

# **GABARITO QUÍMICA**

## Questão 49

Uma amostra de  $10\,\mathrm{cm}^3$  de um hidrocarboneto desconhecido foi misturada com  $70\,\mathrm{cm}^3$  de gás oxigênio. A reação de combustão foi iniciada por uma descarga elétrica. Ao final da reação, o vapor d'água foi liquefeito e o volume dos gases de exaustão diminuiu para  $65\,\mathrm{cm}^3$ . Os gases foram passados por um leito contendo hidróxido de sódio, que absorve o  $\mathrm{CO}_2$  conforme a reação:

$$CO_2(g) + NaOH(s) \longrightarrow NaHCO_3(s)$$

Após a passagem pelo leito, o volume de gás diminuiu para  $45\,\mathrm{cm}^3$ .

Assinale a alternativa com a fórmula molecular do hidrocarboneto.

$$\mathbf{A}$$
 ( )  $\mathrm{CH}_4$ 

$$\mathbf{B}$$
 ( )  $C_2H_2$ 

$$\mathbf{C}$$
 ( )  $\mathbf{C}_2\mathbf{H}_6$ 

$$\mathbf{D}(\ ) \ \mathrm{C}_3\mathrm{H}_6$$

$$\mathbf{E}(\ )\ \mathrm{C}_{3}\mathrm{H}_{8}$$

## **Gabarito: C**

**Etapa 1.** Calcule o  $CO_2$  formado na reação de combustão.

Quando o  $CO_2$  é absorvido pelo leito de NaOH o volume da mistura gasosa diminui em  $20\,\mathrm{cm}^3$ , logo:

$$V_{\text{CO}_2} = 20 \,\text{cm}^3$$

**Etapa 2.** Calcule o volume de  $O_2$  em excesso ao final da reação.

Após a condensação de  $H_2O$  e absorção do  $CO_2$ , o único gás retante na reação é o oxigênio em excesso, logo,

$$V_{\rm O_{2,xs}} = 45 \, \rm cm^3$$

Etapa 3. Calcule o volume de O<sub>2</sub> consumido na reação de combustão.

$$V_{\rm O_2, consumido} = V_{\rm O_2} - V_{\rm O_2, xs} = 70\,{\rm cm}^3 - 45\,{\rm cm}^3 = 25\,{\rm cm}^3$$

**Etapa 4.** Seja  $C_xH_y$  a fórmula empírica do hidrocarboneto. Escreva a reação de combustão balanceada.

$$C_x H_y(g) + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2(g) \longrightarrow x CO_2(g) + \frac{y}{2} H_2 O(1)$$

**Etapa 5.** Use a relação estequiométrica para converter o volume de  $C_xH_y$  no volume de  $CO_2$ .

$$x = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{C}_x \text{H}_y}} = \frac{20 \,\text{cm}^3}{10 \,\text{cm}^3} = 2$$

**Etapa 6.** Use a relação estequiométrica para converter o volume de  $C_xH_y$  no volume de  $O_2$ .



$$\left(x + \frac{y}{4}\right) = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{C}_x \text{H}_y}} = \frac{25 \text{ cm}^3}{10 \text{ cm}^3} = 2,5$$

logo, y = 2, e a fórmula empírica do hidrocarboneto é  $C_2H_2$ 

#### Questão 50

A ação de uma solução alcalina de iodo sobre o raticida varfarina,  $C_{19}H_{16}O_4$  resulta na formação de uma molécula de iodofórmio, CHI<sub>3</sub>, para cada molécula do composto reagido. A análise da varfarina pode então ser baseada na reação entre o iodofórmio e cátions prata:

$$CHI_3(aq) + 3 AgNO_3(aq) + H_2O(1) \longrightarrow 3 AgI(s) + 3 HNO_3(aq) + CO(g)$$

Uma amostra de 6,16 g de um raticida comercial contendo varfarina foi tratada com uma solução alcalina de iodo. O iodofórmio produzido foi coletado em  $100\,\mathrm{mL}$  de uma solução contendo  $0.01\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$  de cátions ferro(III). A solução resultante foi tratada com 25 mL de nitrato de prata, 0,03 mol L<sup>-1</sup> e então foi titulada com 3 mL de tiocianato de potássio  $0.05 \,\mathrm{mol}\,\mathrm{L}^{-1}$ .

Considere as proposições.

