

# **CURSO INTENSIVO 2022**

# ITA - 2022 Química

**Prof. Thiago** 





## Sumário

1. CORES NA QUIMICA	4
1.1. Colorimetria	4
1.2. Teste de Chama	6
1.3. Espectrometria de Massas	6
1.4. Espectro dos Elementos Químicos	6
2. ILUMINAÇÃO	7
2.1. Temperatura de Cor	8
2.2. Incandescência	9
2.2.1. Lâmpadas de Sódio	9
2.2.2. Lâmpadas Halógenas	10
2.2.3. Lâmpada de Tungstênio	10
2.3. Luminescência	11
2.3.1. Lâmpada Fluorescente de Mercúrio	11
2.3.2. Lâmpada LED	12
2.4. Corpos Negros	13
2.4.1. Lei de Stefan-Boltzmann	15
2.4.2. Espectro do Corpo Negro	16
2.4.3. Lei de Deslocamento de Wien	17
3. METAIS ALCALINOS	24
3.1. Lítio e Berílio	25
3.1.1. Comportamento Anormal do Lítio	25
3.2. Hidróxidos de Metais Alcalinos	26
3.2.1. Estabilidade Térmica	26
3.2.2. Capacidade Higroscópica	26
3.2.3. Absorção de CO e CO <sub>2</sub>	26
3.2.4. Potassa Alcóolica	26
4. METAIS ALCALINO-TERROSOS	27
4.1. Berílio	27
4.2.1. Comportamento Anormal do Berílio	27
4.2. Reações	28
4.2.1. Carbonatos e Sulfatos	29
5. GRUPO 3	30
5.1. Boro	30
5.2. 5510	30



	5.1.1. Ácidos do Boro 5.1.2. Compostos com Nitrogênio	3: 3:
	5.2. Alumínio	32
	5.2.1. Obtenção do Alumínio	3:
	5.2.2. Caráter Anfótero	33
	5.3. Número de Oxidação	33
6.	FAMÍLIA DO NITROGÊNIO	34
	6.1. Ciclo do Nitrogênio	34
	6.1.1. Fixação	3!
	6.1.2. Amonificação	3!
	6.1.3. Nitrificação	3!
	6.1.4. Desnitrificação	30
	6.1.5. Influência do pH	30
	6.1.6. Demanda Bioquímica por Oxigênio (DBO)	30
	6.2. Fósforo	37
	6.2.1. Ácidos do Fósforo	38
	6.3. Ácidos do Nitrogênio	39
	6.3.1. Amônia	39
	6.3.2. Ácido nitroso	39
	6.3.3. Ácido Nítrico	40
	6.3.4. Óxidos do Nitrogênio	4:
	6.3.5. Óxido Nitroso (N₂O)	4:
	6.3.6. Óxido Nitríco (NO)	4:
	6.3.7. Dióxido de Nitrogênio (NO <sub>2</sub> )	4:
	6.4. Outros Compostos Nitrogenados	42
	6.4.1. Hidrazina (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	42
	6.4.2. Azotetos (N <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	4:
7.	FAMÍLIA DOS HALOGÊNIOS	44
	7.1. Flúor	44
	7.2. Cloro	4!
	7.3. Bromo	40
	7.4. lodo	40
8.	LISTA DE QUESTÕES PROPOSTAS	47
	8.1. Gabarito	57
9.	LISTA DE QUESTÕES COMENTADAS	58



#### 1. Cores na Química

Como não podemos enxergar os átomos, o modo mais fácil de detectar a presença de um elemento químico ou composto em uma amostra é por meio das cores que eles podem exibir, quando estimulados por aquecimento ou após uma reação química.

#### 1.1. Colorimetria

Nessa seção, vamos estudar as cores naturais exibidas por compostos químicos.

Na Química Inorgânica, a grande maioria dos compostos coloridos são de metais de transição. Portanto, a cor já é um forte indicativo de uma reação desse tipo de elemento.

Alguns dos principais compostos que não envolvem metais de transição, mas que apresentam cores características muito fortes estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Alguns Compostos notavelmente coloridos que não possuem metais de transição em sua composição

Fórmula Molecular	Composto	Cor
NO <sub>2</sub>	Dióxido de Nitrogênio	Laranja
$Br_2$	Bromo	Castanho-avermelhado
PbI <sub>2</sub>	Iodeto de Chumbo	Amarelo

Vamos estudar as principais cores que podem aparecer em compostos na hora da prova.



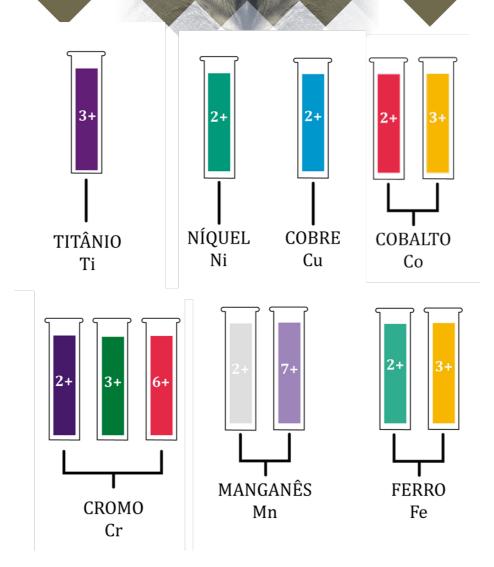


Figura 1: Cores de Íons de Metais de Transição

É importante ressaltar que a coloração dos íons depende do seu estado de coordenação. Tomemos como exemplo o cobalto (Co<sup>2+</sup>). Na forma anidra, o íon cobalto é azul, porém, a sua forma hidratada é rosa.

$$Co^{2+}(aq) + 6 H_2 O(l) \iff [Co(H_2 O)_6]^{2+}(aq)$$
 azul rosa

Portanto, alguns fatores podem afetar a cor de uma solução de cloreto de cobalto. Por exemplo, à temperatura ambiente, uma solução é rosa. Porém, quando aquecida, o equilíbrio se desloca para a esquerda, transformando-a em azul.

Considero que, de maneira geral, é improdutivo tentar decorar um número muito elevado de cores de reagentes. Acredito que, se o aluno se prender às principais, ele terá um custo-benefício mais atrativo para a sua prova.



#### 1.2. Teste de Chama

Quando um cátion metálico recebe energia, ele sofre diversas transições eletrônicas. A energia liberada por essas transições pode cair na faixa visível e, com isso, o cátion pode apresentar cores características quando queimado.

Para obter as cores de chama em laboratório, basta aquece sais contendo cátions metálicos no Bico de Bunsen. A cor da chama é característica do cátion.

Família	Elemento	Cor da Chama
Metais Alcalinos	Lítio Vermelho-carmin	
	Sódio	Amarela
	Potássio	Violeta
Metais Alcalino-Terrosos	Cálcio	Vermelho-alaranjada
	Estrôncio	Vermelho-sangue
	Bário	Verde-amarelada
Metais de Transição	Cobre	Verde
	Zinco	Amarelo
	Chumbo	Azul

Tabela 2 : Cores da Chama de Diversos Cátions

#### 1.3. Espectrometria de Massas

A espectrometria é uma técnica caríssima, porém, muito utilizada na Química Laboratorial para a determinação da composição centesimal de compostos químicos. É considerada a técnica mais precisa disponível atualmente para essa finalidade.

O espectrômetro aquece uma amostra de substância ou mistura química a temperaturas muito elevadas, permitindo a total separação dos elementos químicos. A seguir, os elementos recebem radiação eletromagnética e, com isso, passam a se excitar e sofrer transições eletrônicas

Cada elemento químico tem um conjunto de faixas de frequências característicos. Não existem dois elementos químicos com o mesmo espectro. E, na maioria das vezes, os espectros podem ser facilmente distinguidos.

De acordo com as intensidades dos picos de radiação, é possível calcular a proporção em massa dos diversos elementos químicos.

Vale ressaltar que o espectrômetro somente é incapaz de determinar a estrutura da molécula analisada, porque a estrutura molecular é completamente destruída no processo de espectrometria.

#### 1.4. Espectro dos Elementos Químicos

O espectro de um elemento químico correspondem ao conjunto de todos os comprimentos de onda que podem ser observados nas suas transições eletrônicas.

A seguir, compararemos os espectros do hidrogênio e dos primeiros metais alcalinos. Note que, mesmo dentro de uma família, as variações nos espectros dos elementos são grandes.



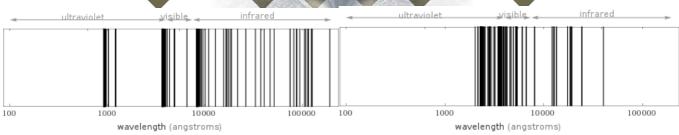


Figura 2: Comparação entre os Espectros do Hidrogênio e do Lítio

Como os espectros dos elementos são bastante diferentes, os elementos presentes em uma amostra podem ser facilmente distinguidos. Não há necessidade de saber o espectro de nenhum elemento químico para a sua prova.

#### 2. Iluminação

A emissão de luz requer uma reação química ou transição eletrônica exotérmica.

Para criar um dispositivo que seja capaz de emitir luz por um razoável período de tempo, é necessário que a reação química ou transição eletrônica que produza a emissão de luz **possa ser revertida.** 

Vamos tomar como exemplo a lâmpada halógena, que funciona à base da reação entre tungstênio e iodo. Os dois elementos reagem formando  $WI_2(g)$  por uma reação exotérmica. Essa reação, no entanto, é revertida por um a corrente elétrica.

