

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

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) = circuito metálico; (conc) = concentrado; (ua) = unidades arbitrárias; [A] = concentração da espécie química A em mol L⁻¹.

MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)
H	1	1,01	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

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).

Questão 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.

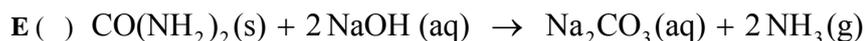
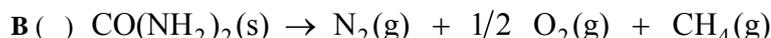
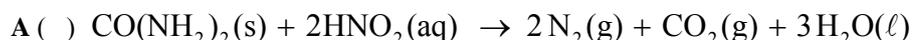
Questão 2. Considere os seguintes óxidos (I, II, III, IV e V):

I. CaO II. N₂O₅ III. Na₂O IV. P₂O₅ V. SO₃

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

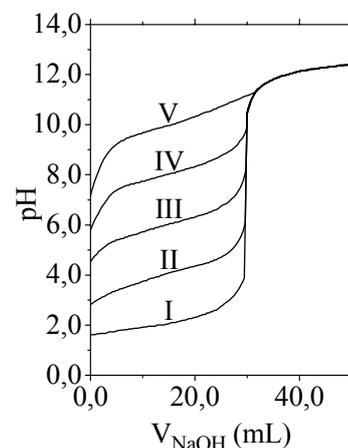
A () Apenas I e IV B () Apenas I, III e V C () Apenas II e III D () Apenas II, IV e V E () Apenas III e V

Questão 3. Assinale a opção que apresenta a equação química que representa uma reação envolvendo a uréia [CO(NH₂)₂] que NÃO ocorre sob aquecimento a 90 °C e pressão de 1 atm.



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

- a) A figura mostra as curvas de titulação de 30,0 mL de diferentes ácidos (I, II, III, IV e V), todos a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, com uma solução aquosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH.
 b) 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

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

Questão 5. Considere as seguintes afirmações a respeito da variação, em módulo, da entalpia (ΔH) e da energia interna (ΔU) das reações químicas, respectivamente representadas pelas equações químicas abaixo, cada uma mantida a temperatura e pressão constantes:

- I. $\text{H}_2\text{O(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2\text{(g)}$; $|\Delta H_{\text{I}}| > |\Delta U_{\text{I}}|$
 II. $4\text{NH}_3\text{(g)} + \text{N}_2\text{(g)} \rightarrow 3\text{N}_2\text{H}_4\text{(g)}$; $|\Delta H_{\text{II}}| < |\Delta U_{\text{II}}|$
 III. $\text{H}_2\text{(g)} + \text{F}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{HF(g)}$; $|\Delta H_{\text{III}}| > |\Delta U_{\text{III}}|$
 IV. $\text{HCl(g)} + 2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{HClO}_4\text{(l)}$; $|\Delta H_{\text{IV}}| < |\Delta U_{\text{IV}}|$
 V. $\text{CaO(s)} + 3\text{C(s)} \rightarrow \text{CO(g)} + \text{CaC}_2\text{(s)}$; $|\Delta H_{\text{V}}| > |\Delta U_{\text{V}}|$

Das afirmações acima, estão CORRETAS

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

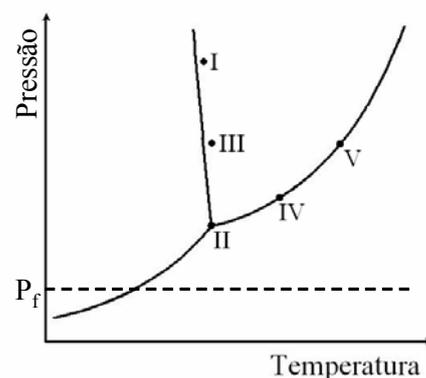
Questão 6. Considere as afirmações abaixo, todas relativas à temperatura de 25°C , sabendo que os produtos de solubilidade das substâncias hipotéticas XY, XZ e XW são, respectivamente, iguais a 10^{-8} , 10^{-12} e 10^{-16} , naquela temperatura.