- 1. O iodofórmio não pode ser titulado diretamente com a prata devido à dificuldade de identificação do ponto de equivalência. Nesse caso foi empregado o método de titulação indireta por retrotitulação, sendo os cátions ferro(III) adicionados para identificar o ponto de equivalência na titulação da prata com o tiocianato.
- 2. Os íons nitrato e os cátions ferro(III) são íons espectadores das reações de titulação.
- 3. A amostra continha cerca de 10% de varfarina em massa.
- 4. Se a solução de nitrato de prata fosse adicionada diretamente à solução resultante da primeira etapa do processo, haveria interferência dos íons hidróxido e a fração mássica de varfarina calculada incorretamente seria superior ao valor correto.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

**A**() **1**, **2** e **3** 

 ${f B}\,(\ )\ {f 1},{f 2}\in {f 4}$   ${f C}\,(\ )\ {f 1},{f 3}\in {f 4}$ 

## **Gabarito: C**

**Etapa 1.** (1) Escreva a equação iônica simplificada da reação do Fe<sup>3+</sup> com SCN<sup>-</sup>.

O ferro atua como indicador para o íon tiocianato:

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^{-}(aq) \longrightarrow FeSCN^{2-}(aq)$$

Etapa 2. (2) Escreva as equações iônicas simplificadas das reações de precipitação.

$$CHI_3(aq) + 3 Ag^+(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 3 AgI(s) + 3 H^+(aq) + CO(g)$$
  
 $Ag^+(aq) + SCN^-(aq) \longrightarrow AgSCN(s)$ 

Os íons nitrato e os cátions ferro(III) são íons espectadores já que não participam das reações de titulação.



Etapa 3. (3) Calcule a quantidade adicionada de Ag<sup>+</sup> e SCN<sup>-</sup>.

$$\begin{split} n_{\rm Ag^+} &= n_{\rm AgNO_3} = c_{\rm AgNO_3} V_{\rm AgNO_3} = (0.03\,\frac{\rm mol}{\rm L}) \times (25\,\rm mL) = 0.75\,\rm mmol \\ n_{\rm SCN^-} &= n_{\rm KSCN} = c_{\rm KSCN} V_{\rm KSCN} = (0.05\,\frac{\rm mol}{\rm L}) \times (3\,\rm mL) = 0.15\,\rm mmol \end{split}$$

**Etapa 4.** Use as relações estequiométricas para converter as quantidades de  $\mathrm{Ag}^+$  em  $\mathrm{SCN}^-$  e  $\mathrm{CHI}_3$ .

$$n_{\mathrm{Ag^+}} = 3n_{\mathrm{CHI_3}} + n_{\mathrm{SCN^-}}$$

logo,

$$n_{\text{CHI}_3} = \frac{1}{3} \Big\{ 0.75 \, \text{mmol} - 0.15 \, \text{mmol} \Big\} = 0.2 \, \text{mmol}$$

Etapa 5. Converta a quantidade de CHI<sub>3</sub> na quantidade de varfarina.

Como cada molécula de varfarina libera uma molécula de iodofórmio:

$$n_{\text{varfarina}} = 0.2 \, \text{mmol}$$

**Etapa 6.** Converta a quantidade de varfarina, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, em massa.

$$m_{\rm varfarina} = n_{\rm varfarina} M_{\rm varfarina} = (0.2\,{\rm mmol}) \times (308\,{\rm \frac{g}{mol}}) = 61.6\,{\rm mg}$$

Etapa 7. Calcule a fração mássica de varfarina na amostra.

$$f_{\text{varfarina}} = \frac{m_{\text{varfarina}}}{m_{\text{amostra}}} = \frac{61.6 \text{ mg}}{6.16 \text{ g}} = \boxed{1\%}$$

Etapa 8. (4) Verifique a possibilidade de reações indesejadas com o íon hidróxido.

Os íons hidróxido podem reagir com a prata formando um precipitado insolúvel:

$$Ag^{+}(aq) + 2OH^{-}(aq) \longrightarrow Ag_2O(s) + H_2O(l)$$

Quando parte da prata é consumida devido à formação de hidróxido de prata, a quantidade de tiocianato necessária para atingir o ponto de equivalência é menor e a massa de iodofórmio calculada é maior. Assim, a fração mássica de varfarina calculada incorretamente seria **superior ao valor correto**.

#### Questão 51

Considere as proposições sobre reações de substituição nucleofílica com mecanismo via  $S_N1$  e  $S_N2$ .

- 1. O mecanismo de substituição nucleofílica  $S_N 1$  ocorre com formação de um carbocátion intermediário. Fatores que contribuem para estabilizar cargas positivas em solução, como a escolha de um solvente polar, favorecem esse tipo de mecanismo.
- 2. Em ambos os processos ocorre a quebra da ligação do carbono com o grupo de saída. Assim, diferentes grupos de saída não favorecem um dos mecanismos em detrimento do outro.
- 3. Haletos de alquila terciários reagem preferencialmente via  $S_N1$ , enquanto haletos de alquila primários reagem via  $S_N2$ .
- 4. As reações via  $S_N2$  ocorrem com inversão da configuração carbono. As reações via  $S_N1$ , por outro lado, produzem misturas racêmicas mesmo a partir de substratos quirais.



Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

**A**() **1** e **3** 

**B**() 1 e 4

## **Gabarito: E**

**Etapa 1.** Compare os mecanismos via  $S_N1$  e  $S_N2$ .

- 1. O intermediário de uma reação via  $S_N1$  é um carbocátion, a estabilização do carbocátion é o principal fator para favorecer esse tipo de mecanismo.
- 2. Grupos de saída que formam ligações fortes com o carbono inviabilizam reações  $S_{\rm N}1$ .
- 3. O impedimento espacial para o ataque do nucleófilo inviabiliza que haletos de alquila terciários reajam via  $S_N2$ . As reações de  $S_N1$  são favorecidas para esses reagentes devido à maior estabilização do carbocátion formado.
- 4. O ataque do nucleófilo em uma reação  $S_N2$ , do lado oposto ao do grupo de saída, leva à inversão da configuração. Em uma reação  $S_N 1$  o ataque pode ocorrer de ambos os lados do carbocátion, formando uma mistura racêmica.

## Questão 52

Assinale a alternativa com o número total de isômeros (constitucionais e estereoisômeros) com fórmula molecular  $C_3H_7N$ .

**A**() 10

**B**() 11

**C**() 12

**D**() 13

**E**() 14

# **Gabarito: E**

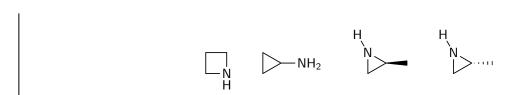
Etapa 1. Escreva as aminas de cadeia aberta.

$$NH_2$$
  $NH_2$   $NH_2$   $NH_2$ 

Etapa 2. Escreva as iminas de cadeia aberta.

$$N_{H}$$

Etapa 3. Escreva as aminas de cadeia fechada.



# Questão 53

Uma amostra de 1,2 g de um soluto apolar foi dissolvida em 60 g de fenol. O ponto de congelamento da solução abaixou em 1.4 °C e essa tinha densidade 1.2 g cm<sup>-3</sup>.

A constante do ponto de congelamento fenol é  $k_{c,fenol} = 7 \,\mathrm{K \, kg^{-1} \, mol^{-1}}$ .

Considere as proposições.

- 1. A massa molar do soluto é cerca de 100 g mol<sup>-1</sup>.
- 2. Caso o soluto sofra dimerização parcial quando dissolvido em fenol, a massa molar calculada considerando que não há dimerização será menor do que sua massa molar real.
- 3. A pressão osmótica dessa solução é cerca de 5,9 atm.
- 4. A pressão osmótica dessa solução pode ser medida calculando a pressão exercida pelas moléculas do soluto sob uma membrana semipermeável.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

**A**() 1

**B**() 3

 ${f C}\,(\ )\ {f 1} \ {f e}\ {f 3} \hspace{1cm} {f D}\,(\ )\ {f 1}, {f 2} \ {f e}\ {f 3} \hspace{1cm} {f E}\,(\ )\ {f 1}, {f 3} \ {f e}\ {f 4}$ 

# Gabarito: D

Etapa 1. (1) Calcule a molalidade da solução usando a equação da crioscopia.

De  $\Delta T_{\rm f} = k_{\rm f} \times wi$ , com i = 1

$$w = \frac{\Delta T_{\rm f}}{k_{\rm f}} = \frac{1.4\,{}^{\circ}{
m K}}{7\,\frac{{
m K\,kg}}{
m mol}} = 0.2\,{
m mol\,kg}^{-1}$$

Etapa 2. Calcule a quantidade de soluto na amostra.

$$n_{\text{soluto}} = w \times m_{\text{solvente}} = (0.2 \,\text{mol kg}^{-1}) \times (0.06 \,\text{kg}) = 0.012 \,\text{mol}$$

**Etapa 3.** Calcule a massa molar do soluto.

$$M_{\rm soluto} = \frac{m_{\rm soluto}}{n_{\rm soluto}} = \frac{1.2\,\mathrm{g}}{0.012\,\mathrm{mol}} = \boxed{100\,\mathrm{g\,mol}^{-1}}$$

Etapa 4. (2) Verifique o efeito da reação de dimerização.

Quando do soluto dimeriza, o número de mols em solução diminui. Assim, como a massa total é a mesma, a massa molar calculada incorretamente seria superior ao valor correto.

Etapa 5. (3) Calcule a massa total da solução.



$$m = m_{\text{fenol}} + m_{\text{soluto}} = 1.2 \,\text{g} + 60 \,\text{g} = 61.2 \,\text{g}$$

Etapa 6. Calcule o volume de solução.

$$V = \frac{m}{d} = \frac{61.2 \,\mathrm{g}}{1.2 \,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mL}}} = 51 \,\mathrm{mL}$$

Etapa 7. Calcule a concentração molar do soluto.

$$c = \frac{n_{\text{soluto}}}{V} = \frac{0.012 \,\text{mol}}{51 \,\text{mL}} = 0.24 \,\text{mol} \,\text{L}^{-1}$$

Etapa 8. Calcule a pressão osmótica usando a equação van't Hoff.