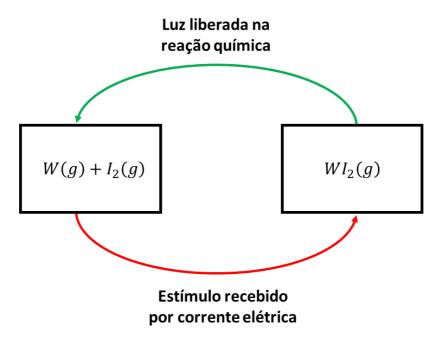


Figura 3: Ciclo de Funcionamento de uma Lâmpada

A corrente elétrica é essencial para o funcionamento das lâmpadas por dois motivos:

- As reações e transições eletrônicas que liberam luz na faixa visível acontecem a temperaturas muito elevadas. Portanto, a corrente elétrica é fundamental para aquecer o interior da lâmpada;
- A corrente elétrica permite que a reação da lâmpada seja revertida, de modo que ela forme um ciclo que garante a contínua liberação de energia luminosa.

De maneira geral, tão logo é cessado o estímulo elétrico, a lâmpada apaga.



#### 2.1. Temperatura de Cor

As lâmpadas produzem luz por meio de estímulos externos. De maneira geral, o material constituinte da lâmpada precisa ser aquecido para emitir luz.

A cor da radiação luminosa emitida depende do material e da **temperatura** a que o material é aquecido. Para entender essa relação, devemos nos lembrar do espectro eletromagnético da luz visível e seus comprimentos de onda.

#### **Energia do Fóton**

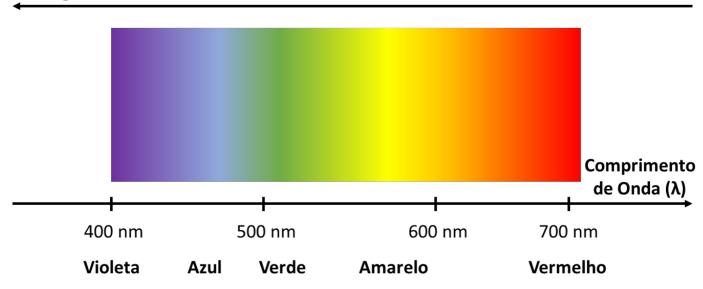


Figura 4: Comprimento de Onda

O comprimento de onda cresce no sentido: **violeta – azul – verde – amarelo – laranja – vermelho.** A energia do fóton, por sua vez é inversamente proporcional ao comprimento de onda, relação que é dada pela Equação de Planck. Portanto, a luz vermelha é a luz de menor energia de fóton. E a luz violeta é a de maior energia.

Quando o material é aquecido a baixas temperaturas, cerca de 1000 K, ele emite luz predominantemente vermelha, que é a luz de menor temperatura. Nessa temperatura, a eficiência energética é muito baixa e a maior parte da radiação é perdida na forma de calor.

À medida que a temperatura do material alcança temperaturas maiores, ele será capaz de emitir menores comprimentos de onda. Primeiramente, será capaz de emitir tons alaranjados e, a cerca de 2900 K, a luz começará a ficar amarelada, que é característica das lâmpadas de sódio.

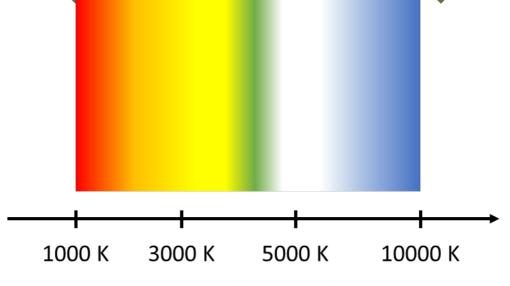


Figura 5: Escala de Temperatura de Cor

Acima de 6000 K, o material estará tão aquecido que deixará de emitir os feixes de radiação vermelho e laranja, portanto, a radiação se torna cada vez mais azul. Quanto maior a temperatura, mais azul ficará a lâmpada emitida. Em cerca de 10000 K, a luz emitida, será aproximadamente da cor do céu azul.

Em temperaturas superiores, a radiação começará a ficar violeta. Em temperatura ainda mais altas, ela deixará de ser visível, pois se concentrará na faixa do ultra-violeta.

Aconselho que você saiba a sequência de escala de temperatura.

Vermelho < Amarelo < Verde < Branco < Azul

#### 2.2. Incandescência

A incandescência consiste na capacidade de um material de emitir radiação luminosa quente quando estimulado por uma corrente elétrica.

## 2.2.1. Lâmpadas de Sódio

As lâmpadas de sódio se encaixam na categoria de lâmpadas incandescentes, pois emitem radiação de baixa temperatura, com bastante emissão de calor.

É considerada uma das lâmpadas mais eficientes, porque o espectro de emissão do sódio é bem centrado no amarelo, ocorrendo pouco desperdício de frequências no infravermelho e no ultra-violeta. Além disso, o olho humano é **bastante sensível** ao amarelo.

Como o sódio é um dos materiais mais reativos da Tabela Periódica, a atmosfera da lâmpada precisa ser construída **exclusivamente** com gases nobres, como argônio e neônio.

O neônio emite luz a uma temperatura mais baixa que o sódio. Por isso, ele será o primeiro a emitir luz. Logo quando a lâmpada de sódio liga, ela apresentará uma coloração bastante vermelha devido a esse gás.

Na temperatura de 1800 K, o sódio se encontra no estado de vapor. Por isso, a lâmpada pode ser chamada também de **lâmpada de vapor de sódio.** 





Figura 6: Processo de Aquecimento de uma Lãmpada de Sódio LPS [1]

## 2.2.2. Lâmpadas Halógenas

As lâmpadas halógenas – em inglês, *metal halide lamps* – são lâmpadas incandescentes que operam com um filamento de tungstênio contido em um gás inerte e com uma pequena quantidade de um halogênio, como iodo ou bromo.

A temperaturas próximas da temperatura de fusão do tungstênio, que é de 3800 K, esse metal exibe uma razoável pressão de vapor.

$$W(g) + I_2(g) \rightarrow WI_2(g)$$

No interior do bulbo, a atmosfera é formada por gases inertes – geralmente, argônio, neônio ou nitrogênio – , que criam correntes de convecção, de modo que o iodeto de tungstênio circula.

Devido à alta temperatura existente no filamento, o iodeto se decompõe, depositando-se novamente no filamento.

$$WI_2(g) \stackrel{\Delta}{\to} W(s) + I_2(g)$$

## 2.2.3. Lâmpada de Tungstênio

Também conhecida como **lâmpada incandescente comum** se baseia em um **filamento de tungstênio** envolto em uma atmosfera de gás nobre.

O tungstênio é atravessado por uma corrente elétrica intensa. A elevadas temperaturas, o tungstênio no estado sólido sofre transições eletrônicas.



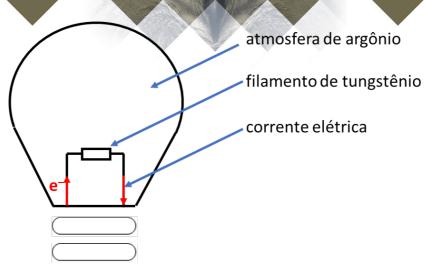


Figura 7: Lâmpada Incandescente Comum

Observe que, na lâmpada incandescente, o tungstênio precisa estar no estado sólido. Portanto, o material não pode atingir temperaturas muito elevadas. Com isso, a lâmpada incandescente comum só é capaz de produzir luz amarelada ou, no máximo, branco quente.

#### 2.3. Luminescência

A luminescência consiste na capacidade de um material de emitir **radiação luminosa fria** quando estimulado. A produção de luz branca fria ou azul somente acontece por meio de luminescência. Existem dois tipos de luminescência:

- Fluorescência: uma substância é fluorescente quando não é capaz de manter a emissão de luz após cessado o estímulo externo. É o caso das próprias lâmpadas fluorescentes. Tão logo a corrente elétrica é cessada, a lâmpada apaga, pois as reações que ali acontecem dependem de suprimento contínuo de energia.
- Fosforescência: no caso da fosforescência, mesmo após cessado o estímulo inicial, o materila pode continuar emitindo energia por um razoável período de tempo. Os materiais fosforescentes podem se basear em reações em cadeia.

## 2.3.1. Lâmpada Fluorescente de Mercúrio

As lâmpadas de cátodo quente são as mais comuns. Elas consistem em um tubo de vidro preenchido com um gás inerte rarefeito (normalmente, o argônio). Quando ionizado, o argônio servirá como meio condutor dentro do tubo.



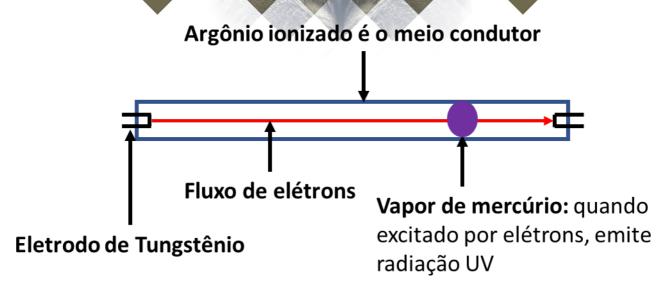


Figura 8: Esquema Básico de uma Lâmpada Fluorescente

Embora tenhamos trazido simplicidade no esquema apenas uma pequena região da lâmpada produzindo luz ultra-violeta, na verdade, a produção de luz é igualmente distribuída em toda a lâmpada, haja vista que o mercúrio ionizado se encontra no estado de vapor.

## 2.3.2. Lâmpada LED

As lâmpadas a led são atualmente as lâmpadas mais modernas e têm conquistado cada vez mais espaço. Entre as vantagens do led, encontram-se:

- Altíssima eficiência energética: o led desperdiça muito menos calor que uma lâmpada fluorescente comum.
- **Vida útil elevada:** a vida útil de um led pode chegar a 100 mil horas, enquanto uma lâmpada fluorescente dura cerca de 5 mil horas, contra apenas 500 horas de um bulbo incandescente;

O termo **LED** vem do inglês ("Diodo Emissor de Luz"). Nada mais é do que um **diodo semicondutor** (junção P-N) que, quando energizado, emite luz visível. O princípio de funcionamento dos diodos já foi estudado na Química do Silício.

