido, substância de baixa solubilidade ( $10^{-6}$  mol/L), provocaria uma imperceptível diminuição da quantidade do sólido, apesar da existência de um íon comum ( $Z^{n-}$ ).

Afirmção IV: *Falsa*

A mistura de soluções saturadas sem corpo de fundo de solutos diferentes, que não reagem entre si, provoca a diluição dos mesmos; para um mesmo soluto não haverá precipitação tampouco.

- 7.** O diagrama de fases da água está representado na figura. Os pontos indicados (I, II, III, IV e V) referem-se a sistemas contendo uma mesma massa de água líquida pura em equilíbrio com a(s) eventual(ais) fase(s) termodinamicamente estável(eis) em cada situação. Considere, quando for o caso, que os volumes iniciais da fase vapor são iguais. A seguir, mantendo-se as temperaturas de cada sistema constantes, a pressão é reduzida até  $P_f$ . Com base nestas informações, assinale a opção que apresenta a relação ERRADA entre os números de mol de vapor de água ( $n$ ) presentes nos sistemas, quando a pressão é igual a  $P_f$ .



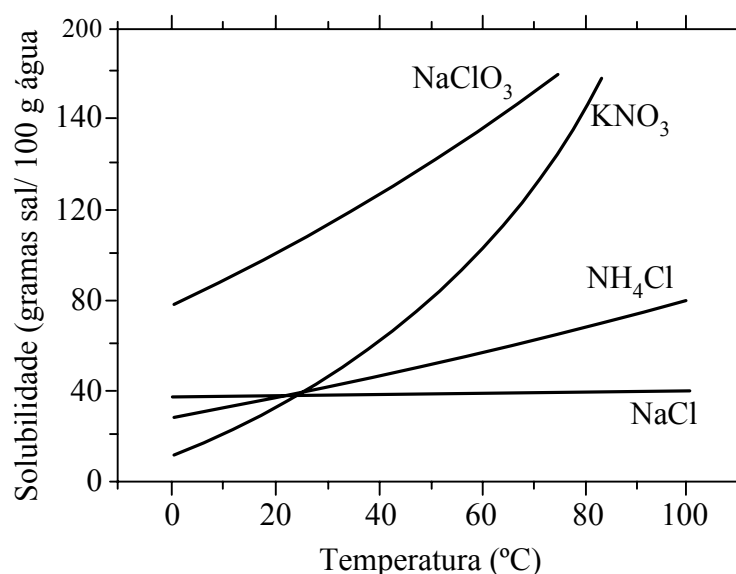
- A. ( )  $n_I < n_{III}$   
C. ( )  $n_{III} < n_{II}$   
E. ( )  $n_{IV} < n_V$

- B. ( )  $n_I < n_{IV}$   
D. ( )  $n_{III} < n_V$

**Alternativa: A**

I e III, sendo sistemas no estado líquido, apresentam o mesmo número de mols de  $H_2O$ . Como todos sofrem uma expansão isotérmica até  $P_f$ , onde aparece apenas a fase vapor, o número de mols de I ( $n_I$ ) é igual ao número de mols de III ( $n_{III}$ ).

8. Considere um calorímetro adiabático e isotérmico, em que a temperatura é mantida rigorosamente constante e igual a 40 °C. No interior deste calorímetro é posicionado um frasco de reação cujas paredes permitem a completa e imediata troca de calor. O frasco de reação contém 100 g de água pura a 40 °C. Realizam-se cinco experimentos, adicionando uma massa  $m_1$  de um sal X ao frasco de reação. Após o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico, adiciona-se ao mesmo frasco uma massa  $m_2$  de um sal Y e mede-se a variação de entalpia de dissolução ( $\Delta H$ ). Utilizando estas informações e as curvas de solubilidade apresentadas na figura, excluindo quaisquer condições de metaestabilidade, assinale a opção que apresenta a correlação CORRETA entre as condições em que cada experimento foi realizado e o respectivo  $\Delta H$ .



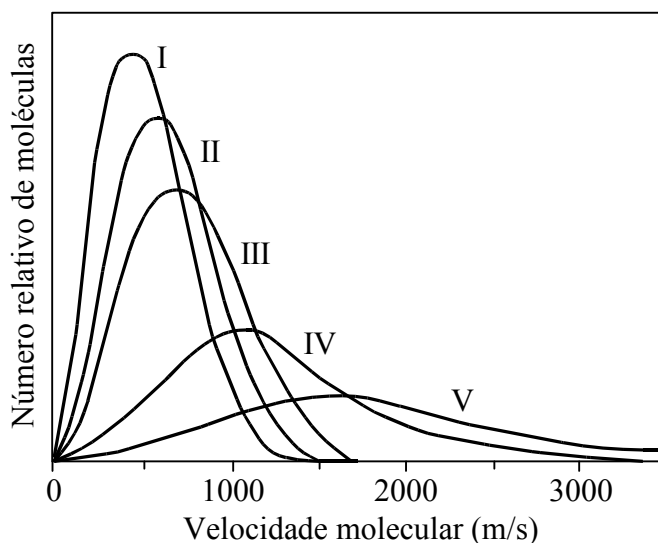
- A. ( ) Experimento 1: X = KNO<sub>3</sub> ;  $m_1 = 60$  g; Y = KNO<sub>3</sub> ;  $m_2 = 60$  g;  $\Delta H > 0$   
 B. ( ) Experimento 2: X = NaClO<sub>3</sub> ;  $m_1 = 40$  g; Y = NaClO<sub>3</sub> ;  $m_2 = 40$  g;  $\Delta H > 0$   
 C. ( ) Experimento 3: X = NaCl ;  $m_1 = 10$  g; Y = NaCl ;  $m_2 = 10$  g;  $\Delta H < 0$   
 D. ( ) Experimento 4: X = KNO<sub>3</sub> ;  $m_1 = 60$  g; Y = NaClO<sub>3</sub> ;  $m_2 = 60$  g;  $\Delta H = 0$   
 E. ( ) Experimento 5: X = KNO<sub>3</sub> ;  $m_1 = 60$  g; Y = NH<sub>4</sub>Cl ;  $m_2 = 60$  g;  $\Delta H < 0$

## Alternativa: B

Analisando cada caso, temos:

- A) Como a adição de  $m_1$  saturou a solução, a adição da massa  $m_2$  do mesmo composto não resultou em dissolução do sal, logo  $\Delta H = 0$ .  
 B) Como a adição de  $m_1$  não saturou a solução, a adição da massa  $m_2$  do mesmo composto resultou em dissolução do sal. Como a curva de solubilidade é crescente,  $\Delta H > 0$ .  
 C) Como a adição de  $m_1$  não saturou a solução, a adição da massa  $m_2$  do mesmo composto resultou em dissolução do sal. Como a curva de solubilidade é levemente crescente,  $\Delta H > 0$ .  
 D) A adição de  $m_1$  saturou a solução com relação ao KNO<sub>3</sub>, mas não saturou com relação ao NaClO<sub>3</sub>. Portanto, ocorre dissolução deste composto, que apresenta curva de solubilidade crescente, logo  $\Delta H > 0$ .  
 E) A adição de  $m_1$  saturou a solução com relação ao KNO<sub>3</sub>, mas não saturou com relação ao NH<sub>4</sub>Cl. Portanto, ocorre dissolução deste composto, que apresenta curva de solubilidade crescente, logo  $\Delta H > 0$ .

9. A figura mostra cinco curvas de distribuição de velocidade molecular para diferentes gases (I, II, III, IV e V) a uma dada temperatura. Assinale a opção que relaciona CORRETAMENTE a curva de distribuição de velocidade molecular a cada um dos gases.



- A. ( ) I = H<sub>2</sub> , II = He, III = O<sub>2</sub> , IV = N<sub>2</sub> e V = H<sub>2</sub>O.  
B. ( ) I = O<sub>2</sub> , II = N<sub>2</sub>, III = H<sub>2</sub>O, IV = He e V = H<sub>2</sub>.  
C. ( ) I = He , II = H<sub>2</sub>, III = N<sub>2</sub> , IV = O<sub>2</sub> e V = H<sub>2</sub>O.  
D. ( ) I = N<sub>2</sub> , II = O<sub>2</sub>, III = H<sub>2</sub> , IV = H<sub>2</sub>O e V = He.  
E. ( ) I = H<sub>2</sub>O , II = N<sub>2</sub>, III = O<sub>2</sub> , IV = H<sub>2</sub> e V = He.