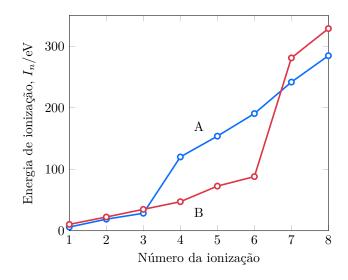
$$\Pi = cRT = (0.082 \, \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}) \times (300 \, \text{K}) \times (0.24 \, \frac{\text{mol}}{\text{L}}) = \boxed{5.9 \, \text{atm}}$$

Etapa 9. (4) Use a definição de pressão osmótica.

A pressão osmótica é a pressão exercida sobre a solução necessária para deter o fluxo de solvente quando há diferença de concentração entre soluções separadas por uma membrana semipermeável. Essa pressão não é exercida sobre a membrana.

#### Questão 54

As primeiras oito energias de ionização para dois elementos do terceiro período da Tabela Periódica são apresentados a seguir.



Assinale a alternativa com a fórmula empírica do composto iônico binário formado pela reação entre A e B.

- **A**() AB

- $\mathbf{B}(\ )\ A_2B$   $\mathbf{C}(\ )\ AB_2$   $\mathbf{D}(\ )\ A_2B_3$   $\mathbf{E}(\ )\ A_3B_2$



# **Gabarito: E**

Etapa 1. Determine o grupo da Tabela Periódica de A identificando o maior salto na energia de ionização.

Para A, há um grande salto da terceira para a quarta energia de ionização, indicando que o quarto elétron foi retirado de uma camada inferior. A tem três elétrons em sua camada de valência e pertence ao Grupo 13 (alumínio).

Etapa 2. Determine o grupo da Tabela Periódica de B identificando o maior salto na energia de ionização.

Para B, há um grande salto da sexta para a sétima energia de ionização, indicando que o sétimo elétron foi retirado de uma camada inferior. B tem seis elétrons em sua camada de valência e pertence ao Grupo 16 (enxofre).

**Etapa 3.** Identifique o composto formado entre A e B.

Para atingir a configuração do gás nobre, A deve perder três elétrons formando o cátion A<sup>3+</sup> e B deve ganhar dois elétrons para formar o ânion  $B^{2-}$ .

O composto iônico formado por  $A^{3+}$  e  $B^{2-}$  é o  $A_2B_3$ 

## Questão 55

Considere os compostos:  $NSF_3$ ,  $BeF_2$ ,  $ClF_3$ ,  $XeO_2F_4$ .

Assinale a hibridização do átomo central de cada composto, respectivamente.

$$A()$$
 sp<sup>3</sup>, sp, sp<sup>3</sup>d, sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>

$$\mathbf{B}()$$
 sp<sup>3</sup>d, sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>d

$$\mathbf{C}(\ )\ \mathrm{sp^3,\,sp^3,\,sp^3,\,sp^3d}$$

$$\mathbf{D}$$
 ( ) sp<sup>3</sup>d, sp, sp<sup>3</sup>, sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>

$${f B}\,(\ )\ {
m sp^3d,\,sp,\,sp^2,\,sp^3d}$$
  ${f E}\,(\ )\ {
m sp^3d^2,\,sp^3,\,sp^2,\,sp^3d^2}$ 

## Gabarito: B

**Etapa 1.** Escreva a estrutura de Lewis para as moléculas.

Etapa 2. Calcule o número de nuvens eletrônicas ao redor de cada átomo central.

$NSF_3$	$\mathrm{BeCl}_2$	$ClF_3$	$XeOF_4$
4 nuvens	2 nuvens	5 nuvens	6 nuvens
$\mathrm{sp}^3$	$\operatorname{sp}$	$\mathrm{sp}^3\mathrm{d}$	$\rm sp^3d^2$



# Questão 56

Aminoacetais simples são rapidamente hidrolisados em soluções de ácidos diluídos, conforme a reação:

A estabilidade do código genético depende da estabilidade do DNA. Se a hidrólise dos aminoacetais que compõe o DNA, apresentados a seguir, fosse tão simples a vida não poderia existir como é hoje.

Assinale a alternativa que apresenta a justificativa para a dificuldade de hidrólise dos grupos acetais no DNA.