- I. Adicionando-se 1×10^{-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 1×10^{-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 1×10^{-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(ão) CORRETA(S)

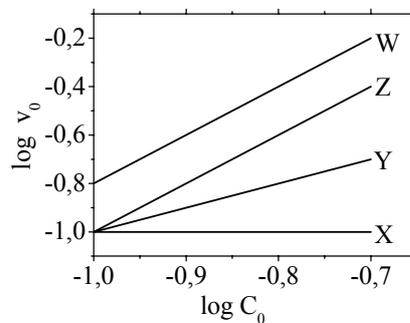
- A () apenas I e II. B () apenas I e III. C () apenas II. D () apenas III e IV. E () apenas IV.

Questão 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(is) 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 .



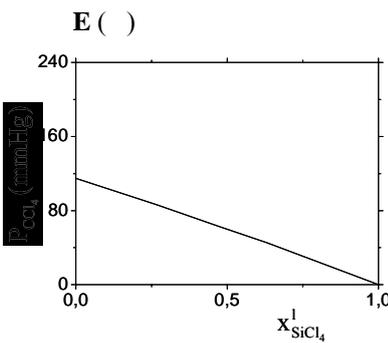
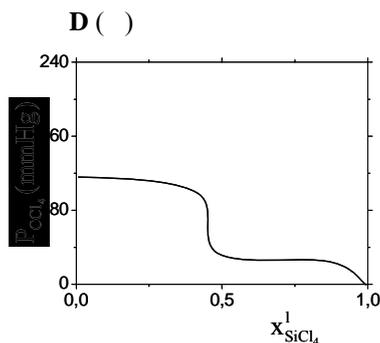
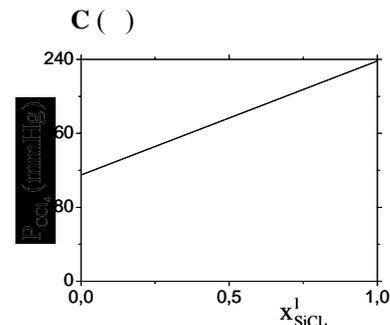
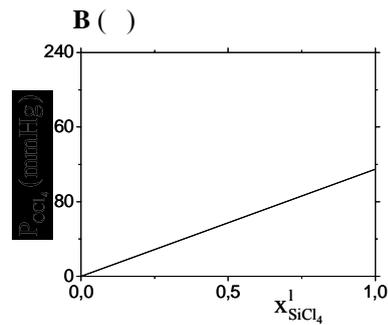
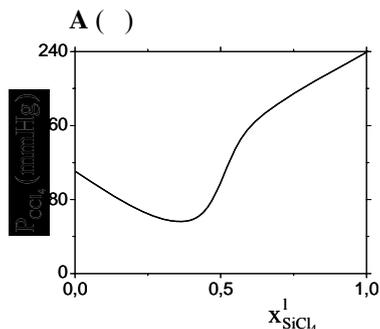
- A () $n_{\text{I}} < n_{\text{III}}$ B () $n_{\text{I}} < n_{\text{IV}}$ C () $n_{\text{III}} < n_{\text{II}}$
 D () $n_{\text{III}} < n_{\text{V}}$ E () $n_{\text{IV}} < n_{\text{V}}$

Questão 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 B () 4 C () 5 D () 6 E () 7

Questão 13. Considere soluções de $\text{SiCl}_4/\text{CCl}_4$ de frações molares variáveis, todas a 25°C . Sabendo que a pressão de vapor do CCl_4 a 25°C é igual a 114,9 mmHg, assinale a opção que mostra o gráfico que melhor representa a pressão de vapor de CCl_4 (P_{CCl_4}) em função da fração molar de SiCl_4 no líquido ($x_{\text{SiCl}_4}^l$).



Questão 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 α 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 () $P = [1 + (5/2)\alpha] P_0$

Questão 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 mol L^{-1} de nitrato de chumbo.