---

**Alternativa: B**

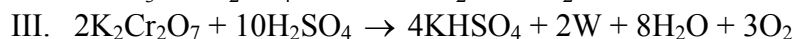
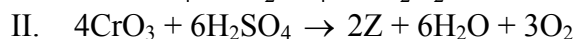
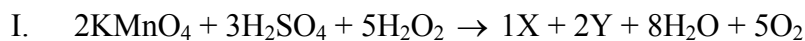
A energia cinética média das moléculas é diretamente proporcional à temperatura absoluta, de acordo com a equação:

$$E_c = k \cdot T \Rightarrow \frac{1}{2} M \cdot v_m^2 = k \cdot T \Rightarrow v_m = \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot T}{M}}. \text{ Como } T \text{ é constante, quanto maior a massa molar}$$

das moléculas, menor será a sua velocidade média.

Como  $M_{O_2} > M_{N_2} > M_{H_2O} > M_{He} > M_{H_2}$ , então:  $v_{m,O_2} < v_{m,N_2} < v_{m,H_2O} < v_{m,He} < v_{m,H_2}$

- 
10. Considere as respectivas reações químicas representadas pelas seguintes equações químicas:



Em relação às equações químicas I, II e III é CORRETO afirmar que

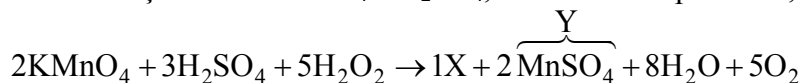
- A. ( ) o produto X é KHSO<sub>4</sub>.  
B. ( ) o produto Y é Mn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.  
C. ( ) o produto Z é CrSO<sub>4</sub>.  
D. ( ) o peróxido de hidrogênio atua como agente oxidante.  
E. ( ) os produtos Z e W representam o mesmo composto químico.



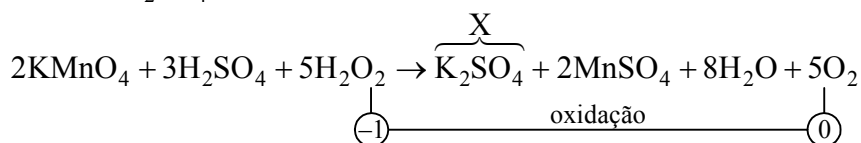
## Alternativa: E

Completando cada uma das equações, temos:

I. Uma reação entre  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dentre outros produtos, gera  $\text{MnSO}_4$ . De fato:

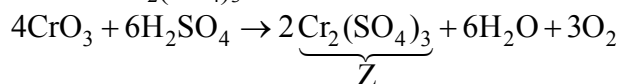


Fazendo o balanço para os átomos que faltam nos produtos, obtém-se para X o composto de fórmula  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Portanto:



Logo,  $\text{H}_2\text{O}_2$  é agente redutor.

II. Fazendo o balanço para os átomos que faltam nos produtos, obtém-se para Z o composto de fórmula  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Portanto:

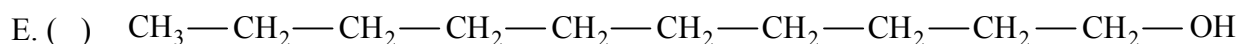
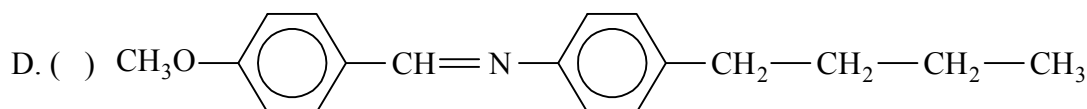
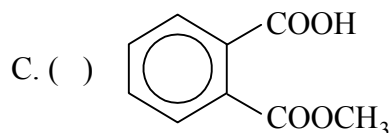
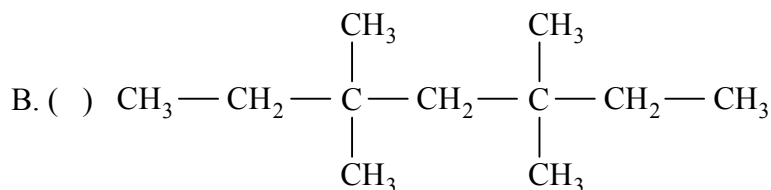
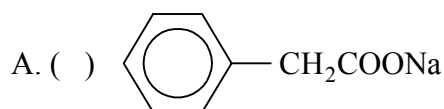


III. Fazendo o balanço para os átomos que faltam nos produtos, obtém-se para W o composto de fórmula  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Portanto:



Logo, Z e W representam o mesmo composto químico.

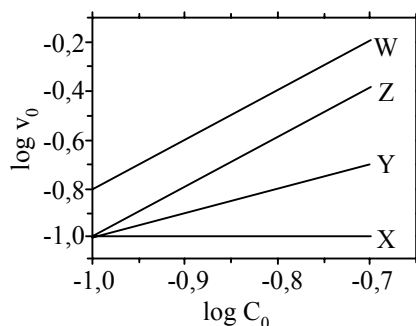
**11.** Assinale a opção que apresenta a substância que pode exibir comportamento de cristal líquido, nas condições ambientes.



**Alternativa: D**

Compostos que podem formar cristais líquidos tendem a ter moléculas compridas, razoavelmente rígidas e com dipolos permanentes. Portanto, a única substância que satisfaz as condições de formação de um cristal líquido é a da alternativa D. O sistema conjugado da função enamina entre os dois anéis aromáticos confere a rigidez necessária e o grupo metoxila, a polaridade.

- 12.** Considere quatro séries de experimentos em que quatro espécies químicas (X, Y, Z e W) reagem entre si, à pressão e temperatura constantes. Em cada série, fixam-se as concentrações de três espécies e varia-se a concentração ( $C_0$ ) da quarta. Para cada série, determina-se a velocidade inicial da reação ( $v_0$ ) em cada experimento. Os resultados de cada série são apresentados na figura, indicados pelas curvas X, Y, Z e W, respectivamente. Com base nas informações fornecidas, assinale a opção que apresenta o valor CORRETO da ordem global da reação química.



- A. ( ) 3  
C. ( ) 5  
E. ( ) 7

- B. ( ) 4  
D. ( ) 6

**Alternativa: C**

Pela Lei da Ação das Massas, temos:  $v_0 = k \cdot (C_{0,X})^\alpha \cdot (C_{0,Y})^\beta \cdot (C_{0,Z})^\gamma \cdot (C_{0,W})^\delta$

Aplicando log aos dois membros, obtém-se:

$$\log v_0 = \log k + \alpha \cdot \log C_{0,X} + \beta \cdot \log C_{0,Y} + \gamma \cdot \log C_{0,Z} + \delta \cdot \log C_{0,W}$$

Variando apenas  $C_{0,X}$ , temos:

$$\log v_0 = k_X + \alpha \cdot \log C_{0,X} \therefore \Delta \log v_0 = \alpha \cdot \Delta \log C_{0,X} \therefore 0 = \alpha \cdot 0,3 \therefore \alpha = 0$$

Variando apenas  $C_{0,Y}$ , temos:

$$\log v_0 = k_Y + \beta \cdot \log C_{0,Y} \therefore \Delta \log v_0 = \beta \cdot \Delta \log C_{0,Y} \therefore 0,3 = \beta \cdot 0,3 \therefore \beta = 1$$

Variando apenas  $C_{0,Z}$ , temos:

$$\log v_0 = k_Z + \gamma \cdot \log C_{0,Z} \therefore \Delta \log v_0 = \gamma \cdot \Delta \log C_{0,Z} \therefore 0,6 = \gamma \cdot 0,3 \therefore \gamma = 2$$