- **A** ( ) Os aminoacetais do DNA possuem átomos de nitrogênio com basicidade consideravelmente menor, já que seus pares eletrônicos não ligantes estão conjugados com o sistema aromático.
- **B**( ) Os aminoacetais do DNA possuem grupos hidroxila, que podem formar ligações de hidrogênio intramoleculares com o átomo de nitrogênio do grupo aminoacetal.
- ${f C}\,(\,\,\,)\,$  Os aminoacetais do DNA possuem grupos hidroxila que, por efeito indutivo, reduzem a densidade eletrônica do oxigênio heteroátomo.
- **D**( ) Os aminoacetais do DNA possuem grupos com maior impedimento especial, dificultando a interação com o ácido.
- **E**( ) Os aminoacetais do DNA possuem menor barreira de rotação para a ligação C-N, devido à menor interação com o oxigênio heteroátomo.

#### **Gabarito: B**

Etapa 1. Identifique o átomo mais básico no grupo aminoacetal.

O nitrogênio é menos eletronegativo que o oxigênio. Assim o nitrogênio deve ser o átomo protonado na reação dos aminoacetais com ácidos. Para que os aminoacetais do DNA não reajam com ácidos, a basicidade do átomo de nitrogênio nesses compostos deve ser menor.

**Etapa 2.** Identifique diferenças na estrutura dos aminoaceitais do DNA que justifiquem a menor basicidade do átomo de nitrogênio.

Nos aminoacetais do DNA o átomo de nitrogênio está conjugado, diminuindo sua basicidade.



# Questão 57

Um cilindro provido de pistão contém água até a metade do seu volume. O espaço acima da água é ocupado por ar atmosférico e possui uma entrada lateral para adição de gases.

Considere os procedimentos:

- 1. A posição do pistão é fixada e o cilindro é carregado com argônio pela entrada lateral.
- 2. O pistão é movimentado no sentido da compressão do sistema.
- 3. O pistão é liberado para se mover livremente e o sistema é carregado com mais CO<sub>2</sub> pela entrada lateral.
- 4. O pistão é liberado para se mover livremente e o sistema é resfriado.

Assinale a alternativa que relaciona os procedimentos que resultam no aumento da quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido.

 $\mathbf{A}(\ )\ \mathbf{2} \in \mathbf{3}$ 

**B**() **2** e **4** 

C() 3 e 4

**D**() **2**, **3** e **4** 

E() 1, 2, 3 e 4

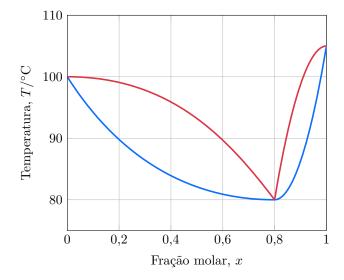
## Gabarito: E

**Etapa 1.** Verifique se há aumento da pressão parcial de CO<sub>2</sub> ou redução da temperatura.

- 1. O aumento da pressão total pela adição de um gás inerte não altera a pressão parcial de  $\rm CO_2$  e, portanto, não altera a quantidade de  $\rm CO_2$  dissolvido.
- 2. Quando o sistema é comprimido a pressão parcial de  ${\rm CO_2}$  aumenta, o que aumenta a quantidade de  ${\rm CO_2}$  dissolvido.
- 3. Quando o pistão é liberado a pressão total é mantida constante igual à pressão externa de 1 atm, logo, a adição de  $\rm CO_2$  ao sistema aumenta sua pressão parcial aumentando a quantidade de  $\rm CO_2$  dissolvido.
- 4. A solubilidade de gases aumenta com a redução da temperatura, assim, a quantidade de  $CO_2$  dissolvido aumenta quando o sistema é resfriado.

#### Questão 58

O diagrama de fases para a mistura de água e 1,4-dioxano é apresentado a seguir.





Considere as proposições.

- 1. Água e dioxano formam um azeótropo de ponto de ebulição mínimo quando a fração molar de água é 20%.
- 2. A mistura de água e dioxano ocorre com liberação de energia.
- 3. Em 20 °C, a pressão de vapor da água é 20 Torr e a do dioxano é 30 Torr. A pressão de vapor de uma mistura equimolar de água e dioxano em 20°C é menor que 25 Torr.
- 4. Uma mistura contendo 80% de água e 20% de dioxano em base molar em 70°C é aquecida até o início da ebulição. O vapor coletado é resfriado de volta a 70 °C resultando em um líquido contendo 40% de água em base molar.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

 $\mathbf{A}(\ )$  1

 $\mathbf{B}(\ )$  4

C() 1 e 4

 ${f D}(\ )\ {f 1, 2 e 4} \qquad {f E}(\ )\ {f 1, 3 e 4}$ 

#### **Gabarito: D**

Etapa 1. O eixo das abscissas é a fração molar, mas a espécie não está indicada. Identifique qual é a espécie.

Quando a fração molar dessa espécie é zero, a temperatura de ebulição é 100°C, temperatura de ebulição da água. Assim, eixo das abscissas representa a fração molar de dioxano.

