

QUÍMICA

CONSTANTES

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

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

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

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

$$\text{Constante dos gases (R)} =$$

$$8,21 \cdot 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 62,4 \text{ mmHg L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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⁻¹ (rigorosamente: atividade unitária das espécies), sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão.

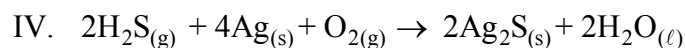
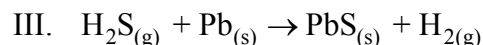
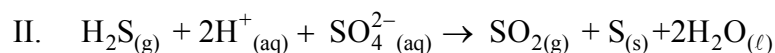
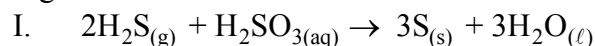
(s) ou (c) = sólido cristalino; (l) ou (ℓ) = líquido; (g) = gás; (aq) = aquoso; (graf) = grafite; (CM) = circuitos metálicos; (conc) = concentrado; (ua) = unidade arbitrária; [A] = concentração da espécie química A em mol L⁻¹.

MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)
H	1	1,01	K	19	39,10
He	2	4,00	Ca	20	40,08
C	6	12,01	Cr	24	52,00
N	7	14,01	Mn	25	54,94
O	8	16,00	Fe	26	55,85
F	9	19,00	Cu	29	63,55
Na	11	22,99	Zn	30	65,37
Mg	12	24,31	Br	35	79,91
Al	13	26,98	Ag	47	107,87
Si	14	28,09	I	53	126,90
P	15	30,97	Ba	56	137,34
S	16	32,06	Pt	78	195,09
Cl	17	35,45	Hg	80	200,59
Ar	18	39,95	Pb	82	207,21

As questões de **01 a 20 NÃO devem ser resolvidas no caderno de soluções**. Para respondê-las, marque a opção escolhida para cada questão na **folha de leitura óptica** e na **reprodução da folha de leitura óptica** (que se encontra na última página do caderno de soluções).

1. Considere as reações envolvendo o sulfeto de hidrogênio representadas pelas equações seguintes:

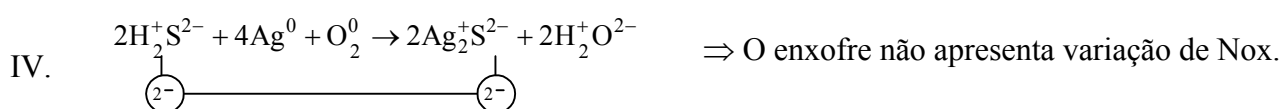
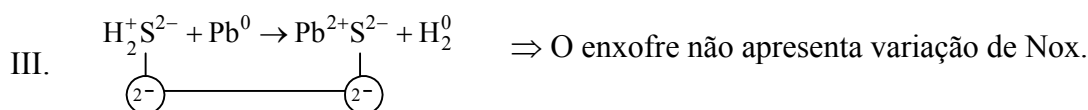
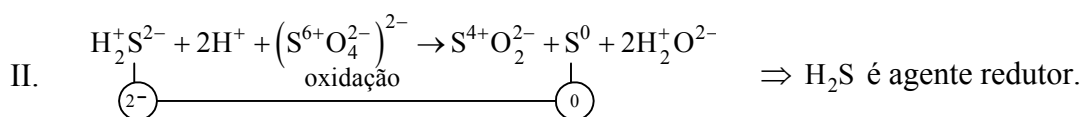
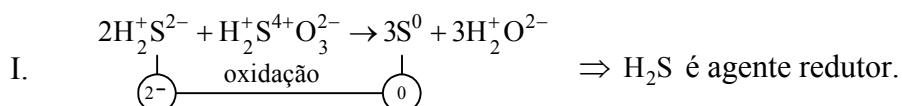


Nas reações representadas pelas equações acima, o sulfeto de hidrogênio é agente redutor em

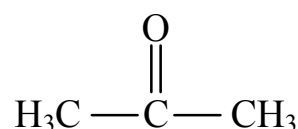
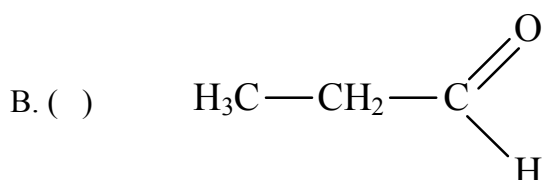
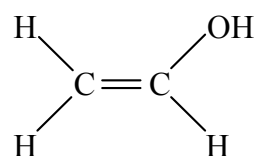
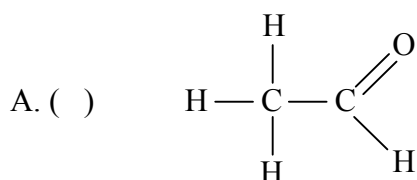
- A. () apenas I.
 B. () apenas I e II.
 C. () apenas III.
 D. () apenas III e IV.
 E. () apenas IV.

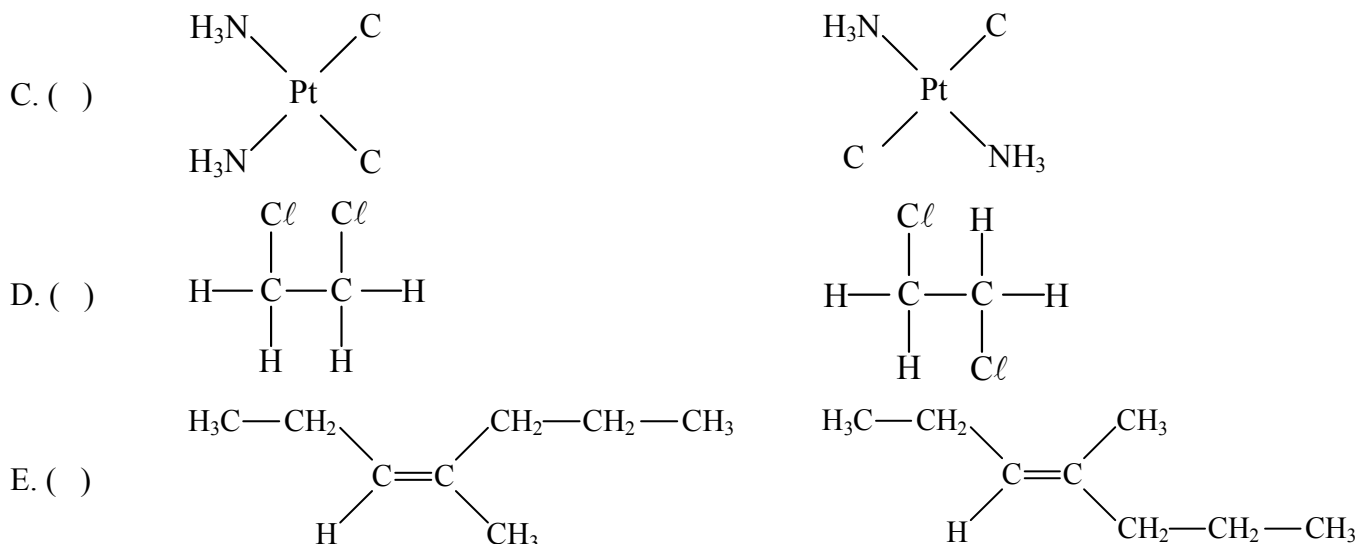
Alternativa: B

Calculando-se o Nox de todos os elementos para cada equação, temos:

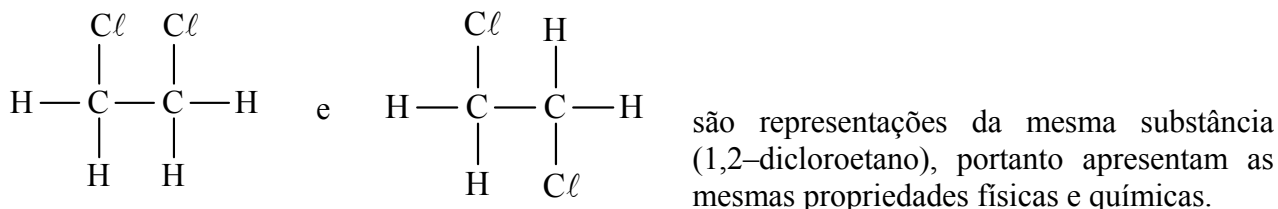


2. Assinale a opção que contém o par de substâncias que, nas mesmas condições de pressão e temperatura, apresenta propriedades físico-químicas iguais.





Alternativa: D



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

Substância	Solubilidade (g soluto / 100 g H ₂ O)
ZnS	0,00069
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	96
ZnSO ₃ ·2H ₂ O	0,16
Na ₂ S·9H ₂ O	46
Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	44
Na ₂ SO ₃ ·2H ₂ O	32

Quando 50 mL de uma solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ em sulfato de zinco são misturados a 50 mL de uma solução aquosa 0,010 mol L⁻¹ em sulfito de sódio, à temperatura de 15 °C, espera-se observar

- A. () a formação de uma solução não saturada constituída pela mistura das duas substâncias.
 B. () a precipitação de um sólido constituído por sulfeto de zinco.
 C. () a precipitação de um sólido constituído por sulfito de zinco.
 D. () a precipitação de um sólido constituído por sulfato de zinco.
 E. () a precipitação de um sólido constituído por sulfeto de sódio.

Alternativa: A

Calculando-se o número de mols de cada soluto, temos:

- $n_{\text{ZnSO}_4} = \mathcal{M}_{\text{ZnSO}_4} \cdot V_{\text{ZnSO}_4} \Rightarrow n_{\text{ZnSO}_4} = 0,1 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $n_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \mathcal{M}_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \Rightarrow n_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 0,01 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Testando a precipitação de $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, temos:

	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	+	$2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	\rightarrow	$\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$
Início:	$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$				0
Reação:	$-0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$-0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$				$+0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
Final:	$4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		0				$0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Considerando a densidade da solução diluída como 1 g/mL, os 100 mL da mistura equivalem a uma massa de água de praticamente 100 g.

$$\text{Mas: } n_{\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow 0,5 \cdot 10^{-3} = \frac{m_{\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{181,4} \Rightarrow m_{\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,0907 \text{ g}$$

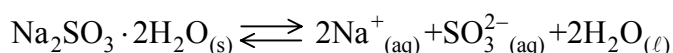
Como não foi atingido o limite de saturação para este composto, não ocorre a sua precipitação.

Sendo as solubilidades do $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e do $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ muito elevadas, a solução resultante é insaturada com relação a ambos os solutos.

- 4.** Utilizando os dados fornecidos na tabela da questão 3, é CORRETO afirmar que o produto de solubilidade do sulfito de sódio em água, a 15 °C, é igual a
- A. () $8 \cdot 10^{-3}$. B. () $1,6 \cdot 10^{-2}$. C. () $3,2 \cdot 10^{-2}$.
 D. () 8. E. () 32.

Alternativa: E

A equação de dissociação deste soluto em água é dada por:



Considerando a densidade da solução saturada deste soluto como 1 g/mL, tem-se que:

$$S = \frac{32 \text{ g}}{100 \text{ g H}_2\text{O}} = \frac{320 \text{ g}}{1000 \text{ g H}_2\text{O}} = 320 \text{ g/L}$$

$$\text{Sendo } n_{\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}, \text{ tem-se: } n_{\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{320}{162} \Rightarrow n_{\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cong 2 \text{ mol}$$

Para o cálculo do produto de solubilidade, pode-se montar uma tabela, como mostrado a seguir, com valores em mol/L:

	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$	\rightleftharpoons	$2\text{Na}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	+	$2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
Início:	x		0		0		0
Reação:	-2		+4		+2		+2
Equilíbrio:	x-2		4		2		2

$$\text{Logo: } K_{\text{ps}} = [\text{Na}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}] \Rightarrow K_{\text{ps}} = 4^2 \cdot 2 \Rightarrow \boxed{K_{\text{ps}} = 32}$$

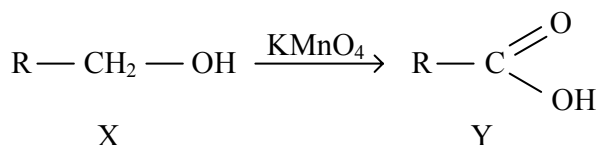
5. Certa substância Y é obtida pela oxidação de uma substância X com solução aquosa de permanganato de potássio. A substância Y reage tanto com o bicarbonato presente numa solução aquosa de bicarbonato de sódio como com álcool etílico. Com base nestas informações, é CORRETO afirmar que:

A. () X é um éter. B. () X é um álcool. C. () Y é um éster.
 D. () Y é uma cetona. E. () Y é um aldeído.

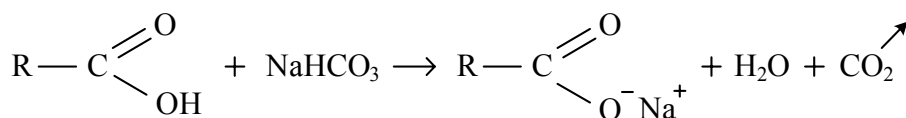
Alternativa: B

Y é um ácido carboxílico, uma vez que é obtido pela oxidação de X e reage com bicarbonato de sódio.

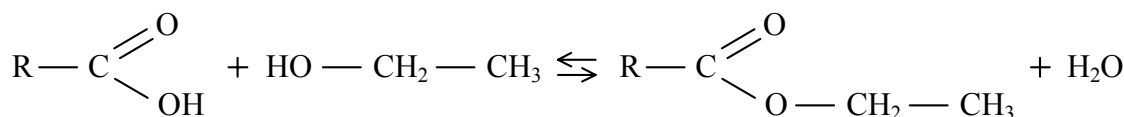
Um ácido carboxílico pode ser obtido por oxidação total de álcool primário conforme a reação:



– Reação com bicarbonato de sódio:



– Reação com álcool:



6. Um cilindro provido de um pistão móvel, que se desloca sem atrito, contém 3,2 g de gás hélio que ocupa um volume de 19,0 L sob pressão $1,2 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. Mantendo a pressão constante, a temperatura do gás é diminuída de 15 K e o volume ocupado pelo gás diminui para 18,2 L. Sabendo que a capacidade calorífica molar do gás hélio à pressão constante é igual a $20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a variação da energia interna neste sistema é aproximadamente igual a
- A. () -0,35 kJ. B. () -0,25 kJ. C. () -0,20 kJ.
 D. () -0,15 kJ. E. () -0,10 kJ.