Os semicondutores apresentam **resistência elétrica** bastante superior à dos metais. Por esse motivo, ocorre bastante dissipação de energia quando uma corrente elétrica os atravessa. Nos semicondutores baseados em silício e germânio, a maior parte da energia é liberada na forma de calor. A quantidade de luz emitida é insignificante.

Para a construção de leds, é preciso recorrer a outros materiais semicondutores, como o arsenieto de gálio (GaAs) ou o fosfeto de gálio (GaP). Embora mais caros que o silício, eles permitem a construção de chips muito mais velozes e de tamanho menor. Por isso, são valiosos semicondutores.

- . Os leds mais importantes são:
  - Vermelho: Arsenieto de gálio (GaAs) dopado com fósforo;
  - Verde: Fosfeto de gálio (GaP) dopado com nitrogênio;
  - Azul: Nitreto de gálio (GaN) dopado com índio e alumínio.



#### 2.4. Corpos Negros

Um corpo negro é um objeto que **absorve** toda a radiação eletromagnética que incide sobre ele, independentemente da frequência. Não existe a possibilidade de uma radiação eletromagnética atravessá-lo ou ser refletida por ele.

Para entender melhor a definição do corpo negro, vamos considerar o fluxo de energia por um corpo qualquer. Quando energia incide sobre um qualquer, o corpo pode:

- Absorver;
- Refletir;
- Deixar a energia passar.

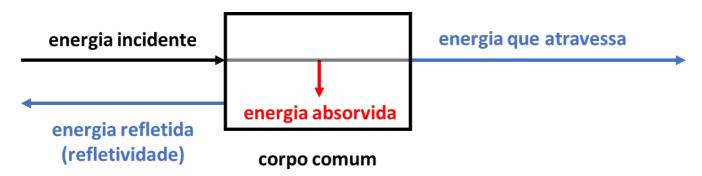


Figura 9: Fluxo de Energia em um Corpo Comum

Um corpo comum possui três parâmetros: absortividade, refletividade e transmissividade, cujas definições são apresentadas a seguir.

$$\alpha_{\lambda} = \frac{E_{absorvida}}{E_{incidente}}$$
 $\rho_{\lambda} = \frac{E_{refletida}}{E_{incidente}}$ 
 $\tau_{\lambda} = \frac{E_{atravessa}}{E_{incidente}}$ 

Absortividade

Refletividade

Transmissividade

O corpo negro ideal absorve toda a energia nele incidente. Portanto, a refletividade e a transmissividade são nulas, e a absortividade é igual a 1 (ou 100%).

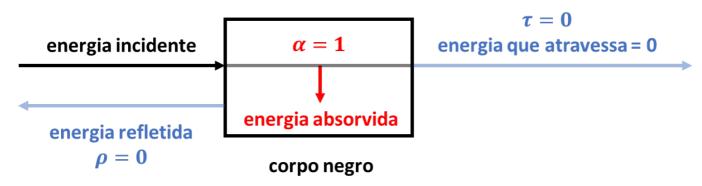


Figura 10: Fluxo de Energia no Corpo Negro

A energia absorvida pelo corpo pode ser utilizada para promover transformações físicas e químicas o interior do corpo. Devido a essas transformações, a energia pode ser:

- **Gerada:** quando a transformação global que acontece no corpo é exotérmica. Nesse caso, o corpo é uma fonte de energia.
- **Retida:** quando a transformação global que acontece no corpo é endotérmica. Nesse caso, o corpo é um sorvedouro de energia.



• Emitida: o restante de energia que não é retida pelo corpo é liberada para o meio.

Pela Lei da Conservação de Energia, podemos dizer:

$$E_{absorvida} = E_{retida} - E_{gerada} + E_{emitida}$$

Um parâmetro importante para o corpo negro é a sua **emissividade**, que é a relação entre a energia emitida e a energia total absorvida pelo corpo.

$$\epsilon = \frac{E_{emitida}}{E_{absorvida}}$$

Quando o corpo negro está em equilíbrio termodinâmico, a reação química global que nele acontece é cíclica. Portanto, toda a energia retida por ele é igual à energia que ele gera.

Um exemplo é a lâmpada halogênia em seu funcionamento ideal.

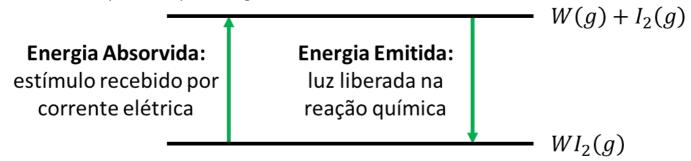


Figura 11: Em um Corpo Negro Ideal, toda a energia absorvida é emitida novamente pelo corpo

Portanto, no corpo negro ideal em equilíbrio termodinâmico, a energia retida é igual à energia gerada pelas suas transformações físicas e químicas. A transformação global é nula. Logo, o corpo não é fonte nem sorvedouro de energia.

A despeito disso, o corpo negro ideal pode funcionar como transformador de frequências. Ou seja, ele pode emitir uma faixa de frequências diferente daquela que absorve.

Tomemos como exemplo uma lâmpada LED que funciona por transições eletrônicas. Ela pode, por exemplo, receber energia na forma de ultra-violeta (invisível) e transformá-la em energia visível percorrendo, na reação inversa, um caminho diferente do caminho percorrido na reação direta.

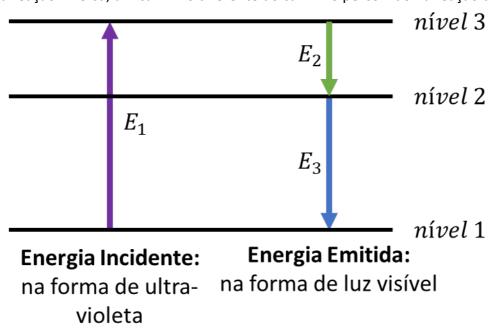


Figura 12: Ilustração de como o corpo negro pode transformar energia



Uma curiosidade é que, diante do exposto nesse capítulo, o corpo negro ideal não precisa necessariamente ser preto. O termo **corpo negro** advém do princípio de que o corpo não reflete nem é atravessado por nenhum tipo de luz.

O Sol pode ser considerado um corpo negro, porém, não está em equilíbrio termodinâmico. No seu interior, acontecem as reações de fusão nuclear somente no sentido direto – o hélio não se transforma de volta em hidrogênio. Portanto, o Sol é uma **fonte** de energia.

#### 2.4.1. Lei de Stefan-Boltzmann

A Lei de Stefan-Boltzmann relaciona a densidade de potência emitida por um corpo negro com a sua temperatura absoluta.

$$B = \frac{P}{A} = \sigma T^4$$

A constante  $\sigma$  é denominada *Constante de Stefan-Boltzmann* e pode ser obtida em função de outras constantes.

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{12c^2 h^3} = 5,67.10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$$

É importante que **T** seja a temperatura da superfície do corpo negro, tendo em vista que frequentemente esse tipo de corpo não está em equilíbrio térmico, por causa de transformações físicas e químicas que acontecem em seu interior e liberam muita energia.

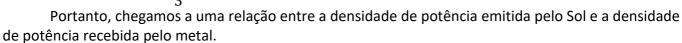


Com a Equação de Stefan-Boltzmann, é possível determinar a temperatura absoluta da superfície de estrelas. O físico Joseph Stefan foi o primeiro a determinar a temperatura da superfície do Sol.

A partir de dados obtidos por Jacques-Louis Soret (1827 – 1890), Stefan determinou que a densidade de potência emitia pelo Sol seria 29 vezes maior que a densidade emitida por uma pequena amostra de metal.

Soret havia estimado que a temperatura da lamela de metal seria de aproximadamente 1950 °C (ou 2223 K). Stefan assumiu que 1/3 do fluxo de energia do Sol seria absorvido ela atmosfera da Terra.

$$\begin{split} E_{sol} &= E_{atmosfera} + E_{ambiente} \\ E_{sol} &= \frac{1}{3} E_{sol} + 29. \, E_{metal} \\ \frac{2}{3} E_{sol} &= 29. \, E_{metal} \end{split}$$



$$\therefore E_{sol} = 29 \cdot \frac{3}{2} \cdot E_{metal} = 43,5. E_{metal}$$

Agora, utilizando a Lei de Stefan, segue que:





$$B_{metal} = \sigma T_{metal}^4$$

$$B_{sol} = \sigma T_{sol}^4$$

Tomando a razão entre as densidades de potência emitidas, temos:

$$\frac{B_{sol}}{B_{metal}} = \left(\frac{T_{sol}}{T_{metal}}\right)^4$$

$$29.\frac{3}{2} = \left(\frac{T_{sol}}{2223}\right)^4$$

$$43.5 = \left(\frac{T_{sol}}{2223}\right)^4$$

Extraindo a raiz quarta, temos:

$$\therefore \frac{T_{sol}}{2223} = \sqrt[4]{43,5} \cong 2,568$$

Logo, a temperatura da superfície do sol estimada para o sol é:

$$T_{sol} = 2223.2,568 = 5709 K$$

Considerando que a estimativa atual para a temperatura da superfície do Sol é de 5778 K, o valor obtido por Stefan é muito razoável.

Ambas as faixas de temperatura são coerentes com a cor branca que é emitida pela estrela.

## 2.4.2. Espectro do Corpo Negro

A Lei de Rayleigh-Jeans, proposta no início do Século XX, foi a primeira lei que tinha por objetivo descrever a distribuição espectral da radiação eletromagnética emitida por um corpo negro.

$$B_{\lambda}(T) = k_B \cdot \frac{2c}{\lambda^4} \cdot T$$

A constante de proporcionalidade  $k_B$  é a **Constante de Boltzmann.** 

A expressão de Rayleigh-Jeans, embora tenha a sua importância histórica, por ter sido o primeiro estudo sobre espectro do Corpo Negro, levava à catástrofe ultra-violeta.

Perceba que a intensidade de radiação emitida, de acordo com a Equação de Rayleigh-Jeans, cresce rapidamente à medida que se aproxima do ultra-violeta. Lembrando-nos que as menores radiações são justamente as mais perigosas, se o corpo negro realmente seguisse a Lei de Boltzmann, isso seria péssimo para o seu uso. Já pensou se a lâmpada LED que ilumina a sua sala emitisse altíssimas densidades de radiação ultra-violeta?