Eletrodo b: Placa de níquel metálico mergulhada em uma solução aquosa 1 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 : $K_{\text{ps}}(\text{PbI}_2) = 8,5 \times 10^{-9}$

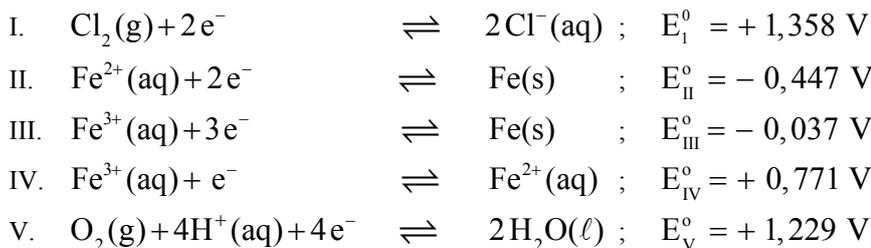
Potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão:

$$E_{\text{Pb/Pb}^{2+}}^0 = -0,13 \text{ V}; \quad E_{\text{Ni/Ni}^{2+}}^0 = -0,25 \text{ V}; \quad E_{\text{I}^-/\text{I}_2}^0 = 0,53 \text{ V}$$

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

- A () 1×10^{-2} B () 1×10^{-3} C () 1×10^{-4} D () 1×10^{-5} E () 1×10^{-6}

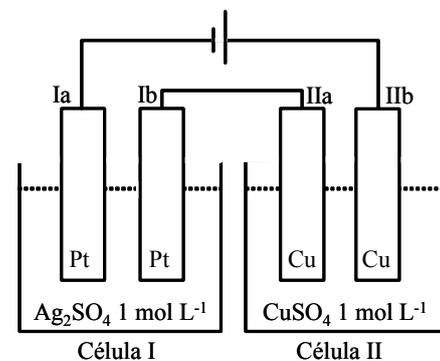
Questão 16. São dadas as semi-equações químicas seguintes e seus respectivos potenciais elétricos na escala do eletrodo de hidrogênio nas condições-padrão:



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

- A () A formação de FeCl_2 a partir de Fe fundido e 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 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 Fe^{2+} , produz-se 1 mol de Fe^{3+} para cada mol de Cl^- em solução.
 E () Fe^{2+} tende a se oxidar em solução aquosa ácida quando o meio estiver aerado.

Questão 17. Duas células (I e II) são montadas como mostrado na figura. A célula I contém uma solução aquosa 1 mol L^{-1} em sulfato de prata e duas placas de platina. A célula II contém uma solução aquosa 1 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 Ag^+ permanece constante na célula I.
 D () Há um aumento de massa do eletrodo IIa.
 E () A concentração de íons Cu^{2+} permanece constante na célula II.

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

- I. A energia do íon 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 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 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 eletrônica do primeiro estado excitado do íon 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.

Questão 19. Uma reação química hipotética é representada pela seguinte equação: $\text{X}(\text{g}) + \text{Y}(\text{g}) \rightarrow 3\text{Z}(\text{g})$. 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:

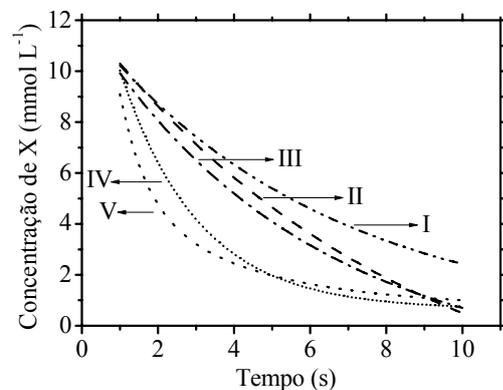
- I. O calor trocado na reação é igual à variação de entalpia.
 II. O trabalho realizado pelo sistema é igual a zero.
 III. A variação da energia interna é menor do que a variação da entalpia.
 IV. A variação da energia interna é igual a zero.
 V. A variação da energia livre de Gibbs é igual à variação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

Questão 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
 B () Curva II
 C () Curva III
 D () Curva IV
 E () Curva V



As questões dissertativas, numeradas de 21 a 30, devem ser resolvidas e respondidas no caderno de soluções.

