

## QUÍMICA

---

AS QUESTÕES NUMÉRICAS DEVEM SER DESENVOLVIDAS SEQUENCIALMENTE ATÉ O FINAL.

---

### Constantes

Constante de Avogadro ( $N_A$ ) =	$6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday (F) =	$9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Carga elementar =	$1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante dos gases (R) =	$8,21 \times 10^{-2} \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante de Planck (h) =	$6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Velocidade da luz no vácuo =	$3,0 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Número de Euler (e) =	2,72

### Definições

Pressão:  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2} = 1,01325 \text{ bar}$

Energia:  $1 \text{ J} = 1 \text{ N}\cdot\text{m} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2} = 6,24 \times 10^{18} \text{ eV}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP):  $0^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ atm}$

Condições ambientes:  $25^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ atm}$

Condições padrão:  $1 \text{ bar}$ ; concentração das soluções =  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão.

(s) = sólido. (l) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (conc) = concentrado. (ua) = unidades arbitrárias.

u.m.a. = unidade de massa atômica. [X] = concentração da espécie química X em  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\ln X = 2,3 \log X$

EPH = eletrodo padrão de hidrogênio

### Massas Molares

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
H	1	1,01	Ca	20	40,08
C	6	12,01	Cr	24	52,00
N	7	14,01	Fe	26	55,85
O	8	16,00	Ni	28	58,69
Na	11	22,99	Cu	29	63,55
Mg	12	24,31	Ga	31	69,72
Al	13	26,98	Ag	47	107,87
Cl	17	35,45	Au	79	196,97
S	16	32,06	Pb	82	207,19
K	19	39,10			

---

**Questão 1.** Sejam dados os seguintes pares redox e seus respectivos potenciais padrão de eletrodo, a 25 °C.

Semirreação	E° (V versus EPH)	Semirreação	E° (V versus EPH)
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,50

Com base nessas informações, responda aos itens abaixo sobre a tendência à corrosão de metais em diferentes meios.

- Apresente os elementos metálicos listados na tabela em ordem decrescente (do maior para o menor) de tendência à corrosão.
- Se esses elementos metálicos forem mergulhados em uma solução desaerada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , quais deles sofrerão corrosão? Justifique.
- Se a solução do item b) for aerada, a tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada? Se sim, quais sofrerão corrosão? Justifique.
- Se os elementos metálicos forem mergulhados em uma solução aquosa desaerada de  $\text{NaOH}$  a  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , quais deles sofrerão corrosão? Justifique.
- Se a solução do item d) for substituída por uma de  $\text{NaOH}$  a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e aerada, a tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada? Se sim, quais sofrerão corrosão? Justifique.

Dado eventualmente necessário:  $\log 2 = 0,3$ .

**Questão 2.** Três regiões industrializadas apresentaram as seguintes concentrações (em partes por milhão em volume) de óxidos gasosos em suas atmosferas:

Região	Gás(es) presente(s)	Concentração (ppm <sub>v</sub> )
<b>R</b>	$\text{CO}_2$	$5,00 \times 10^2$
<b>S</b>	$\text{NO}_2$	4,00
	$\text{NO}$	$1,45 \times 10^1$
<b>T</b>	$\text{SO}_2$	$2,00 \times 10^3$

Sabe-se que a chuva ácida se refere à água da chuva com pH menor que 5,6 (equivale a  $[\text{H}^+] > 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Considere a pressão atmosférica igual a 1 atm e a formação apenas dos ácidos  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_3$  na dissolução dos gases.

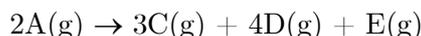
- Determine a concentração molar de  $\text{H}^+$  esperada para a água da chuva em cada uma das regiões.
- Organize as regiões em ordem crescente de pH esperado da água da chuva.
- Qual(is) região(ões) pode(m) sofrer os efeitos negativos de uma chuva ácida?

Dados eventualmente necessários:  $K_{\text{H}}$  = constante da lei de Henry,  $K_{\text{a}}$  = constante de ionização da espécie ácida A formada na solubilização do gás X.