Alternativa: D

Pela 1ª Lei da Termodinâmica, temos: $\Delta U = Q_p + W \Rightarrow \Delta U = n\bar{C}_p \cdot \Delta T - p \cdot \Delta V$

Como $n_{\text{He}} = \frac{m_{\text{He}}}{M_{\text{He}}} \Rightarrow n_{\text{He}} = \frac{3,2}{4} \Rightarrow n_{\text{He}} = 0,8 \text{ mol}$ e $\Delta V = 18,2 - 19 = -0,8 \text{ L}$, tem-se que:

$$\Delta U = (0,8 \text{ mol}) \cdot (20,8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \cdot (-15 \text{ K}) - (1,2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2) \cdot (-0,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) \Rightarrow$$

$$\Delta U = -249,6 \text{ J} + 96 \text{ J} \Rightarrow \Delta U = -153,6 \text{ J} \Rightarrow \Delta U = -0,15 \text{ kJ}$$

7. A 25 °C e 1 atm, considere o respectivo efeito térmico associado à mistura de volumes iguais das soluções relacionadas abaixo:
- I. Solução aquosa 1 milimolar de ácido clorídrico com solução aquosa 1 milimolar de cloreto de sódio.

- II. Solução aquosa 1 milimolar de ácido clorídrico com solução aquosa 1 milimolar de hidróxido de amônio.
- III. Solução aquosa 1 milimolar de ácido clorídrico com solução aquosa 1 milimolar de hidróxido de sódio.
- IV. Solução aquosa 1 milimolar de ácido clorídrico com solução aquosa 1 milimolar de ácido clorídrico.

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

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

Alternativa: D

- I. Efeito térmico desprezível (porém diferente de zero) referente à diluição dos íons H^+ e Na^+ .
- II. Efeito térmico da reação do HCl (ácido forte) com NH_4OH (base fraca), maior que o efeito térmico em I.
- III. Efeito térmico de reação do HCl (ácido forte) com $NaOH$ (base forte), maior que o efeito térmico em II.
- IV. Efeito térmico igual a zero, mistura de soluções de mesma concentração com o mesmo soluto.

Portanto: III > II > I > IV

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

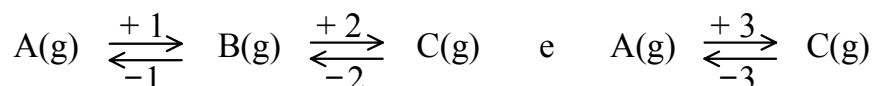
- A. () Benzeno B. () Ciclohexano C. () Ciclohexanona
D. () Ciclohexeno E. () n-Hexano

Alternativa: E

- A) $C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$
- B) $C_6H_{12} + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$
- C) $C_6H_{10}O + 8O_2 \rightarrow 6CO_2 + 5H_2O$
- D) $C_6H_{10} + \frac{17}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 5H_2O$
- E) $C_6H_{14} + \frac{19}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 7H_2O$

Como o ΔH de combustão é o calor envolvido na quebra e formação de ligações, temos que, quanto maior o número de ligações H – O formadas, maior o calor liberado, que é o que ocorre no caso do n – hexano.

9. Considere as reações representadas pelas equações químicas abaixo:



O índice positivo refere-se ao sentido da reação da esquerda para a direita e, o negativo, ao da direita para a esquerda. Sendo E_a a energia de ativação e ΔH a variação de entalpia, são feitas as seguintes afirmações, todas relativas às condições-padrão:

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

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

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

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

Das afirmações acima está(ão) CORRETA(S)

A. () apenas I e II.

B. () apenas I e III.

C. () apenas II e IV.

D. () apenas III.

E. () apenas IV.

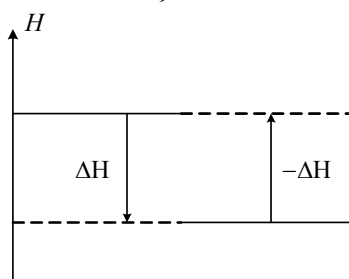
Alternativa: A

Analisando cada uma das afirmações, tem-se:

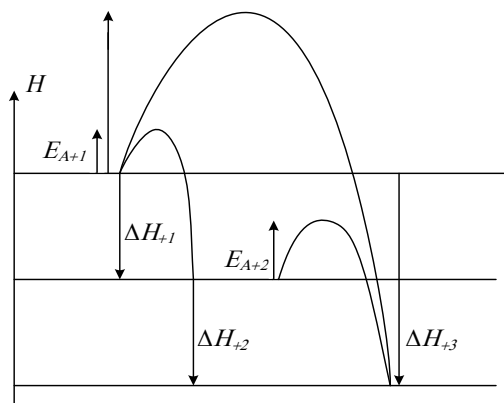
I. (V) A Lei de Hess afirma que o ΔH de um fenômeno só depende de seus estados inicial e final, e independe de seus estados intermediários. Portanto, como a soma das reações (+1) e (+2) é equivalente à reação (+3), pode-se concluir que:

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

II. (V) O ΔH da reação inversa é sempre $-\Delta H$ da reação direta. No gráfico:

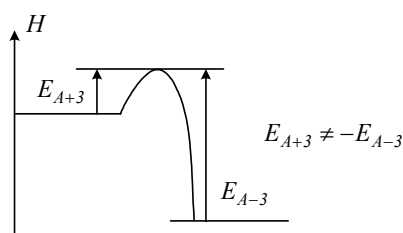


III. (F) Pode-se ter a seguinte situação mostrada no gráfico:



Nesse caso,
 $E_{A+3} \neq E_{A+1} + E_{A+2}$

IV. (F) Veja no gráfico:



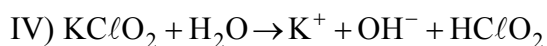
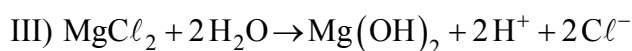
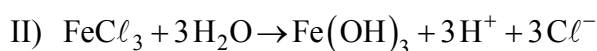
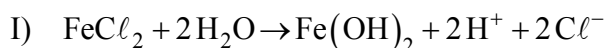
$$E_{A+3} \neq -E_{A-3}$$

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

- A. () $\text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{KClO}_2$
B. () $\text{MgCl}_2 > \text{KClO}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{FeCl}_2$
C. () $\text{KClO}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3$
D. () $\text{MgCl}_2 > \text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{KClO}_2$
E. () $\text{FeCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{KClO}_2 > \text{FeCl}_2$

Alternativa: C

Fazendo-se a hidrólise dos sais:



A solução que apresenta maior pH (mais básica) é a solução IV, pois forma-se uma base forte (KOH).

Entre as soluções I e III, o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é um pouco mais solúvel que o $\text{Fe}(\text{OH})_2$, tornando a solução um pouco mais básica que a de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, portanto $\text{pH}_{\text{III}} > \text{pH}_{\text{I}}$.

A solução mais ácida é a II, pois a base formada é a mais fraca.

Portanto: $\boxed{\text{KClO}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3}$

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

- I. A temperatura de fusão do ácido benzóico puro é 122°C , enquanto que a da água pura é 0°C .
II. A temperatura de ebulição de uma solução aquosa $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de cobre é maior do que a de uma solução aquosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ deste mesmo sal.
III. A temperatura de ebulição de uma solução aquosa saturada em cloreto de sódio é maior do que a da água pura.
IV. A temperatura de ebulição do etanol puro é $78,4^\circ\text{C}$, enquanto que a de uma solução alcoólica 10% (m/m) em água é $78,2^\circ\text{C}$.