Questão 21. Considere as informações abaixo:

- $PbCrO_4(s)$ é um sólido amarelo que é solúvel em água quente.
- $AgCl(s)$ forma um cátion de prata solúvel em solução aquosa de NH_3 .
- O sólido branco $PbCl_2(s)$ é solúvel em água quente, mas os sólidos brancos $AgCl(s)$ e $Hg_2Cl_2(s)$ não o são.
- Uma solução aquosa contendo o cátion de prata do item b), quando acidulada com HCl , forma o sólido $AgCl(s)$.
- $Hg_2Cl_2(s)$ forma uma mistura insolúvel contendo $Hg(l)$, que tem cor prata, e $HgNH_2Cl(s)$, que é preto, em solução aquosa de NH_3 .

Uma amostra sólida consiste em uma mistura de cloretos de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+} . Apresente uma seqüência de testes experimentais para identificar os íons Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+} presentes nesta amostra.

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

Dados eventualmente necessários: Produto de solubilidade do $CuI(s)$: $K_{ps}(CuI) = 1,0 \times 10^{-12}$

Semi-equações químicas e seus respectivos potenciais elétricos na escala do eletrodo de hidrogênio nas condições-padrão (E°):

- $Cu^{2+}(aq) + e^-(CM) \rightleftharpoons Cu^+(aq)$; $E_I^\circ = 0,15 V$
- $Cu^{2+}(aq) + 2e^-(CM) \rightleftharpoons Cu(s)$; $E_{II}^\circ = 0,34 V$
- $Cu^+(aq) + e^-(CM) \rightleftharpoons Cu(s)$; $E_{III}^\circ = 0,52 V$
- $I_2(s) + 2e^-(CM) \rightleftharpoons 2I^-(aq)$; $E_{IV}^\circ = 0,54 V$

Questão 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 mol kg^{-1} em etilenoglicol (linhas tracejadas).

Questão 24. Uma reação química genérica pode ser representada pela seguinte equação: $A(s) \rightleftharpoons B(s) + C(g)$. 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:

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

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

Questão 25. Uma substância A apresenta as seguintes propriedades:

Temperatura de fusão a 1 atm	=	-20 °C	Calor específico de A(s)	=	1,0 J g ⁻¹ °C ⁻¹
Temperatura de ebulição a 1 atm	=	85 °C	Calor específico de A(ℓ)	=	2,5 J g ⁻¹ °C ⁻¹
Variação de entalpia de fusão	=	180 J g ⁻¹	Calor específico de A(g)	=	0,5 J g ⁻¹ °C ⁻¹
Variação de entalpia de vaporização	=	500 J g ⁻¹			

À pressão de 1 atm, uma amostra sólida de 25 g da substância A é aquecida de -40 °C até 100 °C, a uma velocidade constante de 450 J min⁻¹. Considere que todo calor fornecido é absorvido pela amostra. Construa o gráfico de temperatura (°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.

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

- a) N₂(g, 1 atm, T=300 K) → N₂(g, 0,1 atm, T=300 K) b) C (grafite) → C(diamante)
c) solução supersaturada → solução saturada d) sólido amorfo → sólido cristalino
e) N₂(g) → N₂(g, adsorvido em sílica)

Questão 27. A equação química hipotética A → D ocorre por um mecanismo que envolve as três reações unimoleculares abaixo (I, II e III). Nestas reações, ΔH_i representa as variações de entalpia, e E_{ai}, as energias de ativação.

- I. A → B; rápida, ΔH_I, E_{ai}
II. B → C; lenta, ΔH_{II}, E_{aiII}
III. C → D; rápida, ΔH_{III}, E_{aiIII}

Trace a curva referente à energia potencial em função do caminho da reação A → D, admitindo que a reação global A → D seja exotérmica e considerando que: ΔH_{II} > ΔH_I > 0; E_{ai} < E_{aiIII}.

Questão 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).

Questão 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 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.

Questão 30. Considere as seguintes espécies no estado gasoso: BF₃, SnF₃⁻, BrF₃, KrF₄ e BrF₅. Para cada uma delas, qual é a hibridização do átomo central e qual o nome da geometria molecular?