**Etapa 2.** (1) Identifique o ponto de azeótropo no diagrama de fases.

No ponto de azeótropo a composição do vapor é a mesma do líquido em ebulição. O diagrama de fases possui um azeótropo quando a fração molar de dioxano é 80% (e a fração molar de água é 20%) com temperatura de ebulição mínima (80 °C).

**Etapa 3.** (2) Identifique o tipo de desvio da lei de Raoult.

A mistura de água e dioxano provoca a diminuição da temperatura de ebulição, caracterizada pelo azeótropo de mínimo. Assim, o par água e dioxano apresenta desvio positivo da lei de Raoult e o processo de mistura ocorre com absorção de energia.

Etapa 4. (3) Calcule a pressão de vapor da mistura ideal usando a lei de Raoult.

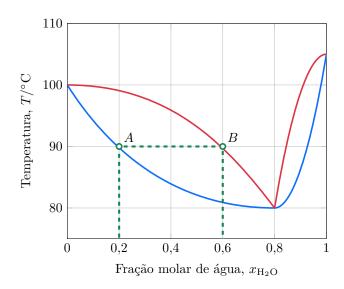
Em uma mistura equimolar,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{dioxano}} = 0.5$ .

$$P_{\text{vap,ideal}} = x_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}^{\star} + x_{\text{dioxano}} P_{\text{dioxano}}^{\star} = (0.5) \times (20 \,\text{Torr}) + (0.5) \times (30 \,\text{Torr}) = \boxed{25 \,\text{Torr}}$$

Como a mistura apresenta desvio positivo da lei de Raoult, a pressão de vapor total deve ser maior do que a prevista pela lei de Raoult, isto é, deve ser maior que 25 Torr.

Etapa 5. (4) Identifique os pontos correspondentes às etapas do processo de destilação do diagrama de fases.

Quando uma mistura contendo 80% de água e 20% de dioxano em base molar em  $70\,^{\circ}\text{C}$  é aquecida até  $90\,^{\circ}\text{C}$ ela entra em ebulição, possibilitando a marcação do ponto A que representa o líquido  $\alpha$ .



O ponto B representa o vapor  $\beta$  gerado pela vaporização do líquido  $\alpha$ . Quando o vapor  $\beta$  é condensado o líquido resultante tem 60% de dioxano (e 40% de água) em base molar.

### Questão 59

As três primeiras energias de ionização do átomo de alumínio são  $6,0\,\mathrm{eV},\,19\,\mathrm{eV}$  e  $28\,\mathrm{eV}$  e a afinidade eletrônica do átomo de bromo é  $3,4\,\mathrm{eV}.$ 

${\rm Dados\ em\ 298K}$	Al(g)	Br(g)	$\mathrm{AlBr}_3(s)$
Entalpia padrão de formação, $\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}/\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$	+326	+112	-530

Assinale a alternativa que mais se aproxima da entalpia de rede do brometo de alumínio em 298 K.

$$\mathbf{A}$$
 ( ) 1,2 MJ mol<sup>-1</sup>

$$\mathbf{B}(\ )\ 2.7\,\mathrm{MJ\,mol}^{-1}$$

$$\mathbf{C}$$
 ( ) 4,1 MJ mol<sup>-1</sup>

$$\mathbf{D}(\ )\ 5,3\,\mathrm{MJ\,mol}^{-1}$$

$$\mathbf{E}(\ )\ 8,4\,\mathrm{MJ\,mol}^{-1}$$

### **Gabarito: E**

**Etapa 1.** Calcule a energia de ionização do Al a Al<sup>3+</sup>.

$$I = I_1 + I_2 + I_3 = (6.0 \,\text{eV}) + (19 \,\text{eV}) + (28 \,\text{eV}) = 53 \,\text{eV}$$

**Etapa 2.** Converta os dados de elétrons-volt pra kJ mol<sup>-1</sup>.

$$1 \text{ eV} = (1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}) \times (6 \cdot 10^{21} \text{ mol}^{-1}) = 96.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



logo,

$$\Delta H_{I,\text{Al}}^{\circ} = (+53) \times (96.5 \, \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = +5114 \, \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$
$$\Delta H_{AE,\text{Br}}^{\circ} = (-3.4) \times (96.5 \, \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -328 \, \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

 ${\bf Etapa}$ 3. Escreva a reação desejada como uma combinação das reações fornecidas.