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

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

Alternativa: C

- I. A diferença apresentada se refere apenas a uma propriedade física das substâncias puras.
II. A diferença se deve ao efeito coligativo provocado pelas diferentes concentrações de um mesmo soluto.
III. A diferença se deve ao efeito coligativo provocado pela adição de NaCl à água.
IV. A diferença se deve à formação de uma mistura azeotrópica.

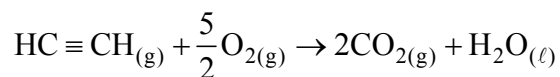
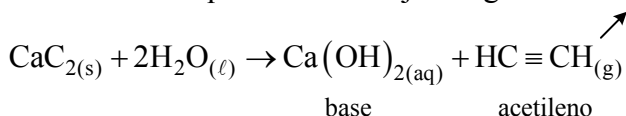
12. Um composto sólido é adicionado a um béquer contendo uma solução aquosa de fenolftaleína. A solução adquire uma coloração rósea e ocorre a liberação de um gás que é recolhido. Numa etapa posterior, esse gás é submetido à combustão completa, formando H_2O e CO_2 . Com base nestas informações, é CORRETO afirmar que o composto é:

- A. () $CO(NH_2)_2$. B. () CaC_2 . C. () $Ca(HCO_3)_2$.
D. () $NaHCO_3$. E. () $Na_2C_2O_4$.

Alternativa: B

De acordo com o enunciado, a adição do sólido torna a solução de fenolftaleína rósea, indicando um meio básico.

Como o gás liberado é posteriormente submetido a uma combustão completa, formando CO_2 e H_2O , subentende-se que o mesmo seja um gás combustível contendo carbono e hidrogênio.



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

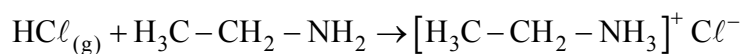
- I. Etilamina
- II. Dietilamina
- III. n-Hexano
- IV. Água pura

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

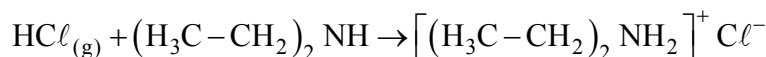
- A. () I, II, III e IV. B. () II, III, IV e I. C. () II, IV, I e III.
D. () III, IV, II e I. E. () IV, I, II e III.

Alternativa: E

I. e II. Formação do cloreto de etilamônio:



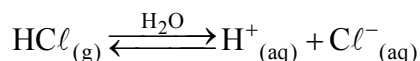
Formação do cloreto de dietilamônio:



A solubilidade do cloreto de etilamônio em etilamina é maior do que a solubilidade do dietilamônio em dietilamina. Portanto, devido à maior concentração de íons, a condutividade elétrica será maior na solução de etilamina do que na de dietilamina.

III. Devido à baixa polaridade do n-hexano, a solubilidade do HCl será desprezível, conseqüentemente esta solução apresentará a menor condutividade elétrica.

IV. A solução formada pela adição de $HCl_{(g)}$ na água pura apresentará a maior condutividade elétrica, pois, devido à alta polaridade da água, o HCl estará altamente ionizado.

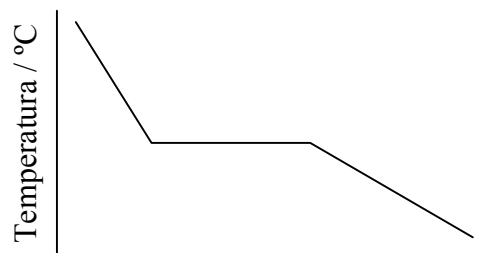


A condutividade elétrica de uma solução depende da concentração de íons.

Portanto: IV > I > II > III

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

- A. () A curva pode representar o resfriamento de uma mistura eutética.
- B. () A curva pode representar o resfriamento de uma substância sólida, que apresenta uma única forma cristalina.
- C. () A curva pode representar o resfriamento de uma mistura azeotrópica.
- D. () A curva pode representar o resfriamento de um líquido constituído por uma substância pura.
- E. () A curva pode representar o resfriamento de uma mistura líquida de duas substâncias que são completamente miscíveis no estado sólido.



Alternativa: B

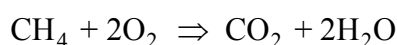
A constância na temperatura, durante um certo intervalo de tempo, indica mudança de fase no sistema.

Uma substância já no estado sólido não sofreria mudança de fase ao ser resfriada.

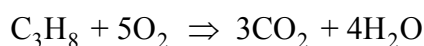
15. A 25 °C, uma mistura de metano e propano ocupa um volume (V), sob uma pressão total de 0,080 atm. Quando é realizada a combustão completa desta mistura e apenas dióxido de carbono é coletado, verifica-se que a pressão desse gás é de 0,12 atm, quando este ocupa o mesmo volume (V) e está sob a mesma temperatura da mistura original. Admitindo que os gases têm comportamento ideal, assinale a opção que contém o valor CORRETO da concentração, em fração em mols, do gás metano na mistura original.