O enigma foi resolvido por Max Planck, que postulou:

A energia só pode ser emitida em pacotes discretos de energia, denominados **quanta**. A energia do quantum é proporcional à sua frequência do fóton.

Com base nesse princípio, Planck mostrou que a distribuição de densidade de energia do corpo negro segue a expressão:



$$B(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}$$

Podemos traçar os gráficos correspondentes à Equação do Corpo Negro de Planck a várias temperaturas. Observe, ainda, que, na Figura 13, a Equação de Rayleigh-Jeans destoa bastante da Equação de Planck para pequenos comprimentos de onda, incluindo a faixa de **luz visível.** 

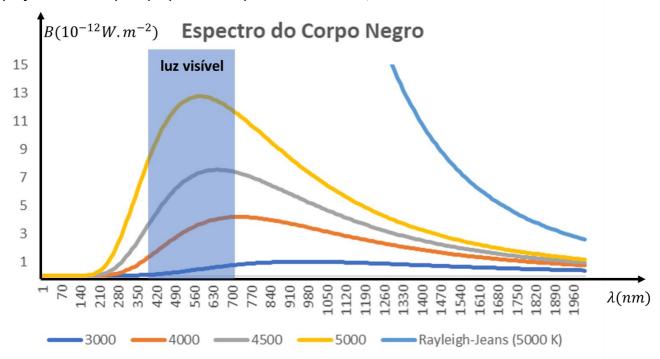
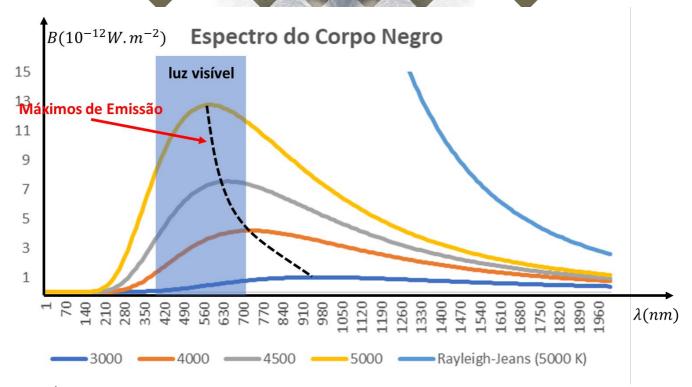


Figura 13: Espectro do Corpo Negro

## 2.4.3. Lei de Deslocamento de Wien

A Lei de Deslocamento de Wien estuda os comprimentos de onda, para os quais se registra o máximo de emissão no espectro do Corpo Negro.





É possível provar matematicamente, com o uso de Cálculo Diferencial Parcial, que os comprimentos de onda do máximo de temperatura acontecem em:

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T}$$

A constante **b** é a Constante de Deslocamento de Wien. Ela pode ser calculada a partir das constantes usadas na Equação de Planck para o Corpo Negro.

$$b \cong 2898 \, \mu m. K$$

Com base na Lei de Deslocamento de Wien e no espectro do corpo negro, podemos entender melhor alguns fatos:

- Quando fazemos uma lareira, a temperatura de 1000 a 1500 K emite radiação predominantemente no infravermelho. Considerando a temperatura de 1500 K, cerca de98% da radiação é emitida para faixas acima de 1000 nm, com pico em 2000 nm, o que recai no infravermelho. É por isso que a lareira é uma fonte muito boa de calor, mas tem um baixo poder de iluminação;
- As lâmpadas fluorescentes com temperatura de 5000 K possuem uma eficiência luminosa muito superior às lâmpadas incandescentes de temperatura mais baixa. Observe na Figura 13 que o pico de emissão na temperatura de 5000 K cai bem na faixa de frequência do visível;
- O ser humano emite radiação com temperatura de 300 K. O pico de emissão cai na região do infravermelho, acima de 20000 nm. Essa é a faixa de temperatura que os sensores de presença devem utilizar para detectar a entrada de uma pessoa numa sala. Convém notar que praticamente qualquer animal homeotérmico seria capaz de emitir radiação na mesma faixa de frequência. Portanto, é possível enganar um sensor de presença, colocando um cavalo ou outro mamífero grande.



#### 1. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A espectrometria de massas é uma técnica muito utilizada na Química para a determinação de fórmulas moleculares de compostos e de composição de misturas. O princípio básico dessa técnica é aquecer a amostra a temperaturas muito elevadas, induzindo à decomposição dos compostos em seus elementos químicos. O aquecimento também fará que os elementos químicos sofram transições eletrônicas, que são acompanhadas de emissão de luz.

O resultado obtido na espectrometria é o teor em massa dos diversos elementos químicos presentes na amostra. A respeito da espectrometria de massas, é INCORRETO afirmar que:

- a) A frequência emitida nas suas transições eletrônicas é característica do elemento químico e independe do seu número de oxidação no composto em que está presente originalmente na amostra.
- b) Supondo que a amostra tenha iodo nas formas CH<sub>3</sub>I e IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, o espectômetro é capaz de determinar o teor de iodo presente em cada uma das duas formas.
- c) A intensidade da luz emitida pelos elementos químicos está diretamente relacionada com o seu teor em massa presente na amostra.
- d) O espectrômetro é capaz de determinar o teor relativo dos isótopos <sup>15</sup>O e <sup>16</sup>O em uma amostra contendo oxigênio.
- e) Duas amostras de uma mesma solução aquosa contendo bactérias vivas foram coletadas. A primeira foi submetida imediatamente ao espectrômetro. A segunda foi mantida em um sistema fechado, porém não isolado, por tempo suficiente para que acontecessem diversas reações químicas. Quando a segunda amostra for submetida ao espectrômetro, é de se esperar exatamente o mesmo resultado.

#### **Comentários**

Tendo em mente que a espectrometria descrita no enunciado decompõe a matéria nos seus elementos químicos, vamos analisar as afirmações.

- a) De fato, as linhas espectrais são características do elemento químico. Como o espectrômetro decompõe a matéria em elementos, pouco importa qual era o composto original. Assim, o iodo em CH<sub>3</sub>I (nox -1) e em IO<sub>3</sub> (nox +5) apresentará o mesmo espectro de emissão que é característico do elemento iodo (I). Afirmação correta.
- b) Como mostrado no item anterior, essa afirmação está errada.



- c) O elemento químico tem uma frequência característica de emissão. Quanto maior a sua massa presente na amostra, maior a intensidade da emissão de luz. Afirmação correta.
- d) A pequena diferença de massas entre os isótopos resulta em ligeiras diferenças nas linhas espectrais. Afirmação correta.
- e) Devido à Lei da Conservação das Massas de Lavoisier, em um sistema fechado, a composição de massa de cada elemento químico permanece invariável. Portanto, os elementos químicos presentes na amostra permanecem constantes. Afirmação correta.

#### **Gabarito: B**

#### 2. (ITA - 2019 - 1<sup>a</sup> fase)

A espectroscopia de massa é um dos métodos instrumentais utilizados para determinar a fórmula molecular de um composto. Essa mesma técnica é utilizada para determinar as massas dos isótopos e suas abundâncias percentuais. Sabe-se que o átomo de bromo tem dois isótopos estáveis com massas atômicas iguais a 79 e 81 u.m.a., e abundâncias iguais a 50,7 e 49,3%, respectivamente. O espectro de massas (abundância em função da relação carga/massa) do Br<sub>2</sub> tem seus três picos mais intensos atribuídos aos diferentes arranjos isotópicos do Br<sub>2</sub>. Baseado nessas informações, a razão entre as intensidades relativas dos picos dos isótopos do Br<sub>2</sub>, em ordem crescente de massa atômica, é aproximadamente:

- a) 1:1:1
- b) 1:1:2
- c) 1:2:1
- d) 1:2:2
- e) 1:2:3

#### **Comentários**

Existem três possíveis moléculas de Br<sub>2</sub> com massas moleculares diferentes.

$$^{79}Br - ^{79}Br : M = 79 + 79 = 158 \ g/mol$$

$$^{79}Br - ^{81}Br : M = 79 + 81 = 160 \ g/mol$$

$$^{81}Br - ^{81}Br : M = 81 + 81 = 162 \ g/mol$$

Os picos no espectômetro são proporcionais à probabilidade de se encontrar essas três diferentes moléculas numa amostra de bromo. Essas probabilidades podem ser calculadas por técnicas conhecidas da Análise Combinatória.

**Massa:** 0,507 . 0,507 
$$p \approx 0,25$$





Massa: 0,507 . 0,493 
$$p \approx 0,25$$
160 g/mol 79 81

ou

0,493 0,507  $p \approx 0,25$ 

81 79

Tomamos a aproximação bem grossa para 25% porque, ao observar as alternativas, encontramos somente números inteiros. Portanto, o examinador não está interessado em contas detalhadas, apenas em aproximações.

Sendo assim, temos as massas moleculares e suas respectivas probabilidades de encontrar numa amostra de bromo.

Massa	Probabilidade
158	25%
160	50%
162	25%

Para encontrar uma razão de proporcionalidade entre as porcentagens encontradas, basta dividir todas elas pela menor encontrada, que é de 25%

Massa	Probabilidade	Probabilidade dividida por 25%
158	25%	1
160	50%	2
162	25%	1

Sendo assim, as probabilidades encontradas são proporcionais a 1:2:1. Os picos encontrados no espectômetro também devem seguir essa proporção, que está prevista na letra "c".

#### **Gabarito: C**



#### 3. (ITA SP/2015)

Cinco amostras idênticas de um mesmo metal são aquecidas a diferentes temperaturas até à incandescência. Assinale a opção que apresenta a cor da amostra submetida a uma maior temperatura.