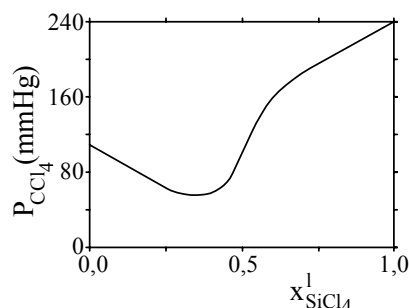
Variando apenas  $C_{0,W}$ , temos:

$$\log v_0 = k_W + \delta \cdot \log C_{0,W} \therefore \Delta \log v_0 = \delta \cdot \Delta \log C_{0,W} \therefore 0,6 = \delta \cdot 0,3 \therefore \delta = 2$$

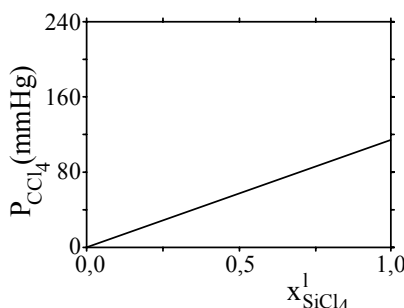
Como a ordem global é a soma das ordens de cada reagente, temos:  $O.G. = \alpha + \beta + \gamma + \delta = 5$

- 13.** Considere soluções de  $\text{SiCl}_4/\text{CCl}_4$  de frações molares variáveis, todas a  $25^\circ\text{C}$ . Sabendo que a pressão de vapor do  $\text{CCl}_4$  a  $25^\circ\text{C}$  é igual a  $114,9\text{ mmHg}$ , assinale a opção que mostra o gráfico que melhor representa a pressão de vapor de  $\text{CCl}_4$  ( $P_{\text{CCl}_4}$ ) em função da fração molar de  $\text{SiCl}_4$  no líquido ( $x_{\text{SiCl}_4}^l$ ).

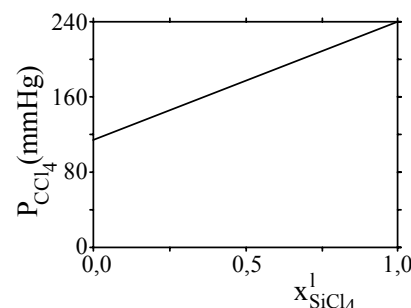
A. ( )



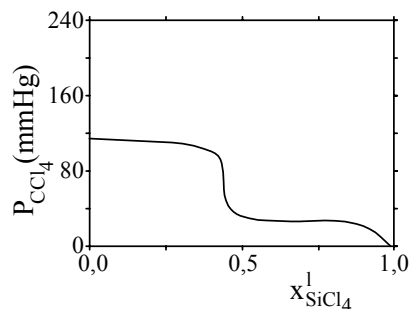
B. ( )



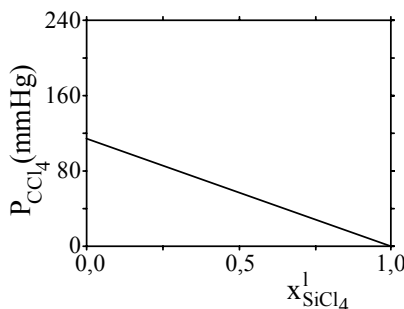
C. ( )



D. ( )



E. ( )



### Alternativa: E

Na solução  $\text{SiCl}_4/\text{CCl}_4$ , a uma dada temperatura, a pressão de vapor do  $\text{CCl}_4$  é dada por:

$P_{\text{CCl}_4} = P_{0,\text{CCl}_4} \cdot x_{\text{CCl}_4}$ , em que  $P_{0,\text{CCl}_4}$  é a pressão de vapor do  $\text{CCl}_4$  puro e  $x_{\text{CCl}_4}$  sua fração molar.

O aumento da fração molar do  $\text{SiCl}_4$  na solução provoca diminuição da fração molar do  $\text{CCl}_4$  e o gráfico  $P_{\text{CCl}_4}/x_{\text{SiCl}_4}$  será uma reta decendente.

- 14.** Um recipiente fechado, mantido a volume e temperatura constantes, contém a espécie química X no estado gasoso a pressão inicial  $P_0$ . Esta espécie decompõe-se em Y e Z de acordo com a seguinte equação química:  $\text{X(g)} \rightarrow 2\text{Y(g)} + 1/2 \text{Z(g)}$ . Admita que X, Y e Z tenham comportamento de gases ideais. Assinale a opção que apresenta a expressão CORRETA da pressão (P) no interior do recipiente em função do andamento da reação, em termos da fração  $\alpha$  de moléculas de X que reagiram.

A. ( )  $P = [1 + (1/2)\alpha] P_0$

B. ( )  $P = [1 + (2/2)\alpha] P_0$

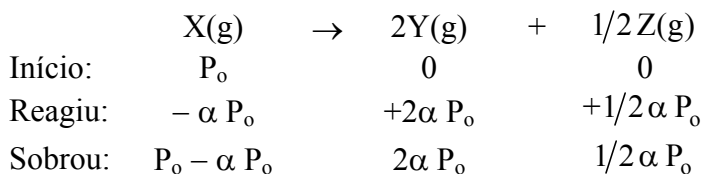
C. ( )  $P = [1 + (3/2)\alpha] P_0$

D. ( )  $P = [1 + (4/2)\alpha] P_0$

E. ( )  $P = [1 + (5/2)\alpha] P_0$

**Alternativa: C**

Tabelando as quantidades envolvidas na reação, temos:



Portanto,  $P = P_o - \alpha P_o + 2\alpha P_o + 1/2 \alpha P_o \therefore \boxed{P = [1 + (3/2)\alpha]P_o}$

**15.** Um elemento galvânico é constituído pelos eletrodos abaixo especificados, ligados por uma ponte salina e conectados a um multímetro de alta impedância.

**Eletrodo a:** Placa de chumbo metálico mergulhada em uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de chumbo.

**Eletrodo b:** Placa de níquel metálico mergulhada em uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de níquel.

Após estabelecido o equilíbrio químico nas condições-padrão, determina-se a polaridade dos eletrodos. A seguir, são adicionadas pequenas porções de KI sólido ao **Eletrodo a**, até que ocorra a inversão de polaridade do elemento galvânico.

Dados eventualmente necessários:

Produto de solubilidade de  $PbI_2$ :  $K_{ps}(PbI_2) = 8,5 \times 10^{-9}$

Potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão:

$$E_{Pb/Pb^{2+}}^0 = -0,13 \text{ V}; \quad E_{Ni/Ni^{2+}}^0 = -0,25 \text{ V}; \quad E_{I^-/I_2}^0 = 0,53 \text{ V}$$

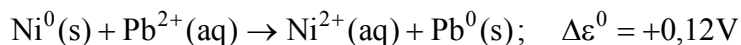
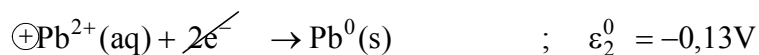
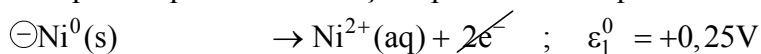
Assinale a opção que indica a concentração CORRETA de KI, em  $\text{mol L}^{-1}$ , a partir da qual se observa a inversão de polaridade dos eletrodos nas condições-padrão.

- A. ( )  $1 \times 10^{-2}$   
C. ( )  $1 \times 10^{-4}$   
E. ( )  $1 \times 10^{-6}$

- B. ( )  $1 \times 10^{-3}$   
D. ( )  $1 \times 10^{-5}$

**Alternativa: A**

A ddp desta pilha nas condições-padrão é dada por:



Na iminência da inversão de polaridade desta pilha,  $\Delta\epsilon = 0$ .