- A. () 0,01 B. () 0,25 C. () 0,50
- D. () 0,75 E. () 1,00

Alternativa: D



$$P_x \qquad \qquad P_x$$



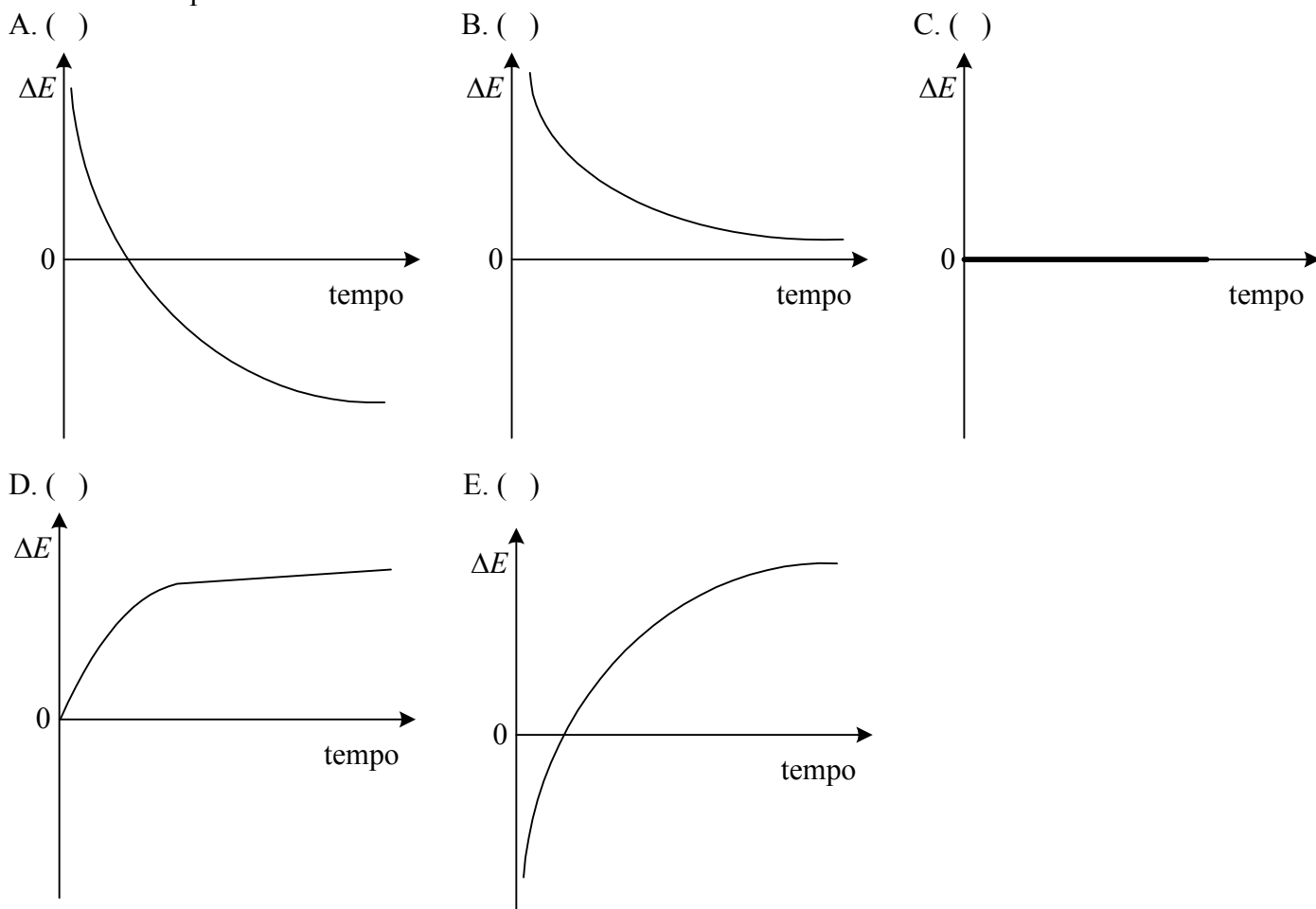
$$P_y \qquad \qquad 3P_y$$

$$\begin{cases} P_x + P_y = 0,08 \text{ atm} \\ P_x + 3P_y = 0,12 \text{ atm} \end{cases} \quad \therefore 2P_y = 0,04 \Rightarrow P_y = 0,02 \text{ atm e } P_x = 0,06 \text{ atm}$$

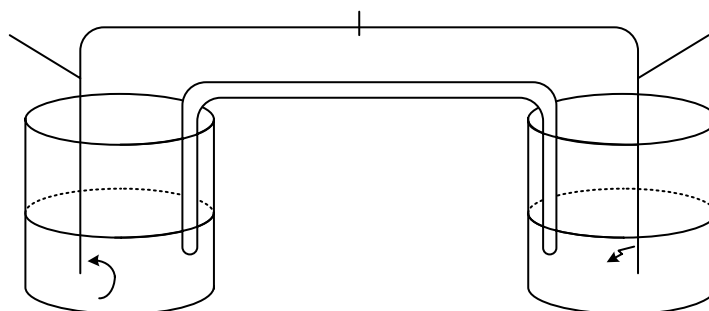
Como, nas mesmas condições, a relação entre as pressões parciais corresponde à relação entre os números de mol, temos:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{CH}_4} + n_{\text{C}_3\text{H}_8}} = \frac{0,06}{0,06 + 0,02} \Rightarrow \boxed{X_{\text{CH}_4} = 0,75}$$

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

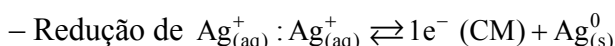
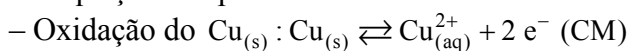


Alternativa: B



Em um primeiro momento, só ocorre reação em B.

As equações do processo são:



Quando o eletrodo de $\text{Cu}_{(s)}$ estiver revestido totalmente (na parte imersa em solução) por Ag, tem-se em A e em B o par $\text{Ag}_{(aq)}^+ / \text{Ag}_{(s)}^0$.

Como em B $[\text{Ag}^+]$ é menor que em A, a meia-célula A terá redução de $\text{Ag}_{(aq)}^+$ e a meia-célula B terá oxidação de $\text{Ag}_{(s)}$. Com isso, verifica-se uma d.d.p. que, com o tempo, tende a zero.

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

A. () Polietileno

B. () Polipropileno

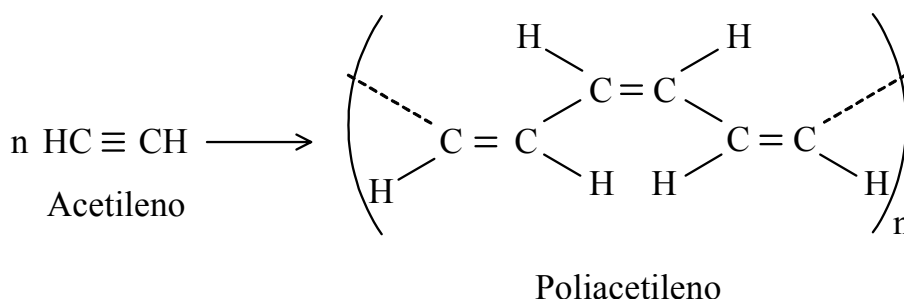
C. () Poliestireno

D. () Poliacetileno

E. () Poli (tetrafluor-etileno)

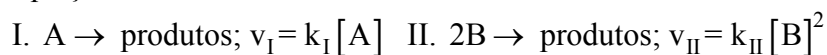
Alternativa: D

A condução de energia elétrica em materiais no estado sólido se deve à presença de elétrons livres ou deslocalizados.



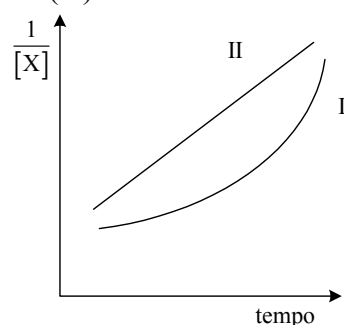
A condutividade elétrica no poliacetileno se deve aos elétrons π deslocalizados (ligações duplas conjugadas).

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

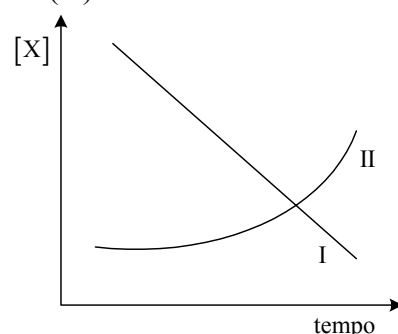


Considerando que, nos gráficos, $[\text{X}]$ representa a concentração de A e de B para as reações I e II, respectivamente, assinale a opção que contém o gráfico que melhor representa a lei de velocidade das reações I e II.