- a) Vermelho
- b) Laranja
- c) Amarelo
- d) Verde
- e) Branco

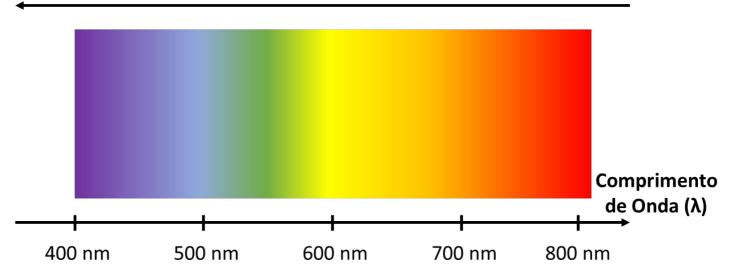
#### **Comentários**

A luz incandescente é aquela que emite luz quente, ou seja, a luz acompanhada de calor.

Quando o metal é aquecido, os seus elétrons são excitados atingindo níveis de energia mais altos. Quando esses elétrons retornam ao nível fundamental, eles emitem energia.

A cor da radiação pode

#### **Energia do Fóton**



Como explicado pela teoria quântica, os elétrons só podem receber e emitir um fóton de cada vez. A energia do fóton é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda.

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Quando o metal é aquecido a uma baixa temperatura (cerca de 1000K), a energia é emitida na forma de luz vermelha, que é a luz de menor frequência e, portanto, tem o fóton de menor energia.



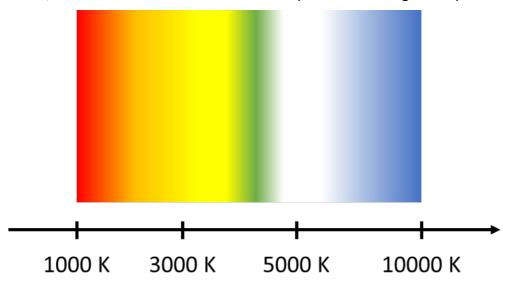
À medida que a temperatura do metal vai aumentando, ele passa a ser capaz de emitir fótons de maior frequência, de modo que a luz atinge colorações amarelas, alaranjadas. É importante esclarecer que os fótons de luz vermelha continuam sendo emitidos. O que acontece é que apenas novos fótons que, à temperatura mais baixa, não podiam ser emitidos agora podem ser emitidos.

A temperaturas um pouco mais elevadas, cerca de 2000 K, a luz passa a apresentar a cor alaranjada e depois amarela, característica da lâmpada de sódio.

Em cerca de 3000 K, a luz cor amarelada passa a apresentar uma aparência mais esbranquiçada, muitas vezes também referida como **branco quente**, que significa, mas ainda com um teor forte de amarelo. Essa temperatura de cor somente pode ser atingida pelo tungstênio.

A luz branca neutra tem uma temperatura superior (5000K). Porém, não é possível a emissão de luz incandescente dessa cor, tendo em vista que qualquer metal se vaporizaria. A emissão de luz branca neutra só ocorre, portanto, em luz fluorescente.

Sendo assim, a ordem crescente dos tons emitidos pelo material segue o espectro:

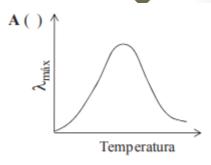


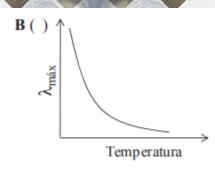
#### **Gabarito: E**

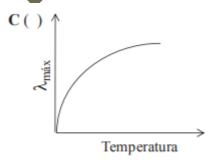
#### 4. (ITA SP/2015)

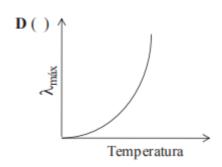
Um dado material sólido em equilíbrio térmico emite radiação semelhante a de um corpo negro. Assinale a opção que apresenta a curva que expressa a relação experimental correta entre o comprimento de onda do máximo de emissão ( $\lambda_{max}$ ) e a temperatura desse material.

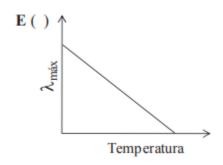












#### **Comentários**

A Lei de Deslocamento de Wien estabelece os comprimentos de onda para o máximo de emissão:

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T}$$

Portanto, o comprimento de onda do máximo é inversamente proporcional à temperatura. Logo, o gráfico da letra B é o gráfico que melhor expressa essa relação.

#### **Gabarito: B**

#### 3. Metais Alcalinos

Os metais alcalinos e alcalino-terrosos (famílias I-A e II-A ou grupos 1 e 2) são as substâncias de maior caráter metálico da natureza. São bastante reativos, por isso, jamais são encontrados na forma de substâncias simples.

Quando expostos ao ar, eles reagem rapidamente com o oxigênio. Somente o lítio reage com o nitrogênio, formando o nitreto de lítio (Li<sub>3</sub>N).

$$2 Li + \frac{1}{2}O_{2}(g) \to Li_{2}O(s)$$

$$6 Li + N_{2}(g) \to 2 Li_{3}N(s)$$

$$2 Na + O_{2}(g) \to Na_{2}O_{2}(s)$$

$$K + O_{2}(g) \to KO_{2}(s)$$

A família dos metais alcalinos é considerada a família mais homogênea, em que os elementos tenham as propriedades mais próximas.

Nessa família, é possível observar com bastante facilidade como as propriedades físicas e químicas desses elementos estão relacionadas com a sua estrutura eletrônica e seu tamanho.



#### 3.1. Lítio e Berílio

Uma regra geral que podemos aprender sobre as famílias de elementos representativos é que o primeiro elemento do grupo apresenta um comportamento destoante dos demais. É exatamente assim que se comportam o lítio e o berílio.

## 3.1.1. Comportamento Anormal do Lítio

Em relação aos demais metais alcalinos, devemos notar algumas propriedades bastante especiais do lítio.

#### Eletronegatividade:

A primeira delas é que o lítio apresenta uma eletronegatividade bastante superior aos demais metais alcalinos.

Os compostos do lítio, de maneira geral, apresentam um certo caráter covalente superior aos correspondentes compostos de outros metais alcalinos. Isso pode ser sentido diretamente no ponto de fusão dos sais de lítio, que são inferiores aos pontos de fusão dos sais de sódio.

Composto	Temperatura de Fusão
Tabela 3: Temperaturas de	Fusão de Sais de Metais Alcalinos

Composto	Temperatura de Fusão
Cloreto de Lítio (LiCℓ)	605 °C
Cloreto de Sódio (NaCℓ)	801 °C
Cloreto de Potássio (KCℓ)	770 °C
Cloreto de Rubídio (RbCℓ)	715 °C
Cloreto de Césio (CsCℓ)	645 °C

#### Caráter Metálico:

A despeito disso, o lítio é o metal alcalino que apresenta maior caráter metálico. Por conta disso, o lítio forma **nitretos** e **carbetos**, ao contrário de todos os demais metais alcalinos. O lítio é o único metal alcalino capaz de reagir diretamente com o nitrogênio e com o carbono grafite.

6 
$$Li(s) + N_2(g) \rightarrow 2 Li_3N(s)$$
  
2  $Li(s) + 2 C(graf) \rightarrow Li_2C_2(s)$ 

#### • Raio Iônico:

Outro fato interessante é que o íon Li<sup>+</sup> é muito pequeno em relação aos cátions dos demais metais alcalinos.

Por causa disso, as energias de rede dos compostos iônicos formados pelo lítio tendem a ser significativamente elevadas. É por isso que alguns sais do lítio são pouco solúveis em água, como o carbonato de lítio ( $Li_2CO_3$ ) e o fosfato de lítio ( $Li_3PO_4$ ).

Porém, vale dizer que os sais insolúveis do lítio são uma exceção. A regra geral é que os sais de lítio sejam, inclusive, mais solúveis do que os respectivos sais de sódio e potássio. A explicação para isso é que, como o raio iônico do lítio é menor, a hidratação dos seus sais é mais intensa.

Tabela 4: Solubilidade dos sais de lítio

Composto	Solubilidade (g/100 mL)
Cloreto de Lítio (LiCℓ)	63,7
Cloreto de Sódio (NaCℓ)	35,6
Cloreto de Potássio (KCℓ)	33,0



## 3.2. Hidróxidos de Metais Alcalinos

Os metais alcalinos são os únicos que reagem diretamente com a água pura.

$$Na + H_2O \rightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2(g)$$

As bases dos metais alcalinos são muito fortes, sendo o hidróxido de sódio (NaOH) e o de potássio (KOH) as bases mais fortes que se conhecem na Química Inorgânica.

#### 3.2.1. Estabilidade Térmica

Os hidróxidos dos metais alcalinos são termicamente estáveis. Ou seja, quando aquecidos, eles não se decompõem.

Essa é uma característica que os diferencia bastante de outros hidróxidos de metais.

A única exceção é o hidróxido de lítio, que se decompõe por volta de 800 a 1000 °C, liberando óxido de lítio e água.

$$2 \quad LiOH \xrightarrow{800 \ a \ 1000 \ ^{\circ}C} Li_2O + H_2O$$

## 3.2.2. Capacidade Higroscópica

As bases de metais alcalinos são bastante higroscópicas, ou seja, absorvem água presente no ar atmosférico com facilidade.