Pela equação de Nernst, com  $\Delta\epsilon = 0$  e  $\Delta\epsilon^0 = +0,12V$ , temos:

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q_C \therefore 0 = +0,12 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[Ni^{2+}]}{[Pb^{2+}]} \therefore$$

$$0,24 = 0,059 \cdot \log \frac{1}{[Pb^{2+}]} \therefore [Pb^{2+}] \approx 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$\text{Mas } K_{ps, PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2 \therefore 8,5 \cdot 10^{-9} = 10^{-4} [I^-]^2 \therefore [I^-] = [KI] \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$$

**16.** São dadas as semi-equações químicas seguintes e seus respectivos potenciais elétricos na escala do eletrodo de hidrogênio nas condições-padrão:

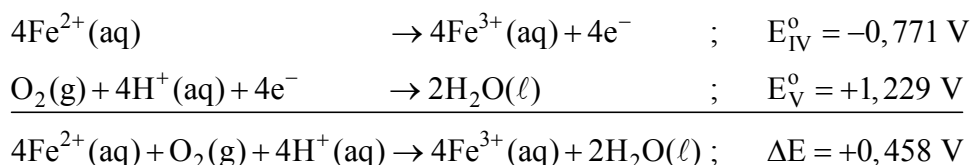
- I.  $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq})$  ;  $E^\circ_{\text{I}} = +1,358 \text{ V}$   
 II.  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$  ;  $E^\circ_{\text{II}} = -0,447 \text{ V}$   
 III.  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$  ;  $E^\circ_{\text{III}} = -0,037 \text{ V}$   
 IV.  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  ;  $E^\circ_{\text{IV}} = +0,771 \text{ V}$   
 V.  $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$  ;  $E^\circ_{\text{V}} = +1,229 \text{ V}$

Com base nestas informações, assinale a opção que contém a afirmação CORRETA, considerando as condições-padrão.

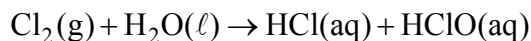
- A. ( ) A formação de  $\text{FeCl}_2$  a partir de Fe fundido e  $\text{Cl}_2$  gasoso apresenta  $\Delta H > 0$ .  
 B. ( ) Tanto a eletrólise ígnea do  $\text{FeCl}_2(\text{s})$  quanto a do  $\text{FeCl}_3(\text{s})$ , quando realizadas nas mesmas condições experimentais, produzem as mesmas quantidades em massa de  $\text{Fe}(\text{s})$ .  
 C. ( ) Uma solução aquosa de  $\text{FeCl}_2$  reage com uma solução aquosa de ácido clorídrico, gerando  $\text{H}_2(\text{g})$ .  
 D. ( ) Borbulhando  $\text{Cl}_2(\text{g})$  em uma solução aquosa de  $\text{Fe}^{2+}$ , produz-se 1 mol de  $\text{Fe}^{3+}$  para cada mol de  $\text{Cl}^-$  em solução.  
 E. ( )  $\text{Fe}^{2+}$  tende a se oxidar em solução aquosa ácida quando o meio estiver aerado.

## Alternativa: E

A oxidação do íon  $\text{Fe}^{2+}$  concomitantemente à redução do  $\text{O}_2$  formam um sistema de  $\Delta E > 0$ , portanto traduzem um processo espontâneo:

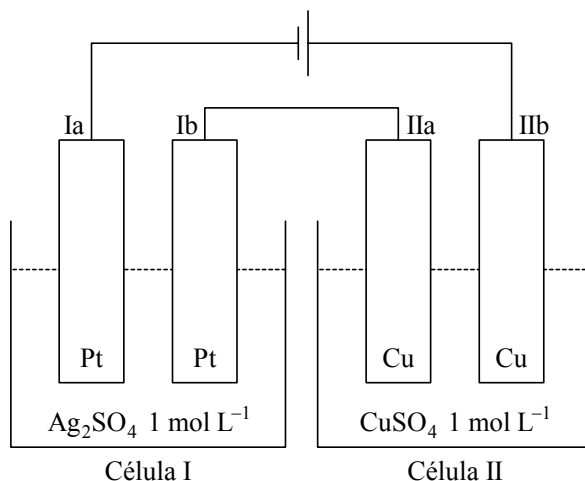


Chamamos a atenção para a alternativa D, que, do ponto de vista da estequiometria (para cada mol de  $\text{Cl}^-$  obtido, um mol de  $\text{Fe}^{3+}$  poderia ser produzido) e da espontaneidade do processo, faz sentido. No entanto, quando se borbulha gás cloro em água ocorre o processo:



Analisando essa equação, percebe-se que a estequiometria não é exatamente 1:1, pois haverá  $\text{Cl}^-$  oriundo da redução do  $\text{Cl}_2(\text{g})$  e também da ionização do  $\text{HCl}$ .

- 17.** Duas células (I e II) são montadas como mostrado na figura. A célula I contém uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em sulfato de prata e duas placas de platina. A célula II contém uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em sulfato de cobre e duas placas de cobre. Uma bateria fornece uma diferença de potencial elétrico de 12 V entre os eletrodos Ia e IIb, por um certo intervalo de tempo. Assinale a opção que contém a afirmativa ERRADA em relação ao sistema descrito.

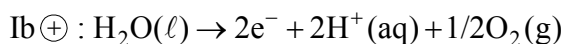
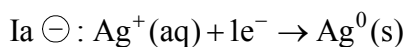
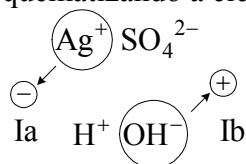


- A. ( ) Há formação de  $\text{O}_2(\text{g})$  no eletrodo Ib.  
B. ( ) Há um aumento da massa do eletrodo Ia.  
C. ( ) A concentração de íons  $\text{Ag}^+$  permanece constante na célula I.  
D. ( ) Há um aumento de massa do eletrodo IIa.  
E. ( ) A concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  permanece constante na célula II.

---

**Alternativa: C**

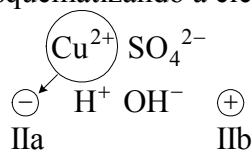
Esquemmatizando a eletrólise na célula I, temos:



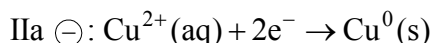
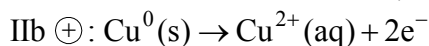
O eletrodo Ia sofre aumento de massa pelo depósito de Ag e a concentração de  $\text{Ag}^+$  na solução diminui.

Ocorre liberação de  $\text{O}_2(\text{g})$  no eletrodo Ib.

Esquemmatizando a eletrólise na célula II, temos:



Como o eletrodo de Cu é ativo, temos:



Com isso, a massa de IIb diminui e a de IIa aumenta, e a concentração de  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  permanece constante.

**18.** Considere as afirmações abaixo, todas relacionadas a átomos e íons no estado gasoso:

- I. A energia do íon  $\text{Be}^{2+}$ , no seu estado fundamental, é igual à energia do átomo de He neutro no seu estado fundamental.
- II. Conhecendo a segunda energia de ionização do átomo de He neutro, é possível conhecer o valor da afinidade eletrônica do íon  $\text{He}^{2+}$ .
- III. Conhecendo o valor da afinidade eletrônica e da primeira energia de ionização do átomo de Li neutro, é possível conhecer a energia envolvida na emissão do primeiro estado excitado do átomo de Li neutro para o seu estado fundamental.
- IV. A primeira energia de ionização de íon  $\text{H}^-$  é menor do que a primeira energia de ionização do átomo de H neutro.
- V. O primeiro estado excitado do átomo de He neutro tem a mesma configuração do primeiro estado excitado do íon  $\text{Be}^{2+}$ .

Então, das afirmações acima, estão CORRETAS

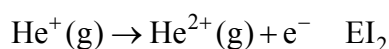
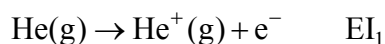
- |                        |                           |
|------------------------|---------------------------|
| A. ( ) apenas I e III. | B. ( ) apenas I, II e V.  |
| C. ( ) apenas I e IV.  | D. ( ) apenas II, IV e V. |
| E. ( ) apenas III e V. |                           |

**Alternativa: D**

I. *Falsa:*

${}_4\text{Be}^{2+}$  e  ${}_2\text{He}$  apresentam no estado fundamental energias diferentes graças à diferença nas cargas nucleares.

II. *Correta:*

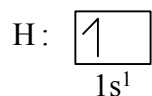
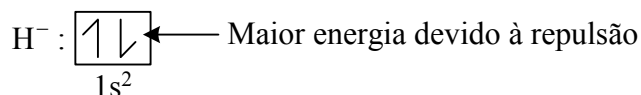


As equações acima mostram que a 2ª energia de ionização do  $\text{He(g)}$  é igual à afinidade eletrônica do  $\text{He}^{2+}(\text{g})$ .