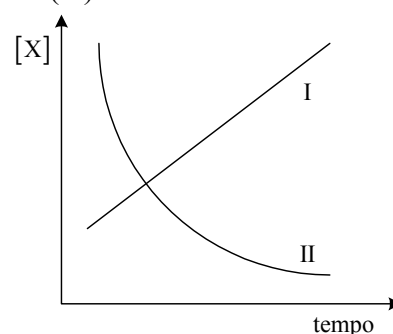
A. ()



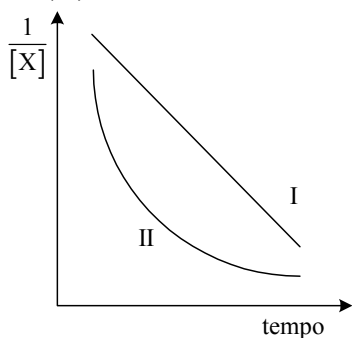
B. ()



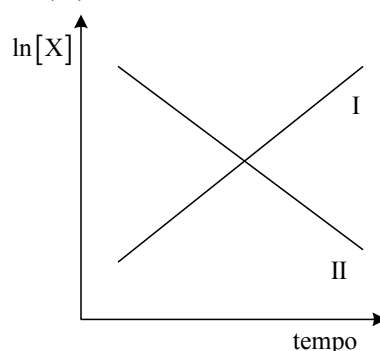
C. ()



D. ()



E. ()


Alternativa: A

A equação de dependência da $[X]$ com o tempo pode ser deduzida para os dois casos como mostrado a seguir:

$$\text{I. } v_I = -\frac{d[A]}{dt} = k_I[A] \Rightarrow -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} \cdot d[A] = \int_0^t k_I \cdot dt \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -\ln[A] + \ln[A]_0 = k_I t \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_I t \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_I t} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} e^{k_I t}$$

Portanto, $\frac{1}{[A]}$ x tempo é uma exponencial crescente.

$$\text{II. } v_{II} = -\frac{d[B]}{dt} = k_{II}[B]^2 \Rightarrow -\int_{[B]_0}^{[B]} \frac{1}{[B]^2} \cdot d[B] = \int_0^t k_{II} \cdot dt \Rightarrow \frac{1}{[B]} - \frac{1}{[B]_0} = k_{II} t \Rightarrow \frac{1}{[B]} = \frac{1}{[B]_0} + k_{II} t$$

Portanto, $\frac{1}{[B]}$ x tempo é uma reta crescente.

Observação: A questão pode ser resolvida considerando que a $[X]$ irá diminuir em ambos os casos.

Portanto, para gráficos de $\frac{1}{[X]}$ teremos curvas crescentes e para gráficos de $[X]$ ou $\ln [X]$ teremos

curvas decrescentes. A alternativa (A) é a única que traz um gráfico de $\frac{1}{[X]}$ com ambas as curvas crescentes.

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

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



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

A. () $1,0 \cdot 10^{-10}$

B. () $7 \cdot 10^{-7}$

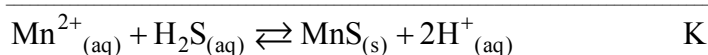
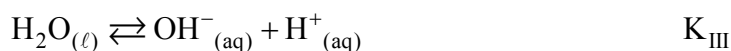
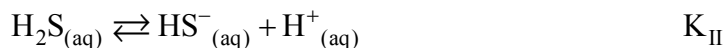
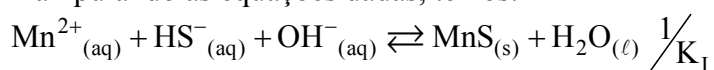
C. () $4 \cdot 10^{-2}$

D. () $1,0 \cdot 10^{-1}$

E. () $1,5 \cdot 10^4$

Alternativa: D

Manipulando as equações dadas, temos:



Sendo $K = \frac{1}{K_{\text{I}}} \cdot K_{\text{II}} \cdot K_{\text{III}}$

$$K = \frac{1}{3 \cdot 10^{-11}} \cdot 9,5 \cdot 10^{-8} \cdot 1,0 \cdot 10^{-14} \Rightarrow K = 3,17 \cdot 10^{-11}$$

Como $K = \frac{[\text{H}^{+}]^2}{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}$, temos: $3,17 \cdot 10^{-11} = \frac{(2,5 \cdot 10^{-7})^2}{2 \cdot 10^{-2} [\text{H}_2\text{S}]}$

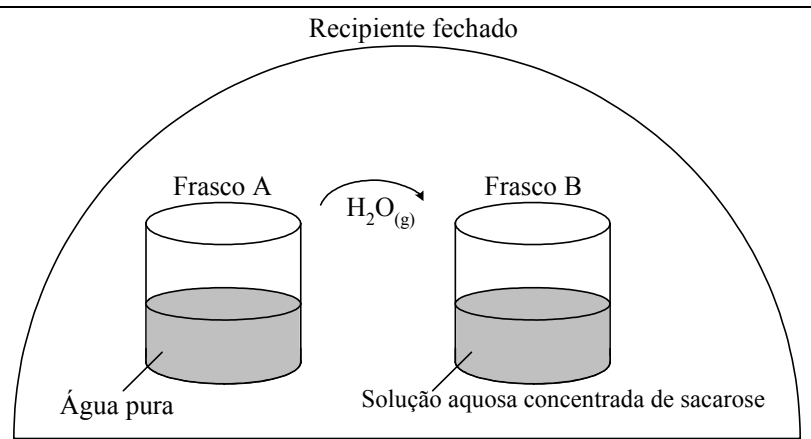
$$\Rightarrow [\text{H}_2\text{S}] = \frac{6,25 \cdot 10^{-14}}{6,34 \cdot 10^{-13}} \cong 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

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

- A. () os volumes dos líquidos nos frascos A e B não apresentam alterações visíveis.
- B. () o volume do líquido no frasco A aumenta, enquanto que o do frasco B diminui.
- C. () o volume do líquido no frasco A diminui, enquanto que o do frasco B aumenta.
- D. () o volume do líquido no frasco A permanece o mesmo, enquanto que o do frasco B diminui.
- E. () o volume do líquido no frasco A diminui, enquanto que o do frasco B permanece o mesmo.

Alternativa: C

O ar atmosférico permite o livre trânsito de solvente (água), mas impede o trânsito do soluto. Como a pressão máxima de vapor em B é menor do que em A (efeito tonoscópico pela presença de soluto não-volátil), o solvente vai passando do meio hipotônico A para o meio hipertônico B, como no fenômeno da osmose. Portanto, o volume de A diminui e o de B aumenta.

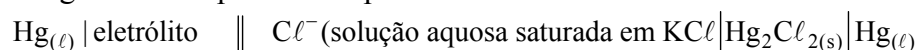


- 21.** Qualitativamente (sem fazer contas), como você explica o fato de a quantidade de calor trocado na vaporização de um mol de água no estado líquido ser muito maior do que o calor trocado na fusão da mesma quantidade de água no estado sólido?

Resolução:

O calor trocado na vaporização é maior que o trocado na fusão, pois há rompimento das ligações intermoleculares (pontes ou ligações de hidrogênio) e na fusão só há o enfraquecimento das pontes de hidrogênio, levando ao rompimento do retículo cristalino.

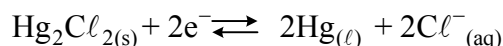
- 22.** Considere o elemento galvânico representado por:



- Preveja se o potencial do eletrodo representado no lado direito do elemento galvânico será maior, menor ou igual ao potencial desse mesmo eletrodo nas condições-padrão. Justifique sua resposta.
- Se o eletrólito no eletrodo à esquerda do elemento galvânico for uma solução $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$, preveja se o potencial desse eletrodo será maior, menor ou igual ao potencial desse mesmo eletrodo nas condições-padrão. Justifique sua resposta.
- Faça um esboço gráfico da forma como a força eletromotriz do elemento galvânico (ordenada) deve variar com a temperatura (abscissa), no caso em que o eletrodo do lado esquerdo do elemento galvânico seja igual ao eletrodo do lado direito nas condições-padrão.