## 3.2.3. Absorção de CO e CO<sub>2</sub>

As bases dos metais alcalinos são muito úteis para absorver CO<sub>2</sub>. Elas são capazes de reagir com o material, até mesmo nas baixas concentrações presentes no ar comum. O hidróxido de lítio se destaca na capacidade de absorção do dióxido de carbono. E, por isso, é mais utilizado em sistemas de purificação de ar.

$$2 LiOH \cdot H_2O + CO_2 \rightarrow Li_2CO_3 + 3 H_2O (l)$$

Em recintos confinados, como o ar de submarinos e cápsulas espaciais, os óxidos superiores são muito úteis, pois podem absorver também o CO ou, ainda, converter o  $CO_2$  em  $O_2$ , facilitando a respiração. O óxido mais utilizado para esses fim é o superóxido de potássio.

$$2 KO_2 + CO(g) \to K_2 CO_3 + \frac{1}{2}O_2$$
$$2 KO_2 + CO_2(g) \to K_2 CO_3 + \frac{3}{2}O_2$$

Na presença de água, a estequiometria da reação é mais favorável, formando bicarbonato de potássio.

$$2\ KO_2 + 2\ CO_2\ (g) + H_2O \rightarrow 2\ KHCO_3 + \frac{3}{2}O_2$$

#### 3.2.4. Potassa Alcóolica

O hidróxido de potássio se assemelha muito ao hidróxido de sódio em todas as suas reações. Porém, por ser mais caro, é menos utilizado. Uma das aplicações mais importantes do KOH é a potassa



alcóolica. O KOH é muito mais solúvel em etanol do que o NaOH, possibilitando a formação de íons etóxido ( $C_2H_5O^-$ ).

$$C_2H_5OH(aq) + OH^-(aq) \subseteq C_2H_5O^-(aq) + H_2O(l)$$

#### 4. Metais Alcalino-Terrosos

Os metais alcalino-terrosos fazem parte essencial do metabolismo dos seres vivos. O cálcio é constituinte dos nossos ossos; o magnésio é uma coenzima importante para muitos processos bioquímicos.

#### 4.1. Berílio

Uma de suas aplicações mais conhecidas é a liga **cobre-berílio**. Quando adicionado ao cobre, o berílio aumenta a sua resistência. A liga apresenta elevada condutividade elétrica e térmica, mas também é **anti-faiscante** e diamagnético.

## 4.2.1. Comportamento Anormal do Berílio

Como é tendência entre as famílias de elementos representativos, o berílio, que é o primeiro elemento da família II-A ou grupo 2, apresenta um comportamento diferente dos demais elementos do grupo.

#### • Eletronegatividade:

O berílio apresenta eletronegatividade muito elevada em relação aos demais metais alcalinos. Por conta disso, ele forma poucos compostos tipicamente iônicos.

Por conta disso, o berílio raramente forma compostos tipicamente iônicos. Em vez disso, seus compostos são bons exemplos de compostos intermediários entre iônico e covalente. Um de seus compostos mais interessantes é o fluoreto de berílio.



Podemos fazer um interessante comparativo entre as propriedades do dióxido de carbono  $(CO_2)$ , que é uma molécula linear com aproximadamente a mesma massa molar do fluoreto de berílio, e do fluoreto de magnésio, que é um composto tipicamente iônico.

Tabela 5 : Comparação entre as Propriedades Físicas do  $CO_2$ ,  $BeF_2$  e  $MgF_2$ 

	Dióxido de Carbono (CO₂)	Fluoreto de Berílio (BeF₂)	Fluoreto de Magnésio (MgF₂)
Caráter	Molécula linear	Intermediário	Iônico
Ponto de Fusão	-78,5°C (ebulição)	550 °C	2260 °C
Condutividade Elétrica no estado líquido	Não	Não	Sim
Solubilidade em água	Muito solúvel	Muito solúvel	Pouco solúvel (0,013 g/100 mL)



Os óxidos de metais alcalinos são decididamente alcalinos. Porém, o óxido de berílio apresenta caráter anfótero, podendo reagir com ácidos e bases fortes.

No caso da reação de bases, forma-se o interessante íon  $[Be(OH)_4]^{2-}$ . Esse íon é interessante, pois, nesse caso, o berílio apresenta 8 elétrons na camada de valência.

Figura 14: Estrutura de Lewis do íon [Be(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

Vejamos as reações do óxido de berílio e do próprio berílio metálico com o hidróxido de sódio. Vale lembrar que, na reação, com o berílio metálico, ocorre a liberação de gás hidrogênio, haja vista que, por ser um metal alcalino-terroso, o berílio é capaz de deslocar o hidrogênio.

$$BeO + 2 NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Be(OH)_4]$$
  
 $Be + 2 NaOH + 2 H_2O \rightarrow Na_2[Be(OH)_4] + H_2$ 

## 4.2. Reações

De maneira geral, eles são bastante reativos. Vale notar que o cálcio, estrôncio e o bário possuem potenciais de redução semelhantes aos metais alcalinos. Portanto, esses três elementos são bem mais reativos do que o magnésio e o berílio.

Já o berílio apresenta potencial de redução sensivelmente menor que os demais. Isso indica que o berílio é muito menos eletropositivo que os demais elementos do grupo. Por exemplo, nas reações como a água:

• Há dúvidas se o berílio reage com o vapor d'água para formar o óxido de berílio ou se não é capaz de reagir com a água, mesmo nessas condições;

$$Be(s) + H_2O(g) \xrightarrow{\Delta\Delta} BeO(s) + H_2(g)$$
?

• O magnésio reage com a água quente;

$$Mg(s) + 2 H_2 O(l) \stackrel{\Delta}{\rightarrow} MgO(s) + H_2(g)$$

A reação do magnésio com a água, embora seja favorável, forma uma película de óxido de magnésio em volta do metal. Por isso, essa reação não prossegue até consumir completamente o magnésio metálico.

• O cálcio e o estrôncio reagem com a água fria, de forma semelhante aos metais alcalinos:

$$Ca(s) + 2 H_2 O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + H_2(g)$$

$$Sr(s) + 2 H_2 O(l) \rightarrow Sr(OH)_2(aq) + H_2(q)$$

O berílio e o magnésio não reagem com hidrogênio a quente. Por outro lado, o cálcio, o estrôncio e o bário reagem a altas temperaturas, formando hidretos iônicos, de forma semelhante aos metais alcalinos.

$$Na + H_2(g) \stackrel{\Delta}{\rightarrow} 2 NaH(s)$$

$$Mg + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} \tilde{nao} reage$$



$$Ca + H_2(g) \stackrel{\Delta}{\rightarrow} CaH_2(s)$$

Agora que falamos das diferenças de comportamento entre alguns metais alcalino-terrosos, vamos falar das reações em que eles se comportam de maneira praticamente igual.

• Reações com Enxofre: formam sulfetos, selenetos e teluretos

$$Ca + S \rightarrow CaS$$
  
 $Mg + Se \rightarrow MgSe$ 

• Reações com Halogênios: formam haletos

$$Ca + F_2 \rightarrow CaF_2$$
 
$$Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$$
 
$$Ba + Br_2 \rightarrow BaBr_2$$
 
$$Sr + I_2 \rightarrow SrI_2$$

• Reações com Amônia: formam amidetos, ou seja, compostos iônicos com o íon  $NH_2^-$ 

$$2~Ca + 2~NH_3 \rightarrow Ca(NH_2)_2 + H_2$$

$$2 Mg + 2 NH_3 \rightarrow Mg(NH_2)_2 + H_2$$

## 4.2.1. Carbonatos e Sulfatos

Os carbonatos dos metais alcalinos terrosos são iônicos, porém, o carboneto de berílio é um caso à parte.

No carbonato de berílio, o metal está na forma hidratada  $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ . Essa hidratação aumenta bastante o raio iônico o metal. Com isso, a energia reticular do sal.

É interessante observar que a temperatura de fusão dos carbonatos de metais alcalino-terrosos é diferente da temperatura de fusão dos carbonatos de metais alcalinos.

Tabela 6 : Temperaturas de Fusão dos Carbonatos de Metais Alcalinos e Alcalino-Terrosos

Composto	Temperatura de Fusão
$BeCO_3$	100 <i>°C</i>
$MgCO_3$	540 <i>°C</i>
$CaCO_3$	900 <i>°C</i>
$SrCO_3$	1290 ° <i>C</i>
$BaCO_3$	1360 °C

Composto	Temperatura de Fusão
$Li_2CO_3$	723 °€
$Na_2CO_3$	851 <i>°C</i>
$K_2CO_3$	891 <i>°C</i>
$Rb_2CO_3$	837 °C
$Cs_2CO_3$	610 <i>°C</i>

De maneira geral, sabemos que a temperatura de fusão de um composto iônico diminui com o aumento do raio iônico. Porém, o que vemos é que os metais alcalino-terrosos não seguem tão bem essa regra.

Na verdade, o que acontece é que o grau de hidratação dos cátions de metais alcalinos diminui no sentido do berílio para o bário. Quanto mais hidratados os cátions, maior será o seu raio iônico e menor a temperatura de ebulição do correspondente composto.

Outro ponto interessante sobre os carbonatos e sulfatos de metais alcalinos-terrosos é que eles se decompõem termicamente, liberando óxidos.

$$CaCO_3(s) \stackrel{\Delta}{\rightarrow} CaO(s) + CO_2(g)$$



$$MgCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} MgO(s) + CO_2(g)$$
  
 $MgSO_4(s) \xrightarrow{\Delta} MgO(s) + SO_3(g)$ 

O princípio básico dessas reações é que elas acontecem com liberação de gases devido à Equação da Energia de Livre de Gibbs.

Os sulfatos podem também ser reduzidos pelo carvão, produzindo sulfetos. Essa reação é bastante semelhante ao que acontece nas indústrias siderúrgicas, com liberação de monóxido de carbono.

$$BaSO_4(s) + 4C(graf) \xrightarrow{\Delta} BaS(s) + 4CO(g)$$

Os carbonatos se dissolvem em meio ácido. Essa reação pode ser escrita como a reação do carbonato diretamente com um ácido, como o clorídrico ( $HC\ell$ ), ou simplesmente como a reação com  $H^+$ .

$$CaCO_3(s) + 2HCl \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$
  
 $MgCO_3(s) + 2H^{+} \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$ 

## 5. Grupo 3

#### 5.1. Boro

O borano ( $BH_3$ ) forma um interessante dímero ( $B_2H_6$ ), conhecido como diborano, que apresenta uma interessante **ligação de três centros.** 

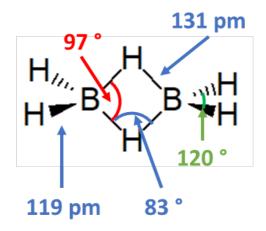


Figura 15: Ligação de Três Centros no Diborano (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)

No diborano, existem duas pontes entre os átomos de boro intermediadas por átomos de hidrogênio. As duas ligações B-H-B são chamadas ligações de três centros, porque três átomos compartilham um único par de elétrons.