III. *Falsa:*

A energia envolvida numa emissão independe da afinidade eletrônica.

IV. *Correta:*



V. *Correta:*

$\text{He}: 1s^2$  (neutro)

$\text{He}: 1s^1 2s^1$  (1º estado excitado)

$\text{Be}^{2+}: 1s^2$  (fundamental)

$\text{Be}^{2+}: 1s^1 2s^1$  (1º estado excitado)

**19.** Uma reação química hipotética é representada pela seguinte equação:  $X(g) + Y(g) \rightarrow 3Z(g)$ . Considere que esta reação seja realizada em um cilindro provido de um pistão, de massa desprezível, que se desloca sem atrito, mantendo-se constantes a pressão em 1 atm e a temperatura em 25 °C. Em relação a este sistema, são feitas as seguintes afirmações:

- I. O calor trocado na reação é igual à variação de entalpia.
- II. O trabalho realizado pelo sistema é igual a zero.
- III. A variação da energia interna é menor do que a variação da entalpia.
- IV. A variação da energia interna é igual a zero.
- V. A variação da energia livre de Gibbs é igual à variação de entalpia.

Então, das afirmações acima, estão CORRETAS

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

---

**Alternativa: B**

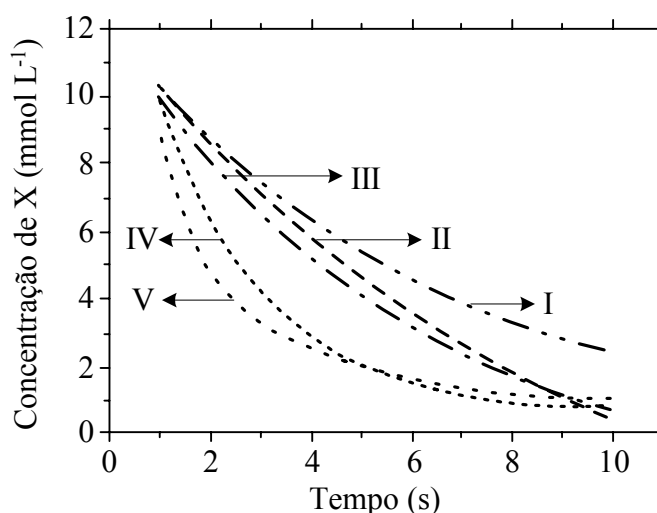
Pelo balanço de energia,  $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$ . Como T é constante, temos:  
 $\Delta H = \Delta U + RT \cdot \Delta n(g)$ .

Analisando cada afirmativa, temos:

- I. *Verdadeira.* Como  $\Delta H = Q_p$  e a pressão é mantida constante, o  $\Delta H$  é o calor trocado na reação.
- II. *Falsa.* Como  $W = -RT \cdot \Delta n(g)$  (adotando valor negativo para trabalho de expansão) e  $\Delta n(g) = 1$  mol, temos  $W = -RT$ .
- III. *Verdadeira.* Como  $\Delta n(g) = 1$  mol, temos  $\Delta H = \Delta U + RT$  e, portanto,  $\Delta H > \Delta U$ .
- IV. *Falsa.* Como  $\Delta U = \Delta H - RT$ , não podemos afirmar que  $\Delta U = 0$ .
- V. *Falsa.* Como  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , e  $T \cdot \Delta S \neq 0$ , então  $\Delta G \neq \Delta H$ .

---

**20.** A figura apresenta cinco curvas (I, II, III, IV e V) da concentração de uma espécie X em função do tempo. Considerando uma reação química hipotética representada pela equação  $X(g) \rightarrow Y(g)$ , assinale a opção CORRETA que indica a curva correspondente a uma reação química que obedece a uma lei de velocidade de segunda ordem em relação à espécie X.





- A. ( ) Curva I  
C. ( ) Curva III  
E. ( ) Curva V

- B. ( ) Curva II  
D. ( ) Curva IV

## Alternativa: E

Se a reação é de 2ª ordem com relação a X, temos:  $v = k \cdot [X]^2$ .

Mas,  $v = -\frac{d[X]}{dt}$  e, portanto,  $-\frac{d[X]}{dt} = k \cdot [X]^2 \therefore -\frac{1}{[X]^2} \cdot d[X] = k \cdot dt$ .

Integrando, temos:

$$-\int_{[X]_0}^{[X]_t} [X]^{-2} \cdot d[X] = k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[X]} \Big|_{[X]_0}^{[X]_t} = k \cdot t \Big|_0^t \Rightarrow \frac{1}{[X]_t} = \frac{1}{[X]_0} + k \cdot t.$$

Se tomarmos dois instantes distintos  $t_1$  e  $t_2$ , obteremos:

$$\frac{1}{[X]_1} = \frac{1}{[X]_0} + k \cdot t_1 \quad (\text{I}) \quad \text{e} \quad \frac{1}{[X]_2} = \frac{1}{[X]_0} + k \cdot t_2 \quad (\text{II})$$

Fazendo (II) - (I):  $\frac{1}{[X]_2} - \frac{1}{[X]_1} = k \cdot (t_2 - t_1)$

Portanto, para valores de  $\Delta t = t_2 - t_1$  iguais, temos que  $\frac{1}{[X]_2} - \frac{1}{[X]_1} = k \quad (\text{III})$

Tomando a curva I como verdadeira e aplicando a relação (III) para testar a sua veracidade para  $\Delta t = 5 \text{ s} - 1 \text{ s} = 4 \text{ s}$ :

$$\frac{1}{[X]_5} - \frac{1}{[X]_1} = \frac{1}{[X]_9} - \frac{1}{[X]_5} \therefore \frac{1}{[X]_5} - \frac{1}{10^{-2}} = \frac{1}{3 \cdot 10^{-3}} - \frac{1}{[X]_5} \therefore \frac{2}{[X]_5} = \frac{13}{30 \cdot 10^{-3}}$$

$$[X]_5 = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Como  $[X]_5$  no gráfico I é maior que  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ , esta curva não é a correta.

Para as curvas II, III, IV e V, para  $\Delta t = 5,5 \text{ s} - 1 \text{ s} = 4,5 \text{ s}$ :

$$\frac{1}{[X]_{5,5}} - \frac{1}{[X]_1} = \frac{1}{[X]_{10}} - \frac{1}{[X]_{5,5}} \therefore \frac{2}{[X]_{5,5}} = \frac{1}{10^{-3}} + \frac{1}{10 \cdot 10^{-3}} \therefore \frac{2}{[X]_{5,5}} = \frac{11}{10 \cdot 10^{-3}} \therefore$$

$$[X]_{5,5} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

Do gráfico, para  $[X]_{5,5} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ , as únicas curvas possíveis são IV e V.

Para as curvas IV e V, para  $\Delta t = 3 \text{ s} - 1 \text{ s} = 2 \text{ s}$ :

$$\frac{1}{[X]_3} - \frac{1}{[X]_1} = \frac{1}{[X]_5} - \frac{1}{[X]_3} \therefore \frac{2}{[X]_3} = \frac{1}{2 \cdot 10^{-3}} + \frac{1}{10 \cdot 10^{-3}} \therefore \frac{2}{[X]_3} = \frac{6}{10 \cdot 10^{-3}}$$

$$[X]_3 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Do gráfico,  $[X]_3 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  é ponto da curva V.

**21.** Considere as informações abaixo:

- a)  $\text{PbCrO}_4(\text{s})$  é um sólido amarelo que é solúvel em água quente.
- b)  $\text{AgCl}(\text{s})$  forma um cátion de prata solúvel em solução aquosa de  $\text{NH}_3$ .
- c) O sólido branco  $\text{PbCl}_2(\text{s})$  é solúvel em água quente, mas os sólidos brancos  $\text{AgCl}(\text{s})$  e  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  não o são.
- d) Uma solução aquosa contendo o cátion de prata do item b), quando acidulada com  $\text{HCl}$ , forma o sólido  $\text{AgCl}(\text{s})$ .
- e)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  forma uma mistura insolúvel contendo  $\text{Hg}(\ell)$ , que tem cor prata, e  $\text{HgNH}_2\text{Cl}(\text{s})$ , que é preto, em solução aquosa de  $\text{NH}_3$ .