Substância X	$K_{\text{H}}$ ( $\text{mol}\cdot\text{atm}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$K_{\text{a1}}$	$K_{\text{a2}}$
	$\text{X}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{X}(\text{aq})$	$\text{HA}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$	$\text{HA}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{A}^{2-}(\text{aq})$
$\text{CO}_2$	0,04	$4,5 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-11}$

<b>NO<sub>2</sub></b>	0,01	$7,0 \times 10^{-4}$	-----
<b>NO</b>	0,002		
<b>SO<sub>2</sub></b>	0,04	$1,2 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-8}$

**Questão 3.** Um reator químico, projetado com uma válvula de alívio de pressão que é acionada a 8,5 atm, contém uma mistura gasosa composta por quantidades iguais de um reagente (A) e de uma substância inerte (B), a 10 °C e 2 atm. Ao elevar rapidamente a temperatura do reator para 293 °C, o reagente A começa a se decompor de acordo com a seguinte equação estequiométrica genérica:



Sabendo que a velocidade de consumo de A nessa temperatura é dada por  $v_A = -0,25 \times (P_A)^0$  (em  $\text{atm}\cdot\text{h}^{-1}$ ), onde  $P_A$  corresponde à pressão parcial da substância A, responda:

- Após quanto tempo de reação a válvula de alívio é acionada?
- Quais as pressões parciais de cada espécie (A, B, C, D e E) presente no reator no momento do acionamento da válvula de alívio?
- Assumindo 100% de rendimento da reação, qual a quantidade máxima de mistura gasosa que pode ser adicionada ao reator sem que a válvula de alívio seja acionada?

**Questão 4.** O poder calorífico é um indicativo do potencial energético dos combustíveis, sendo que a diferença entre o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) equivale à energia necessária para a vaporização da água formada numa reação de combustão completa. Sabe-se que o PCS do metano é  $55 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  e do etanol é  $30 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  e que a entalpia de vaporização da água é  $\Delta H_{\text{vap,H}_2\text{O}} = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- Calcule os valores do PCI do metano e do etanol, em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Sabendo que o gás natural é composto principalmente por metano e que os outros componentes possuem PCS muito inferiores ao deste gás, estime a porcentagem em massa de metano presente em um gás natural cujo  $\text{PCS} = 52 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .
- Explique por que o PCS do metano é muito superior ao do etanol.

**Questão 5.** Sulfeto de níquel é pouco solúvel em água, apresentando a constante do produto de solubilidade igual a  $K_{\text{ps}} = 4 \times 10^{-19}$ . Ao adicionar 18,15 g desse sal a 1 L de água e, em seguida, ajustar o pH do meio com adição de ácido sulfúrico, observou-se a solubilização do sal com formação de ácido sulfídrico. Desprezando-se a variação de volume do meio reacional pela adição do ácido e dadas as constantes de ionização do ácido sulfídrico  $K_{\text{a1}} = 1 \times 10^{-7}$  e  $K_{\text{a2}} = 1 \times 10^{-14}$ , determine:

- A constante de equilíbrio K da reação de solubilização do sulfeto de níquel em meio ácido.
- A faixa de valores de pH na qual todo o sulfeto de níquel é solubilizado.
- A porcentagem de sulfeto de níquel solubilizado quando o pH do meio for 3.

**Questão 6.** Considere a combustão de um determinado alceno com uma quantidade definida de ar em excesso. Considere, ainda, que o ar é composto apenas por nitrogênio e oxigênio numa proporção molar de 3,76 e que o nitrogênio não sofre oxidação durante a combustão. Para esta reação, determine a porcentagem do(s) gás(es) em cada uma das situações descritas abaixo.

- Na combustão incompleta do alceno com ar em excesso, além dos produtos esperados numa combustão completa, há a formação de monóxido de carbono na proporção molar de 1 para 8 em relação ao dióxido de carbono. Além disso, a quantidade em mol de  $\text{O}_2$  que sobrou após a reação é

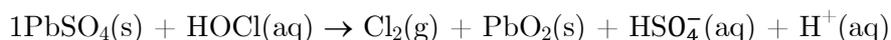
igual à de carbono no início da reação. Com base nessas informações, determine a composição percentual aproximada dos gases resultantes da reação, considerando a remoção prévia da água.

b) Determine o percentual de ar em excesso na reação de combustão completa do alceno.