Como consequência, as distâncias entre os átomos B e H são diferentes nas quatro ligações simples B - H nas extremidades do diborano (119 pm) das ligações em ponte B - H - B no centro da molécula (131 pm).

Os haletos de boro, por sua vez, são importantes catalisador na Química Orgânica. Como o boro apresenta um orbital vazio, esse composto é um **ácido de Lewis.** 

Como ácido de Lewis, ele tem a facilidade de promover cisão heterolítica em moléculas, produzindo íons. É o que acontece, por exemplo, nas reações de substituição eletrofílica.





## 5.1.1. Ácidos do Boro

O boro forma o conhecido ácido bórico, que é normalmente representado como H₃BO₃. No entanto, eu prefiro a forma B(OH)₃. Esse ácido é trigonal plano, em que o boro apresenta deficiência de elétrons.

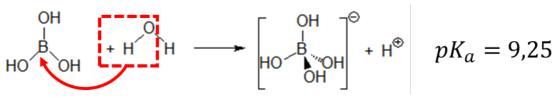


Figura 16: Ionização do Ácido Bórico em Água

O ácido bórico (ou ortobórico) pode se desidratar em dois estágios.

$$H_3BO_3 \xrightarrow{100\,^{\circ}C} HBO_2 \xrightarrow{\Delta\Delta} B_2O_3$$
ácido ácido sesquióxido ortobórico metabórico de boro

Os sais do ácido ortobórico são denominados de boratos. Os boratos apresentam estruturas variadas:

- Ortoboratos (BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>): embora o ácido bórico seja monoprótico, ele forma alguns sais com o ânion  $BO_3^{3-}$ , como o Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e o LnBO<sub>3</sub>.
- **Diboratos** (B<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>4-</sup>): são também conhecidos como piroboratos, em referência ao ácido pirofosfórico. O ácido pirobórico não existe na prática, é apenas teórico. Ele seria formado pela perda de uma molécula de H<sub>2</sub>O por duas moléculas de B(OH)<sub>3</sub>.

$$2H_3BO_3 \to H_4B_2O_5 + H_2O$$

- Triboratos ou Metaboratos ( $B_2O_6^{3-}$ ): geralmente são representados pela fórmula mínima  $BO_2^-$ , porém, a representação mais precisa do íon é  $B_2O_6^{3-}$ . São os sais obtidos no ensaio de chama com metais de transição. Também acontecem com metais alcalinos e alcalino-terrosos.
- Tetraboratos (B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>): são os sais mais conhecidos do boro, como o bórax, que é o tetraborato de sódio (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>).

Eles podem ser hidrolisados ou reagir com ácidos para regenerar o ácido bórico.

$$B_4 O_7^{2-} + 7 H_2 O \rightarrow 2 B(OH)_3 + 2 [B(OH)_4]^-$$
  
 $B_4 O_7^{2-} + 2 H^+ + 5 H_2 O \rightarrow 4 B(OH)_3$ 

O interessante da hidrólise do bórax é que ele forma o ácido bórico e sua base conjugada na proporção 1:1. Por isso, o sal pode ser utilizado diretamente para a formação de uma solução tampão.

## 5.1.2. Compostos com Nitrogênio

O boro forma uma série bem interessante de compostos nitrogenados, que guardam muita semelhante com compostos formados com o carbono.



O nitreto de boro (BN) é um sólido covalente, que forma materiais tão duros quanto o diamante. É um isolante elétrico, porém, conduz calor tão bem quanto os metais. A estrutura desse composto é análoga à do grafite.

Figura 17: Estruturas do nitreto de boro e do grafite

É interessante que, nesses compostos, o boro apresenta 8 elétrons na camada de valência, pois, além das 3 ligações comuns com o nitrogênio, ele também recebe um par de elétrons por meio de uma ligação dativa.

#### 5.2. Alumínio

O alumínio é relativamente mole e mecanicamente pouco resistente quando puro. Porém, a sua resistência pode ser melhorada quando forma ligas com outros metais. Por exemplo, o duralumínio, que contém cerca de 4% de cobre.

## 5.2.1. Obtenção do Alumínio

O alumínio é o segundo metal mais produzido pelo ser humano.

Cerca de 85% do alumínio produzido no mundo é extraído a partir da bauxita, cujos principais produtores mundiais de bauxita são a Austrália, a China, a Guiné, o Brasil e a Índia.

A bauxita é uma mistura natural de vários óxidos do alumínio. Seus principais componentes são: a gibbsita Al(OH)<sub>3</sub>, a boemita e o diásporo, que são formas cristalinas diferentes do AlO(OH).

A alumina dá origem ao alumínio por eletrólise, que é um processo com altíssimo consumo de energia.



Figura 18: Amostra de Bauxita

SNUTTERSTOCK.com • 1255553242

No processo Hall-Héroult, utiliza-se a criolita ( $Na_3[AlF_6]$ ) para abaixar o ponto de fusão da alumina. A criolita é minerada na Groelândia, mas também pode ser produzida sinteticamente com a reação do hidróxido de alumínio com o hidróxido de sódio e o ácido fluorídrico.

$$Al(OH)_3 + 3\,NaOH + 6\,HF \rightarrow Na_3[AlF_6] + 6\,H_2O$$



#### 5.2.2. Caráter Anfótero

O hidróxido de alumínio é uma base anfótera, podendo reagir com ácidos ou bases fortes. Na reação com ácidos, é formado o cátion  $Al^{3+}$ ; na reação com bases, é formado o íon aluminato  $AlO_2^-$ .

$$Al(OH)_3 + 3 HCl \rightarrow AlCl_3 + 3 H_2O(l)$$
  
 $Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow NaAlO_2 + 2 H_2O(l)$ 

Note que os compostos do boro têm caráter ácido, enquanto os compostos do alumínio têm caráter anfótero.

- $B_2O_3$  é um óxido ácido, assim como  $SiO_2$  é um óxido ácido, enquanto  $A\ell_2O_3$  é um óxido anfótero;
- B(OH)<sub>3</sub> é um ácido monoprótico, enquanto Al(OH)<sub>3</sub> é anfótero;
- Íons borato podem se polimerizar, enquanto o alumínio não exibe esse comportamento;

## 5.3. Número de Oxidação

Os elementos do grupo 3 possuem um elétron na camada de valência. Sua configuração eletrônica termina em **ns²np¹**.

Observe que os elétrons do subnível **p** possuem energia diferente dos elétrons dos orbitais **s** devido ao fato de que o orbital **s** é mais penetrante. Por esse motivo, o salto de energia necessário para retirar o segundo elétron do alumínio é muito maior do que o observado para retirar o primeiro elétron.

$$Al (g) \rightarrow Al^{+}(g) + e^{-}(g)$$

$$+ 100\%$$

$$Al^{+}(g) \rightarrow Al^{2+}(g) + e^{-}(g)$$

$$+ 50\%$$

$$Al^{2+}(g) \rightarrow Al^{3+}(g) + e^{-}(g)$$

$$Al^{2+}(g) \rightarrow Al^{3+}(g) + e^{-}(g)$$

$$Al^{2+}(g) \rightarrow Al^{3+}(g) + e^{-}(g)$$

$$\Delta H = +577,5 \, kJ/mol$$

$$\Delta H = +1817 \, kJ/mol$$

$$+50\%$$

$$\Delta H = +2745 \, kJ/mol$$

$$\Delta H = +2745 \, kJ/mol$$

$$\Delta H = +2745 \, kJ/mol$$

Figura 19: Energias de Ionização dos Elétrons da Camada de Valência do Alumínio (Al)

Assim, o gasto de energia envolvido na formação do íon  $Al^{3+}$ é muito superior ao gasto de energia para formar o íon  $Al^+$ .

Por esse motivo, é muito comum que os compostos do grupo 3 apresentem o número de oxidação +1 em diversos compostos iônicos. Isso é denominado **efeito do par inerte**, que é a tendência de os pares de elétrons nos **orbitais s** reagirem.

Por exemplo, o alumínio forma dois compostos com o cloro. O AlCl é iônico, formado pelo íon  $Al^+$ , e o  $AlCl_3$  é covalente.

Um composto interessante é o cloreto de gálio (II) —  $GaCl_2$ , que é um composto iônico mais precisamente descrito como:

$$Ga^+[GaCl_4^-]$$



Temos, portanto, o gálio em duas situações interessantes:

- O cátion  $Ga^+$ ;
- A espécie  $GaCl_4^-$ , que é formado por ligações covalentes, sendo bastante análogo ao  $AlCl_4^-$ .

## 6. Família do Nitrogênio

Os elementos da família do nitrogênio (ou grupo 15) se caracteriza pela distribuição eletrônica terminada em ns²np³.

A ligação tripla na molécula  $N_2$  é uma das ligações mais fortes da natureza, por isso, o gás nitrogênio ( $N_2$ ) é pouco reativo. Como consequência, ele é utilizado em grandes quantidades como atmosfera inerte para diversos meios reacionais.

O nitrogênio tem um ponto de ebulição ligeiramente inferior ao do oxigênio, por isso, pode ser purificado a partir do ar atmosférico, liquefazendo-o e, então, realizando a destilação fracionada do mesmo.

O nitrogênio se liquefaz à temperatura de –196 °C. No estado líquido, ele é bastante utilizado como fluido de resfriamento.

## 6.1. Ciclo do Nitrogênio

O Ciclo do Nitrogênio abrange as diversas transformações que esse elemento sofre quando em contato com os seres vivos. Ele acontece tanto na terra como na água. Porém, é importante ressaltar que as etapas mais importantes do ciclo mudam nos dois ambientes.