Uma amostra sólida consiste em uma mistura de cloretos de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Apresente uma sequência de testes experimentais para identificar os íons  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  presentes nesta amostra.

---

**Resolução:**

Primeiramente, adiciona-se água quente à mistura, solubilizando o  $\text{PbCl}_2(\text{s})$ . Filtra-se o conjunto e adiciona-se ácido crômico ao filtrado. Após esfriar, no filtrado será indicada a presença de  $\text{Pb}^{2+}$ , pelo precipitado amarelo obtido.

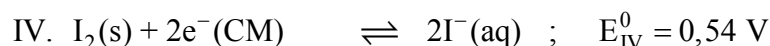
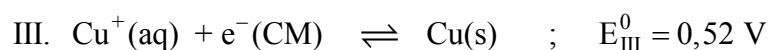
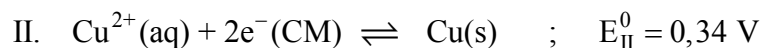
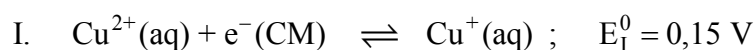
À mistura sólida, retida no papel de filtro, adiciona-se solução de amoníaco. A formação de um líquido prata e precipitado preto dão identificação positiva para o íon  $\text{Hg}_2^{2+}$ . A separação da fase aquosa do sistema assim obtido conterà o íon  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2^+$ , na forma de  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{Cl}$ .

Após acidulação dessa fase aquosa, a formação de um precipitado branco ( $\text{AgCl}$ ) confirmará a presença de  $\text{Ag}^+$  no sistema original.

---

**22.** Calcule o valor do potencial elétrico na escala do eletrodo de hidrogênio nas condições-padrão ( $E^0$ ) da semi-equação química  $\text{CuI}(\text{s}) + \text{e}^-(\text{CM}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq})$ .

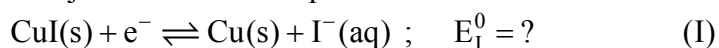
Dados eventualmente necessários: Produto de solubilidade do  $\text{CuI}(\text{s})$ :  $K_{\text{ps}}(\text{CuI}) = 1,0 \times 10^{-12}$   
Semi-equações químicas e seus respectivos potenciais elétricos na escala do eletrodo de hidrogênio nas condições-padrão ( $E^0$ ) :



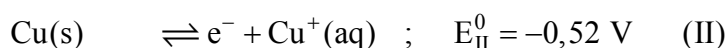
---

**Resolução:**

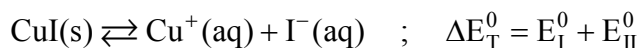
Deseja-se determinar o potencial de



Mas,



Somando (I) e (II), temos:



Mas, pela Equação de Nernst, temos:

$$\Delta E_T = \Delta E_T^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q_c.$$

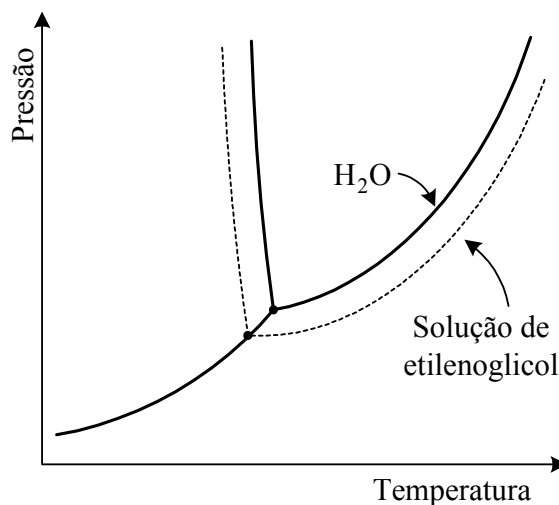
Se  $\Delta E_T = 0$ ,  $Q_c = K_{ps}$ .

$$\text{Então: } 0 = E_I^0 - 0,52 - \frac{0,059}{1} \cdot \log 10^{-12} \Rightarrow E_I^0 = 0,52 - 12 \cdot 0,059 \therefore \boxed{E_I^0 = -0,188 \text{ V}}$$

- 23.** Esboce graficamente o diagrama de fases (pressão versus temperatura) da água pura (linhas cheias). Neste mesmo gráfico, esboce o diagrama de fases de uma solução aquosa  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  em etilenoglicol (linhas tracejadas).

**Resolução:**

Devido às propriedades coligativas da solução de etilenoglicol, ocorrerá, a pressão constante, um aumento na temperatura de ebulição e um abaixamento na temperatura de fusão, conforme ilustra o gráfico.



- 24.** Uma reação química genérica pode ser representada pela seguinte equação:  
 $\text{A(s)} \rightleftharpoons \text{B(s)} + \text{C(g)}$ . Sabe-se que, na temperatura  $T_{eq}$ , esta reação atinge o equilíbrio químico, no qual a pressão parcial de C é dada por  $P_{C,eq}$ . Quatro recipientes fechados (I, II, III e IV), mantidos na temperatura  $T_{eq}$ , contêm as misturas de substâncias e as condições experimentais especificadas abaixo:

- I.  $\text{A(s)} + \text{C(g)}$  ;  $P_{C,I} < P_{C,eq}$
- II.  $\text{A(s)} + \text{B(s)}$  ;  $P_{C,II} = 0$
- III.  $\text{A(s)} + \text{C(g)}$  ;  $P_{C,III} \gg P_{C,eq}$
- IV.  $\text{B(s)} + \text{C(g)}$  ;  $P_{C,IV} > P_{C,eq}$

Para cada um dos recipientes, o equilíbrio químico citado pode ser atingido? Justifique suas respostas.

**Resolução:**

Todos os recipientes têm condições de estabelecer equilíbrio, exceto o de número III, no qual não existe a espécie B(s) necessária para consumir C(g). Desse modo, não há como reduzir a  $P_{C, III}$  até que se tenha  $P_{C, eq}$ .

Nos recipientes I e II existe A(s), que pode produzir B(s) e C(g), aumentando a  $P_C$ .

Já no recipiente IV, B(s) e C(g) podem reagir produzindo A(s), o que provocaria redução de  $P_{C, IV}$ .

Não é demais lembrar que, para esse equilíbrio:  $K_{eq} = P_{C, eq}$ .

**25.** Uma substância A apresenta as seguintes propriedades:

|                                     |                                 |                          |                                                      |
|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------|
| Temperatura de fusão a 1 atm        | = $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | Calor específico de A(s) | = $1,0\text{ J g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ |
| Temperatura de ebulição a 1 atm     | = $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  | Calor específico de A(l) | = $2,5\text{ J g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ |
| Variação de entalpia de fusão       | = $180\text{ J g}^{-1}$         | Calor específico de A(g) | = $0,5\text{ J g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ |
| Variação de entalpia de vaporização | = $500\text{ J g}^{-1}$         |                          |                                                      |

À pressão de 1 atm, uma amostra sólida de 25 g da substância A é aquecida de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a uma velocidade constante de  $450\text{ J min}^{-1}$ . Considere que todo calor fornecido é absorvido pela amostra. Construa o gráfico de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) versus tempo (min) para todo o processo de aquecimento considerado, indicando claramente as coordenadas dos pontos iniciais e finais de cada etapa do processo. Mostre os cálculos necessários.

**Resolução:**

Os cálculos abaixo indicarão os pontos assinalados no gráfico.

A) Cálculo do tempo de aquecimento até a fusão:

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta t$$

$$\Delta Q = 25\text{ g} \cdot 1,0\text{ J/g }^{\circ}\text{C} \cdot [-20 - (-40)]^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta Q = 500\text{ J}$$

$$\left. \begin{array}{l} 450\text{ J} \text{ — } 1\text{ min} \\ 500\text{ J} \text{ — } x \end{array} \right\} \therefore x = 1,11\text{ min}$$

B) Cálculo do tempo de fusão:

$$180\text{ J/g} \cdot 25\text{ g} = 4500\text{ J}$$

$$\left. \begin{array}{l} 450\text{ J} \text{ — } 1\text{ min} \\ 4500\text{ J} \text{ — } y \end{array} \right\} \therefore y = 10\text{ min}$$

A fusão terminará após 11,11 min de aquecimento (1,11 min + 10 min).