$$\begin{array}{c} \text{Al(s)} &\longrightarrow \text{Al(g)} & \Delta H_{\text{f,Al(g)}}^{\circ} \\ \text{Al(g)} &\longrightarrow \text{Al}^{3+}(\text{g}) + 3\,\text{e}^{-}(\text{g}) & \Delta H_{I,\text{Al}}^{\circ} \\ \frac{3}{2}\text{Br}_{2}(\text{l}) &\longrightarrow 3\,\text{Br}(\text{g}) & 3\Delta H_{\text{f,Br(g)}}^{\circ} \\ 3\text{Br}(\text{g}) + 3\,\text{e}^{-}(\text{g}) &\longrightarrow 3\,\text{Br}^{-}(\text{g}) & 3\Delta H_{AE,\text{Br}}^{\circ} \\ && \\ \hline & \text{AlBr}_{3}(\text{s}) &\longrightarrow \text{Al(s)} + \frac{3}{2}\,\text{Br}_{2}(\text{l}) & -\Delta H_{\text{f,AlBr}_{3}(\text{s})}^{\circ} \\ \hline && \\ \hline && \\ && \\ && \\ && \\ \hline \end{array}$$

A entalpia da reação desejada é dada por:

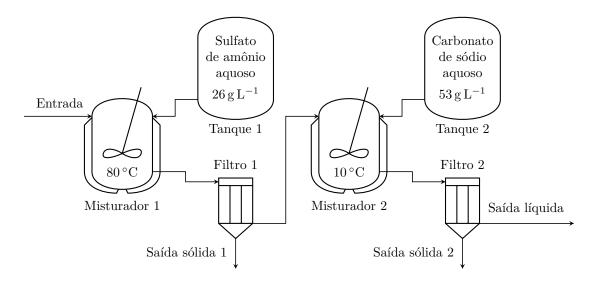
$$\Delta H_{\rm rede}^{\circ} = \Delta H_{\rm f,Al(g)}^{\circ} + \Delta H_{I,\rm Al}^{\circ} + 3\Delta H_{\rm f,Br(g)}^{\circ} + 3\Delta H_{AE,\rm Br}^{\circ} - \Delta H_{\rm f,AlBr_3(s)}^{\circ}$$

logo,

$$\Delta H_{\rm r}^{\circ} = \left\{ (+326) + (+5114) + 3(+112) + 3(-328) - (-530) \right\} \frac{\rm kJ}{\rm mol} = \boxed{5322\,\rm kJ\,mol^{-1}}$$

#### Questão 60

Um engenheiro projetou uma planta para separação de um efluente industrial aquoso contendo massas iguais de nitrato de cobre(II), nitrato de chumbo(II) e nitrato de prata, na concentração total de 51 g/L.

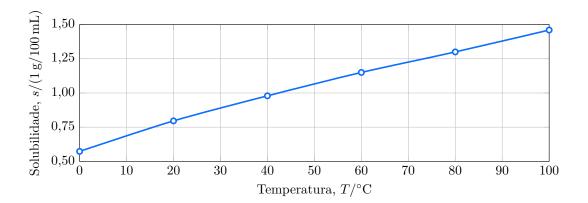


O Misturador 1 recebe a entrada de efluente na vazão de  $100\,\mathrm{L\,s^{-1}}$  que é misturada com  $100\,\mathrm{L\,s^{-1}}$  de uma solução de sulfato de amônio  $26\,\mathrm{g\,L^{-1}}$ . O Misturador 1 é equipado com uma jaqueta que mantém a mistura em  $80\,\mathrm{^{\circ}C}$ .

O Misturador 2 recebe o material passante do Filtro 1 e  $100\,\mathrm{L\,s^{-1}}$  de uma solução aquosa de carbonato de sódio de concentração  $53\,\mathrm{g\,L^{-1}}$  com pequena quantidade de uma solução de hidróxido de sódio objetivando o ajuste do

pH de precipitação. A temperatura da solução é mantida em 10 °C no misturador para, em seguida, proceder a filtração no Filtro 2.

A curva de solubilidade do sulfato de prata em água é apresentada a seguir.



Considere as proposições.

- 1. A saída sólida do Filtro 1 é constituída apenas de sulfato de chumbo(II).
- 2. A saída de sólida do Filtro 2 é uma mistura heterogênea.
- 3. Todos os cátions metálicos do efluente são removidos nas saídas sólidas dos Filtros 1 e 2.
- 4. A prata metálica pode ser obtida pela calcinação da mistura na saída sólida do Filtro 2.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

**A**() **1**, **2** e **3** 

 ${f B}\,(\ )\ {f 1},\,{f 2}\,\,{f e}\,\,{f 4}$ 

C() 1, 3 e 4

 ${f D}\,(\ )\ {f 2},\,{f 3}\,\,{
m e}\,\,{f 4}$ 

 $\mathbf{E}(\ )\ \mathbf{1,\,2,\,3}\in\mathbf{4}$ 

#### **Gabarito: F**

**Etapa 1.** (1) Identifique os íons em solução no Misturador 1.

A solução no Misturador 1 contém os í<br/>ons  $\mathrm{Ag}^+,\,\mathrm{Pb}^{2+},\,\mathrm{Cu}^{2+},\,\mathrm{NO_3}^-,\,\mathrm{NH_4}^+$ e  $\mathrm{SO_4}^{2-}.$ 

Etapa 2. Use as regras de solubilidade para verificar se há formação de precipitado no Misturador 1.