Resolução:

- a) Lado direito do elemento galvânico:

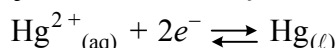


Verifica-se que a concentração molar dos íons Cl^- na solução saturada de KCl é maior que nas condições-padrão de $1,0 \text{ mol/L}$. Logo, o potencial do eletrodo é menor, de acordo com a equação de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cl}^-]^2$$

Se a $[\text{Cl}^-]$ aumenta, E diminui.

- b) No eletrodo à esquerda, temos o eletrólito $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ com concentração molar $0,002 \text{ mol/L}$, ou seja, uma concentração molar menor que as condições-padrão de $1,0 \text{ mol/L}$:



De acordo com a equação de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} \Rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{1}{2 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln (5 \cdot 10^2)$$

ou seja, com a diminuição da $[\text{Hg}^{2+}]$ o E diminui.

- c) Como o eletrodo esquerdo é igual ao direito nas condições-padrão, temos:



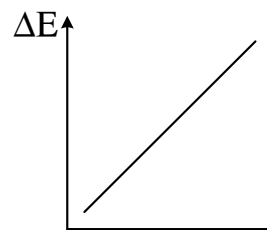
No item a) previu-se que o potencial do lado direito é menor, obrigando a meia-célula da esquerda a reduzir.

Sendo $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q_c$ e $\Delta E^0 = 0$ (eletrodos quimicamente iguais): $\Delta E = -\frac{RT}{nF} \cdot \ln Q_c$.

Como $Q_c < 1$ ($[Cl^-]_{\text{esquerda}} < [Cl^-]_{\text{direita}}$): $\ln Q_c < 0$

$\Rightarrow \Delta E = \left| \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q_c \right|$. Sendo o valor Q_c definido e fixo para esta

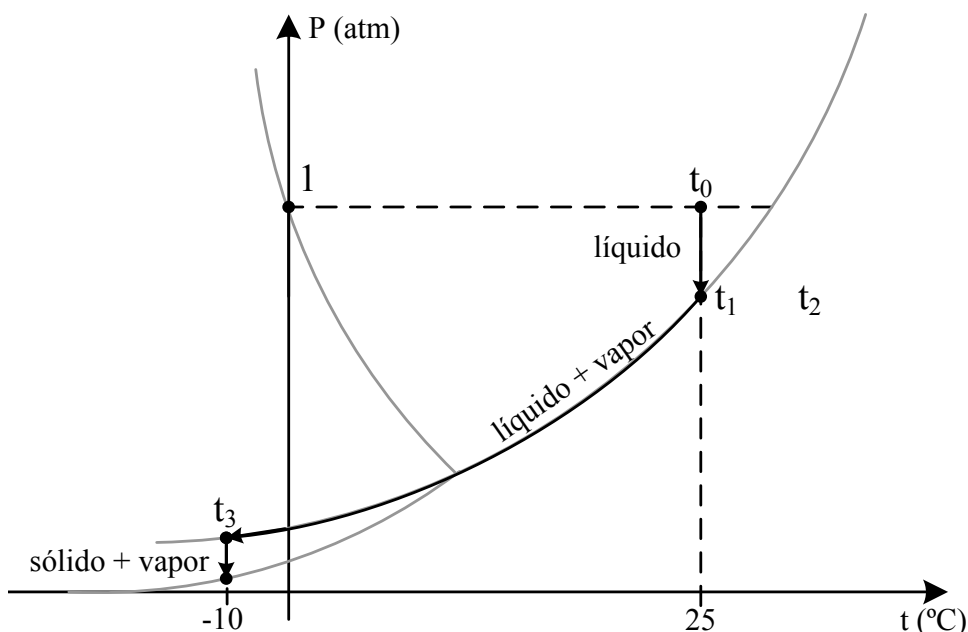
situação, o aumento da temperatura provoca variação linear crescente de ΔE , como mostra o gráfico:



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

Resolução:

Inicialmente, tem-se pressão de 1 atm e temperatura de 25 °C. Com o deslocamento do pistão, passa-se a ter um equilíbrio líquido \rightleftharpoons vapor, tendo sido atingido o valor da pressão máxima de vapor. Com o abaixamento da temperatura, o equilíbrio se mantém (com pressão máxima de vapor cada vez menor).



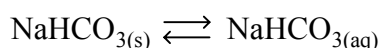
Com o resfriamento muito lento, o líquido estará em uma situação metaestável, chamada de sobrefusão. Com a agitação, o sistema solidifica, e a pressão máxima de vapor experimenta brusca queda. Veja no gráfico:

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

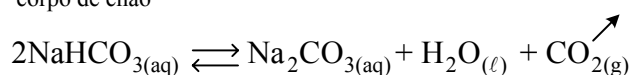
- Explique, utilizando equações químicas, o que ocorre durante o aquecimento, considerando que ainda se observa bicarbonato de sódio sólido durante todo esse processo.
- Após o processo de aquecimento, o conteúdo do béquer foi resfriado até 25 °C. Discuta qual foi a quantidade de sólido observada logo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

Resolução:

- Haverá decomposição do bicarbonato, com produção de CO₂. O bicarbonato decomposto fará diminuir a massa do corpo de chão, mas, como o sistema terá apenas o equilíbrio deslocado, ainda teremos corpo de chão. Observe as equações:



corpo de chão



- A quantidade de sólido (corpo de chão) após o resfriamento será menor, pois parte dela foi decomposta em sistema aberto.

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

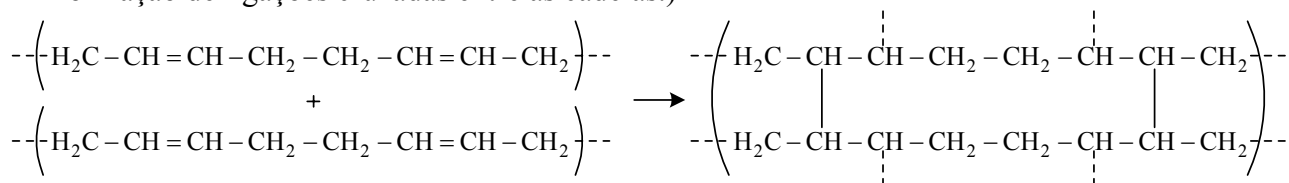
- Preveja o que será observado caso o mesmo tratamento térmico for novamente realizado nos materiais poliméricos A e B. Justifique sua resposta.
- Baseando-se na resposta ao item a), preveja a solubilidade dos materiais em solventes orgânicos.

Resolução:

Pelas características observadas, os dois materiais poliméricos tratam-se de:

A: polímero termoplástico (rígido à temperatura ambiente e flexível em temperaturas maiores)

B: elastômero (flexível à temperatura ambiente e rígido em temperaturas maiores, devido à formação de ligações cruzadas entre as cadeias.)