C) Cálculo do tempo de aquecimento até a vaporização:

$$\Delta Q' = m \cdot c' \cdot \Delta t'$$

$$\Delta Q' = 25\text{ g} \cdot 2,5\text{ J/g }^{\circ}\text{C} \cdot [85 - (-20)]^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta Q' = 6562,5\text{ J}$$

$$\left. \begin{array}{l} 450\text{ J} \text{ — } 1\text{ min} \\ 6562,5\text{ J} \text{ — } z \end{array} \right\} \therefore z = 14,58\text{ min}$$

A vaporização terá início após 25,69 min de aquecimento (11,11 min + 14,58 min).

D) Cálculo do tempo de vaporização:

$$500 \text{ J/g} \cdot 25 \text{ g} = 12500 \text{ J}$$

$$\left. \begin{array}{l} 450 \text{ J} \quad - \quad 1 \text{ min} \\ 12500 \text{ J} \quad - \quad w \end{array} \right\} \therefore w = 27,78 \text{ min}$$

A vaporização terminará após 53,47 min de aquecimento (25,69 min + 27,78 min).

E) Cálculo do tempo de aquecimento até 100 °C:

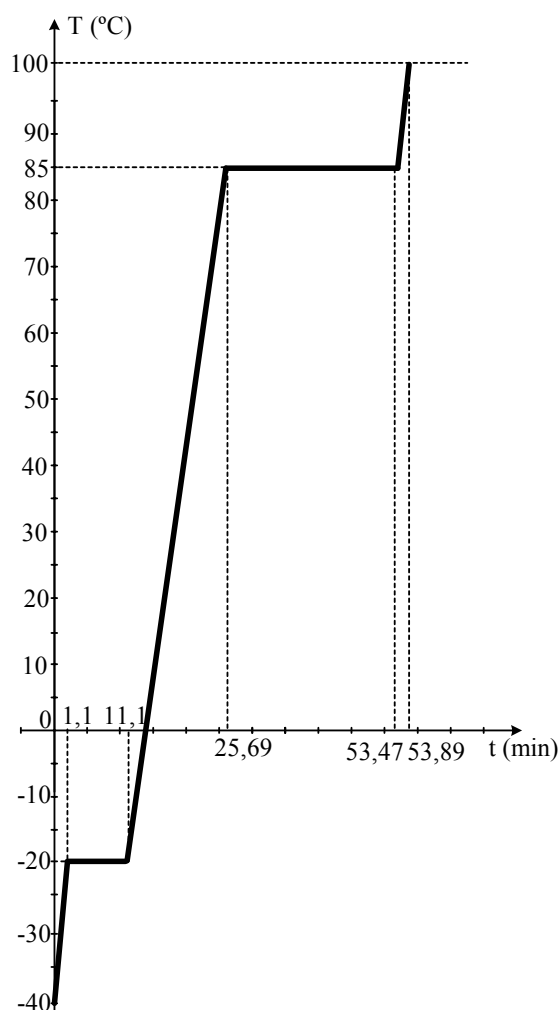
$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta t$$

$$\Delta Q = 25 \text{ g} \cdot 0,5 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C} \cdot (100 - 85)^\circ\text{C}$$

$$\Delta Q = 187,5 \text{ J}$$

$$\left. \begin{array}{l} 450 \text{ J} \quad - \quad 1 \text{ min} \\ 187,5 \text{ J} \quad - \quad u \end{array} \right\} u = 0,42 \text{ min}$$

A temperatura de 100 °C será atingida após 53,89 min de aquecimento (53,47 min + 0,42 min).



**26.** Para cada um dos processos listados abaixo, indique se a variação de entropia será maior, menor ou igual a zero. Justifique suas respostas.

- $\text{N}_2 (\text{g}, 1 \text{ atm}, T = 300 \text{ K}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}, 0,1 \text{ atm}, T = 300 \text{ K})$
- $\text{C} (\text{grafite}) \rightarrow \text{C} (\text{diamante})$
- solução supersaturada  $\rightarrow$  solução saturada
- sólido amorfo  $\rightarrow$  sólido cristalino
- $\text{N}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}, \text{adsorvido em sílica})$

**Resolução:**

- $\Delta S > 0$ , porque um gás com menor pressão ocupa maior volume e, portanto, é mais desordenado.
- $\Delta S < 0$ , porque o carbono diamante é uma estrutura cristalina mais compacta que o carbono grafite, por isso tem entropia menor.
- $\Delta S < 0$ , pois a formação de corpo de fundo agrega matéria, o que diminui a entropia.
- $\Delta S < 0$ , pois a formação do sólido cristalino organiza o sistema em relação ao sólido amorfo, o que significa diminuição de entropia.
- $\Delta S < 0$ , pois a adsorção agrega matéria, o que diminui a entropia.

**27.** A equação química hipotética  $A \rightarrow D$  ocorre por um mecanismo que envolve as três reações unimoleculares abaixo (I, II e III). Nestas reações,  $\Delta H_i$  representa as variações de entalpia, e  $E_{ai}$ , as equações de ativação.

- I.  $A \rightarrow B$ ; rápida,  $\Delta H_I$ ,  $E_{aI}$
- II.  $B \rightarrow C$ ; lenta,  $\Delta H_{II}$ ,  $E_{aII}$
- III.  $C \rightarrow D$ ; rápida,  $\Delta H_{III}$ ,  $E_{aIII}$

Trace a curva referente à energia potencial em função do caminho da reação  $A \rightarrow D$ , admitindo que a reação global  $A \rightarrow D$  seja exotérmica e considerando que:  $\Delta H_{II} > \Delta H_I > 0$ ;  $E_{aI} < E_{aIII}$ .

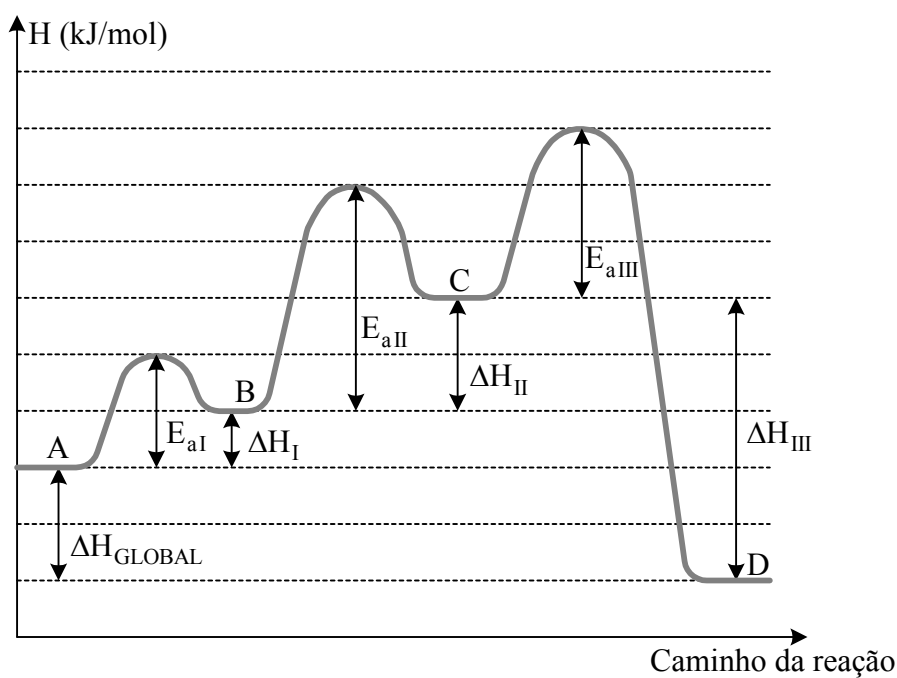
### Resolução:

Conforme as instruções, devemos indicar no gráfico que as etapas I e II são processos endotérmicos ( $\Delta H_{II} > \Delta H_I > 0$ ) e a etapa III representa uma reação exotérmica, já que o processo global é exotérmico.