Os íons  $\mathrm{Pb}^{2+}$  e  $\mathrm{SO_4}^{2-}$  formam um composto insolúvel, e o  $\mathrm{PbSO_4}$  precipita.

O  $Ag_2SO_4$  é ligeiramente solúvel, sua concentração deve ser calculada para verificar se há precipitação.

**Etapa 3.** Calcule a concentração molar inicial de Ag<sup>+</sup> e Pb<sup>2+</sup> no Misturador 1.

$$\begin{split} [Ag^+] &= [AgNO_3] = \frac{1}{2} \times \frac{\frac{1}{3} \times (51 \frac{g}{L})}{170 \frac{g}{mol}} = 50 \, mmol \, L^{-1} \\ [Pb^{2+}] &= [Pb(NO_3)_2] = \frac{1}{2} \times \frac{\frac{1}{3} \times (51 \frac{g}{L})}{331 \frac{g}{mol}} = 25 \, mmol \, L^{-1} \end{split}$$

**Etapa 4.** Calcule a concentração molar inicial de  $SO_4^{\ 2-}$  no Misturador 1.

$$[{\rm SO_4}^{2-}] = [({\rm NH_4})_2 {\rm SO_4}] = \frac{1}{2} \times \frac{(26\,\frac{\rm g}{\rm L})}{132\,\frac{\rm g}{\rm mol}} = 100\,{\rm mmol}\,{\rm L}^{-1}$$



Etapa 5. Escreva a equação iônica simplificada para a reação de precipitação do PbSO<sub>4</sub>.

$$Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4(s)$$

**Etapa 6.** Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de  $\mathrm{Pb}^{2+}$  em  $\mathrm{SO_4}^{2-}$  consumido.

$$[{\rm SO_4}^{2-}]_{\rm consumido} = \frac{1}{1} c_{\rm Pb^{2+}} = 25\,{\rm mmol}\,{\rm L}^{-1}$$

**Etapa 7.** Calcule a quantidade de  $SO_4^{2-}$  em excesso no Misturador 1 após a precipitação de PbSO<sub>4</sub>.

$$[{\rm SO_4}^{2-}]_{\rm xs} = [{\rm SO_4}^{2-}] - [{\rm SO_4}^{2-}]_{\rm consumido} = 100 \, \tfrac{\rm mmol}{\rm L} - 25 \, \tfrac{\rm mmol}{\rm L} = 75 \, \rm mmol \, L^{-1}$$

**Etapa 8.** Calcule a concentração molar de  $Ag_2SO_4$  no Misturador 1.

$$[Ag_2SO_4] = 25 \, mmol \, L^{-1}$$

**Etapa 9.** Calcule a concentração mássica de  $Ag_2SO_4$  no Misturador 1.

$$[Ag_2SO_4] = (25 \frac{mmol}{L}) \times (312 \frac{g}{mol}) = \frac{0.78 g}{100 mL}$$

A concentração é inferior à solubilidade do sal em  $80\,^{\circ}$ C. Não há precipitação de  ${\rm Ag_2SO_4}$  no Filtro 1.

Etapa 10. (2) Identifique os íons em solução no Misturador 2.

A solução no Misturador 2 contém os í<br/>ons  $\mathrm{Ag}^+,\,\mathrm{Cu}^{2+},\,\mathrm{NO_3}^-,\,\mathrm{NH_4}^+,\,\mathrm{SO_4}^{2-},\,\mathrm{Na}^+$ e <br/>  $\mathrm{CO_3}^{2-}.$ 

Etapa 11. Use as regras de solubilidade para verificar se há formação de precipitado no Misturador 2.

Os íons  $Cu^{2+}$  e  $CO_3^{2-}$  e os íons  $Ag^+$  e  $CO_3^{2-}$  formam compostos insolúveis, e há precipitação de  $CuCO_3$  e  $Ag_2CO_3$ .

Etapa 12. (3) Identifique a saída de cada cátion metálico.

Os íons  $Pb^{2+}$  são removidos na saída sólida do Filtro 1, enquanto os íons  $Ag^{+}$  e  $Cu^{2+}$  são removidos na saída sólida do Filtro 2.

**Etapa 13. (4)** Escreva as reações de calcinação dos componentes da mistura sólida na saída do Filtro 2  $(Ag_2CO_3 \ e \ CuCO_3)$ .

$$Ag_2CO_3(s) \xrightarrow{\Delta} Ag_2O(s) + CO_2(g)$$

$$2 \operatorname{Ag_2O}(s) \xrightarrow{\Delta} 4 \operatorname{Ag}(s) + \operatorname{O_2}(g)$$

$$CuCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CuO(s) + CO_2(g)$$

A calcinação do carbonato de prata leva à formação de prata metálica.