**Questão 7.** Responda às seguintes questões:

- a) Sabe-se que a primeira afinidade eletrônica do oxigênio é exotérmica ( $-141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e a segunda é altamente endotérmica ( $+798 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Justifique a razão pela qual a maioria dos compostos iônicos contendo oxigênio são encontrados na forma do ânion  $\text{O}^{2-}$ .
- b) A primeira energia de ionização para o oxigênio ( $1313,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é menor do que a primeira energia de ionização para o nitrogênio ( $1402,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), enquanto um comportamento oposto é observado para a segunda energia de ionização para oxigênio ( $3388,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e nitrogênio ( $2856 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Justifique esse comportamento.
- c) A primeira energia de ionização para o sódio ( $495,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é consideravelmente maior que a do potássio ( $418,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Um comportamento semelhante pode ser observado para o magnésio ( $737,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e para o cálcio ( $589,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). No entanto, essa tendência não é observada para os elementos alumínio ( $577,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e gálio ( $578,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Justifique esses comportamentos.

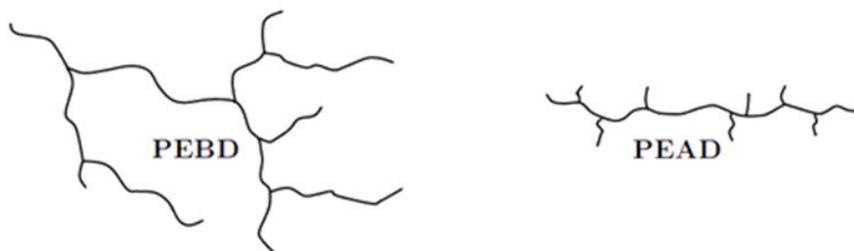
**Questão 8.** Considere a reação de oxirredução não balanceada de um mol de sulfato de chumbo com ácido hipocloroso, a  $25^\circ\text{C}$ .



Para esta reação, a variação de entalpia padrão é  $\Delta H_f^\circ = +19,9 \text{ kJ}$ . Sabe-se que o potencial de eletrodo padrão da espécie que sofre oxidação é  $+1,63 \text{ V}$  e o da espécie que sofre redução é  $+1,61 \text{ V}$ .

- a) Escreva as semirreações, a reação global balanceada e o potencial padrão da reação global.
- b) Determine a variação de energia interna da reação ( $\Delta U_f^\circ$ ), considerando comportamento ideal das espécies.
- c) Justifique termodinamicamente a diferença entre os valores de  $\Delta H_f^\circ$  e  $\Delta U_f^\circ$  para a reação acima.

**Questão 9.** O polietileno é um polímero largamente utilizado devido às suas características estruturais e às suas propriedades. Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, diferentes tipos de polietileno podem ser produzidos. Dois dos principais tipos de polietileno são: polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD), ilustrados abaixo:



- a) Escreva a fórmula estrutural do monômero do polietileno e também do produto de polimerização com três unidades repetitivas do monômero. Qual é o nome dessa reação de polimerização?
- b) Como a linearidade da cadeia do polímero afeta sua rigidez? Pelo critério de linearidade, qual dos dois polímeros (PEBD ou PEAD) seria mais rígido?

- c) Como a cristalinidade de um polímero afeta sua transparência/opacidade? Pelo critério da cristalinidade, qual dos dois polímeros (PEBD ou PEAD) teria maior transparência?

**Questão 10.** Considere o composto 2,4-pentanodiona.

- a) Escreva, utilizando fórmulas estruturais, a equação química que representa o equilíbrio tautomérico deste composto com a sua forma enólica.
- b) Desenhe as estruturas de ressonância da forma enólica do item a).
- c) Explique por que a 2,4-pentanodiona é um composto ácido.