Devemos, ainda, mostrar que:

$$|\Delta H_{III}| > (\Delta H_I + \Delta H_{II})$$

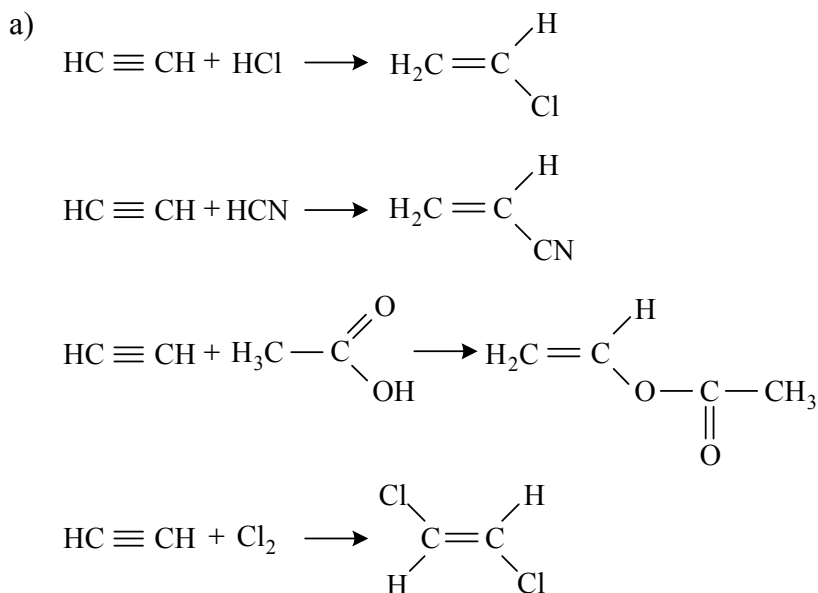
$E_{aI} < E_{aIII} < E_{aII}$ , já que a segunda etapa é lenta em relação às demais.



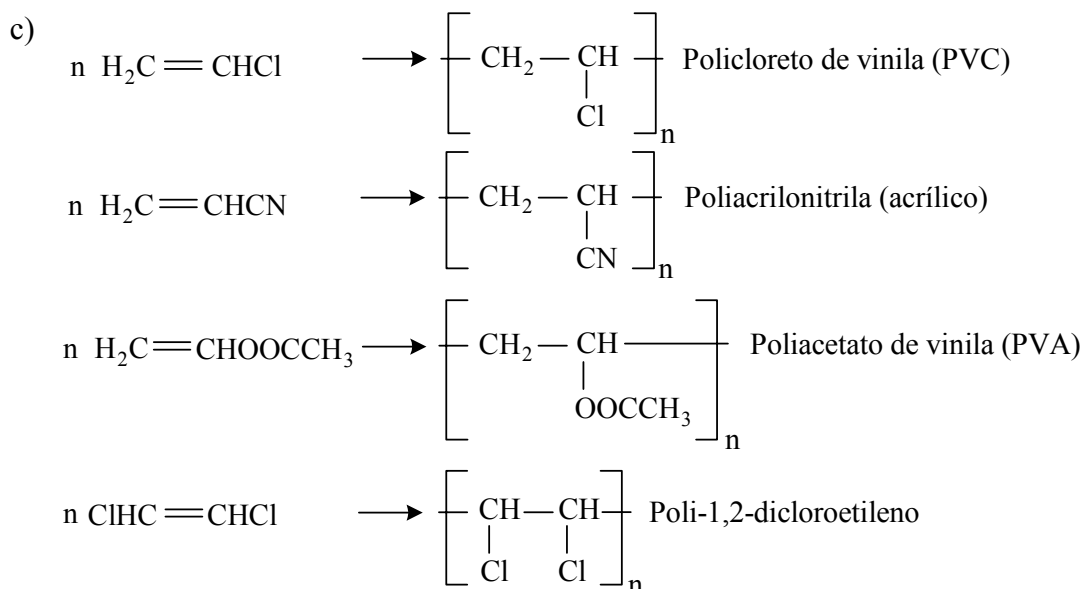
**28.** São realizadas reações químicas do acetileno com ácido clorídrico, ácido cianídrico, ácido acético e cloro, nas proporções estequiométricas de 1:1.

- a) Mostre as equações químicas que representam cada uma das reações químicas especificadas.
- b) Indique quais dos produtos formados podem ser utilizados como monômeros na síntese de polímeros.
- c) Dê os nomes dos polímeros que podem ser formados a partir dos monômeros indicados no item b).

## Resolução:



b) Todos, pois nas reações de adição ao acetileno, nas proporções estequiométricas de 1:1, dos reagentes apresentados, formar-se-ão derivados do etileno que podem polimerizar por adição.



**29.** São descritos, a seguir, dois experimentos e respectivas observações envolvendo ossos limpos e secos provenientes de uma ave.

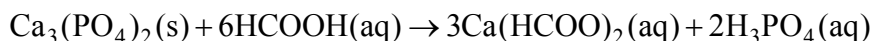
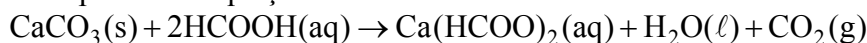
- I. Um osso foi imerso em uma solução aquosa 10% (v/v) em ácido fórmico. Após certo tempo, observou-se que o mesmo havia se tornado flexível.
- II. Um outro osso foi colocado em uma cápsula de porcelana e submetido a aquecimento em uma chama de bico de Bunsen. Após um longo período de tempo, observou-se que o mesmo se tornou frágil e quebradiço.

- a) Explique as observações descritas nos dois experimentos.
- b) Baseando-se nas observações acima, preveja o que acontecerá se um terceiro osso limpo e seco for imerso em uma solução aquosa  $1 \text{ mg L}^{-1}$  em fluoreto de sódio e, a seguir, em uma solução aquosa a 10% (v/v) em ácido fórmico. Justifique a sua resposta.

**Resolução:**

a) Admitindo que os princípios constituintes dos ossos são fosfatos e carbonatos de cálcio, sendo o carbonato de cálcio o principal responsável por sua rigidez, poderíamos inferir que:

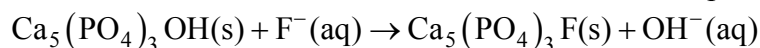
I. O ácido fórmico dissolveu parcialmente os sais de cálcio, tornando o osso menos rígido. Duas possíveis equações seriam:



II. O aquecimento prolongado provocou a decomposição do carbonato de cálcio (pirólise), fragilizando o osso e tornando-o mais suscetível à quebra. A equação que representa o fenômeno é:

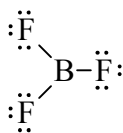


b) Os íons fluoreto substituem os íons hidróxido da hidroxiapatita, um dos fosfatos presentes nos ossos e dentes, formando um mineral chamado fluoroapatita:

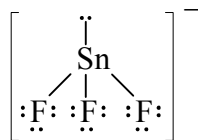


Uma vez que esse mineral é mais resistente que a própria hidroxiapatita, o osso se tornaria mais rígido; mesmo a adição posterior do ácido fórmico não provocaria sua dissolução.

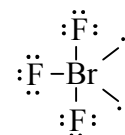
**30.** Considere as seguintes espécies no estado gasoso:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnF}_3^-$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{KrF}_4$  e  $\text{BrF}_5$ . Para cada uma delas, qual é a hibridização do átomo central e qual o nome da geometria molecular?

**Resolução:**

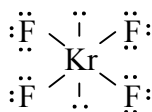
$\text{sp}^2$  - trigonal planar



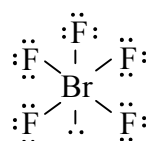
$\text{sp}^3$  - piramidal



$\text{dsp}^3$  - forma T



$\text{d}^2\text{sp}^3$  - quadrada plana



$\text{d}^2\text{sp}^3$  - piramidal quadrada

**Comentário da prova de Química**

A melhor prova que já tivemos a oportunidade de comentar. Extremamente bem preparada, privilegiou raciocínio e conhecimento, selecionando realmente os alunos mais bem preparados.