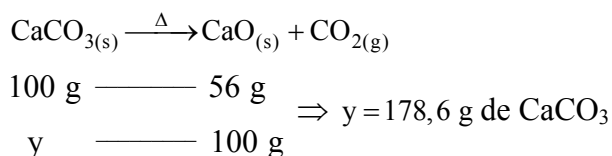
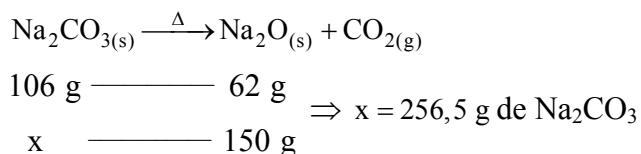
- Considerando que o tratamento térmico é o aquecimento e posterior resfriamento, temos que:
 O material polimérico A (rígido após o 1º tratamento térmico) se tornará flexível após o 2º aquecimento e rígido novamente após o 2º resfriamento.
 O material polimérico B (rígido após o 1º tratamento térmico) se manterá rígido ao longo de todo tratamento térmico posterior.

- b) A solubilidade do material polimérico A não sofrerá alteração pelo tratamento térmico. A solubilidade do material polimérico B diminui consideravelmente, uma vez que as cadeias poliméricas estarão firmemente unidas por ligações covalentes.

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

Resolução:

Para 1,00 kg de vidro, temos: $\begin{cases} 750 \text{ g SiO}_2 \\ 150 \text{ g Na}_2\text{O} \\ 100 \text{ g CaO} \end{cases}$



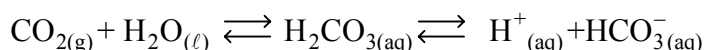
Serão necessários 750 g de SiO₂, 256,5 g de Na₂CO₃ e 178,6 g de CaCO₃ para produzir 1,00 kg de vidro.

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

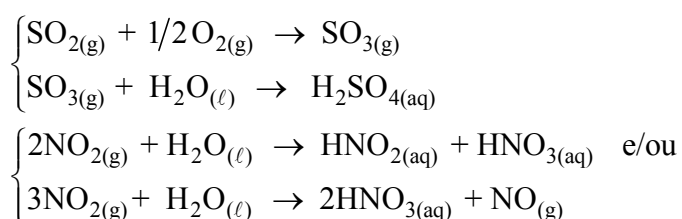
Resolução:

A chuva que apresenta um pH < 5,6 é considerada artificialmente ácida.

Em ambiente não poluído, a presença de CO₂ diminui o pH da chuva de acordo com a reação:



Em ambiente poluído, os principais gases responsáveis pela chuva ácida são: SO₂ (ou SO₃) e NO₂



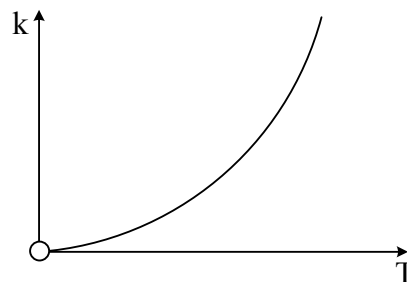
- 28.** Considere uma reação química endotérmica entre reagentes, todos no estado gasoso.
- Esboce graficamente como deve ser a variação da constante de velocidade em função da temperatura.
 - Conhecendo-se a função matemática que descreve a variação da constante de velocidade com a temperatura é possível determinar a energia de ativação da reação. Explique como e justifique.
 - Descreva um método que pode ser utilizado para determinar a ordem da reação.

Resolução:

- a) Pela equação de Arrhenius, que é dada por

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT}$$

verifica-se que a variação de k com a temperatura é uma exponencial crescente, cujo esboço é:



- b) Aplicando-se \ln em ambos os membros da equação de Arrhenius, temos:

$$\ln k = \ln \left(A \cdot e^{-E_A/RT} \right) \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

O gráfico $\ln k \times \frac{1}{T}$ é uma reta, cujo coeficiente angular ($\text{tg } \theta$) vale $-\frac{E_A}{R}$.

Equacionando: $\text{tg } \theta = -\frac{E_A}{R}$, em que $\text{tg } \theta$ e R são conhecidos. Determina-se então o valor de E_A .

- c) Mede-se a velocidade da reação (v_0) para reagentes e catalisador em determinadas concentrações.

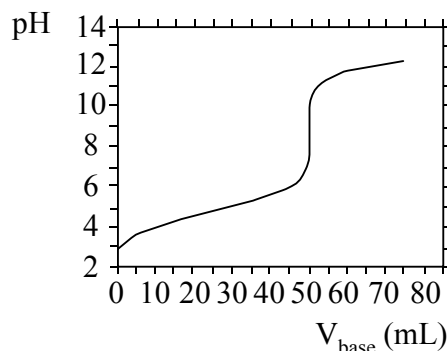
Dobra-se a concentração de um dos reagentes ou catalisador, mantendo-se outras concentrações constantes, medindo-se novamente a velocidade (v_1). Com isso, $\frac{v_1}{v_0} = 2^\alpha$, em que α é a ordem do

reagente ou catalisador, cuja concentração foi modificada.

Repete-se o mesmo procedimento para os outros reagentes e para o catalisador, determinando-se as demais ordens. A ordem global da reação será dada pela soma das ordens de cada componente.

- 29.** Considere a curva de titulação ao lado, de um ácido fraco com uma base forte.

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



Resolução:

- a) O ponto de equivalência é o ponto de inflexão do gráfico apresentado. Portanto, $\text{pH} \approx 9$.

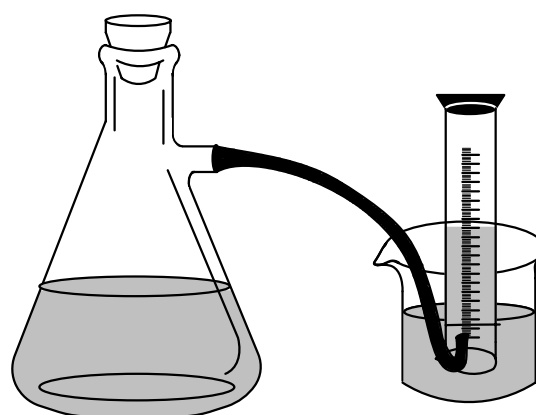
- b) O sistema se comporta como tampão quando ainda há ácido fraco, e, mesmo com a adição de base, o pH sofre variações menores, como no intervalo $0 < V_{\text{base}} < 45 \text{ mL}$.
- c) Pela equação de Hendersen-Hasselbach, tem-se: $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$.

$$\text{Como } \text{pH} = \text{pKa} \Rightarrow \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = 0 \Rightarrow [\text{sal}] = [\text{ácido}]$$

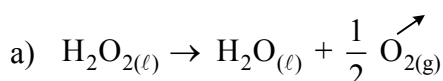
Mas a concentração de ambos se iguala quando se adiciona ao ácido a metade do volume de base adicionado no ponto de equivalência ($V = 50 \text{ mL}$). Portanto, $V_{\text{base}} = 25 \text{ mL}$.

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

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



Resolução:



- b) Porque o MnO_2 atua como catalisador do processo (uma vez que a massa do sólido não sofreu variação), aumentando a velocidade da reação e, conseqüentemente, do borbulhamento de O_2 no frasco C.

Comentário:

Parabéns à banca examinadora do ITA pela melhor prova de Química dos últimos anos. Com questões bem elaboradas e de dificuldade média o aluno pode ser adequadamente avaliado. Destaque para as questões 22 e 23 que apresentaram alto nível de dificuldade sem sair do conteúdo programático do Ensino Médio. Esperamos que esta nova tendência se confirme com o tempo.