As principais etapas do ciclo são:

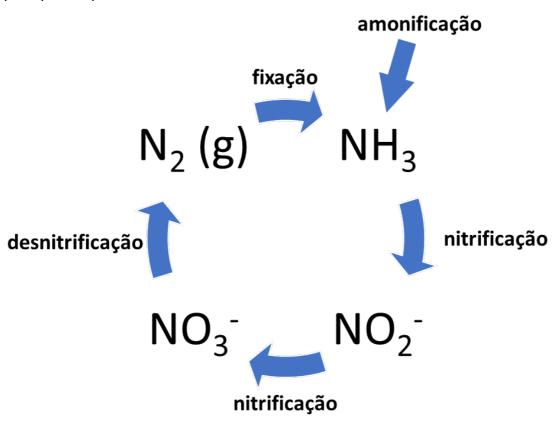


Figura 20: Resumo do Ciclo do Nitrogênio

Vamos analisar cada uma delas.



## 6.1.1. Fixação

Consiste na transformação do nitrogênio gasoso em compostos que podem ser utilizados como nutrientes pelas plantas.

A fixação é realizada por bactérias do gênero *Rhizobium* que vivem em simbiose nas raízes de plantas leguminosas (família Fabaceae), e, em alguns casos, com gramíneas (família Poaceae).

Esse processo é muito importante para as plantas, pois elas utilizam a amônia e o nitrato como nutrientes.

## 6.1.2. Amonificação

A amônia também é formada pela decomposição de matéria orgânica.

Os excretas nitrogenados de peixes, anfíbios e alguns invertebrados aquáticos liberam amônia diretamente na água.

A matéria orgânica, em especial, as proteínas, também liberam bastante amônia quando decomposta. Isso acontece, porque os aminoácidos, que são as suas unidades estruturais básicas, apresentam nitrogênio na sua molécula.

A seguir, mostramos a forma geral de um aminoácido, mostrando que todos eles possuem o grupo –NH<sub>2</sub>.

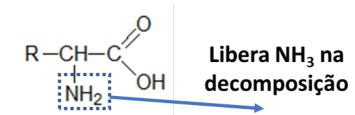


Figura 21: Forma Geral de um Aminoácido destacando a presença de nitrogênio

## 6.1.3. Nitrificação

É o processo de conversão de amônia em nitritos e nitratos.

A maior parte da amônia produzida pela fixação não é absorvida pelas plantas, mas sim oxidada a nitritos e nitratos. As reações químicas envolvidas são:

$$2 NH_3 + 3 O_2 \xrightarrow{Nitrosomonas} 2 H^+ + 2 NO_2^- + 2 H_2 O + energia$$
$$2 NH_3 + O_2 \xrightarrow{Nitrobacter} 2 NO_3^- + 2 H_2 O + energia$$

As bactérias envolvidas nas duas etapas pertencem aos gêneros Nitrosomonas e Nitrobacter.



## 6.1.4. Desnitrificação

É o processo de remoção dos nutrientes oxigenados, devolvendo-os para a atmosfera na forma de nitrogênio gasoso.

Os organismos desnitrificantes requerem concentração muito baixa de oxigênio e utilizam o carbono orgânico como fontes de energia. A reação de desnitrificação consiste em utilizar o nitrato para oxidar uma molécula orgânica.

## 6.1.5. Influência do pH

Na água, a amônia se envolve em um equilíbrio com o íon amônio  $(NH_4^+)$ , que é atóxico. Esse equilíbrio, que é fundamental para a manutenção da vida aquática é influenciado pelo pH.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \subseteq NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Pelo Princípio de Le Chatelier, quanto mais ácido for o meio, mais o equilíbrio se desloca para a direita, fazendo que a amônia figue na forma atóxica.

É por isso que, nos biótopos amazônicos, que possuem pH mais ácido (por volta 5,5 a 6), a amônia dificilmente será um problema. É possível mostrar que apenas 0,05% de toda a amônia presente no sistema se encontra na forma tóxica.



Figura 22: A amônia dificilmente será um problema nos biótopos amazônicos

Um recurso muito utilizado em biótopos amazônicos é abaixar ainda mais o pH para permitir o aumento da quantidade de peixes no sistema. Para isso, borbulha-se dióxido de carbono ( $CO_2$ ), o que também é muito útil para as plantas presentes no sistema.

## 6.1.6. Demanda Bioquímica por Oxigênio (DBO)

Em águas muito sujas, como aquelas provenientes de esgotos, a quantidade de matéria orgânica, em especial, proteínas, é muito grande.





Figura 23: O lançamento de esgoto sem tratamento promove o aumento da Demanda Bioquímica por Oxigênio

O excesso de matéria orgânica favorece a proliferação de uma grande quantidade de microrganismos decompositores. Esses microrganismos são aeróbicos, ou seja, consomem oxigênio no processo de respiração. Como exemplo, podemos citar as próprias bactérias que fazem parte diretamente do ciclo do nitrogênio.

$$2 NH_3 + 3 O_2 \xrightarrow{Nitrosomonas} 2 H^+ + 2 NO_2^- + 2 H_2 O + energia$$
$$2 NO_2^- + O_2 \xrightarrow{Nitrobacter} 2 NO_3^- + energia$$

Por isso, a demanda bioquímica por oxigênio (DBO) é uma ferramenta muito utilizada para a medição dos níveis de poluição em um ambiente aquático, tanto o próprio esgoto como de um rio.

O aumento da DBO terá como consequência a redução na quantidade de oxigênio dissolvido, já que essa substância é utilizada na decomposição dos compostos orgânicos. Por isso, as águas que possuem baixa concentração de oxigênio são consideradas **poluídas.** 

# 6.2. Fósforo

O fósforo é sólido à temperatura ambiente e se apresenta em três formas alotrópicas distintas:

- Fosfóro Branco (P<sub>4</sub>): é formado por moléculas com 4 átomos de fósforo que ocupam os vértices de um tetraedro. As ligações correspondem às arestas do tetraedro. Nesse caso, não há nenhum átomo central como em CH<sub>4</sub>. Os ângulos de ligação são de 60 °, o que faz que a molécula tenha elevada tensão angular. Por esse motivo, a molécula é bastante instável;
- **Fósforo Vermelho (P**<sub>4n</sub>): é um polímero do fósforo branco em que algumas das ligações do tetraedro são quebradas, aliviando parte da tensão angular;
- **Fósforo Preto (P<sub>n</sub>):** é formado por um arranjo tridimensional em que os átomos de fósforo se organizam formando vários hexágonos.



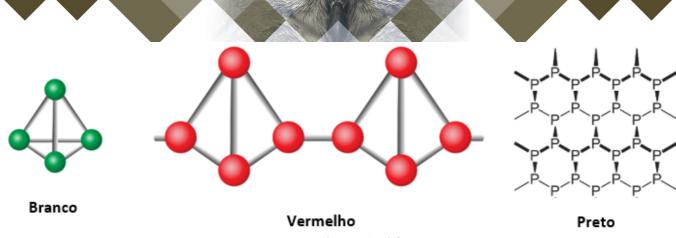


Figura 24: Alótropos do Fósforo

Dentre os vários alótropos, o fósforo preto é o mais estável, por ter um maior alívio das tensões angulares.

# 6.2.1. Ácidos do Fósforo

Os três principais ácidos do fósforo são:

Figura 25: Ácidos do Fósforo

Devemos nos lembrar que um hidrogênio ionizável deve estar ligado a um átomo muito eletronegativo, como halogênios, oxigênio e enxofre. É interessante observar que, pela estrutura molecular:

- O ácido hipofosforo (H₃PO₂) é um ácido monoprótico, pois apresenta um único hidrogênio ligado a oxigênio;
- O ácido fosforoso (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) é um ácido diprótico;
- O ácido fosfórico (H₃PO₄) é um ácido triprótico.

É interessante, portanto, que os fosfitos e os hipofosfitos contenham hidrogênio na sua composição. Vejamos as reações de neutralização completa dos ácidos hipofosforoso e fosforoso com hidróxido de sódio.

$$NaOH + H_3PO_2 \rightarrow NaH_2PO_2 + H_2O$$
  
hipofosfito de sódio

$$2 NaOH + H_3PO_3 \rightarrow Na_2HPO_3 + 2 H_2O$$
  
fosfito de sódio

O ácido fosfórico também dá origem a outros ácidos por desidratação. Nesse contexto, ele pode ser chamado de ácido *orto* fosfórico.



$$2 H_3 P O_4 \xrightarrow{-H_2 O} H_4 P_2 O_7 \xrightarrow{-H_2 O} 2 H P O_3$$
ácido ácido ácido
(orto)fosfórico pirofosfórico metafosfórico

Figura 26: Ácidos derivados da desidratação do ácido fosfórico

# 6.3. Ácidos do Nitrogênio

O nitrogênio forma diversos compostos de caráter ácido e básico.

# 6.3.1. Amônia

Certamente, esse item lhe causou estranheza. Embora a amônia seja o exemplo mais importante de base molecular, ela também tem características ácidas. Sua solução aquosa é decididamente alcalina, porém, ela também pode se ionizar em menor proporção produzindo o íon amideto ou azida ( $NH_2^-$ ).

$$\ddot{N}H_3(l) + H_2O(l) \leq NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$
  $pKb = 4.75$ 

$$\ddot{N}H_3(l) + H_2O(l) \leq NH_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$$
  $pKa = 23$ 

Observe que, na segunda reação, a amônia se comporta como um **ácido mais fraco que a água.** Lembre-se que a água possui constante de acidez igual ao seu próprio  $pK_w = 14$ .

O amideto de sódio não pode, portanto, ser produzido por uma reação ácido-base, como a reação do hidróxido de sódio com a amônia em meio aquoso. Porém, ele pode ser produzido por uma reação de simples troca (ou deslocamento) do sódio metálico com a amônia líquida.

$$Na + H - NH_2 \rightarrow NaNH_2 + \frac{1}{2}H_2(g)$$

# 6.3.2. Ácido nitroso

O ácido nitroso só é estável em soluções diluídas. Quando é necessário em algumas reações químicas, como diante de aminas, ele costuma ser preparado na hora por meio da acidificação de uma solução de um nitrito.

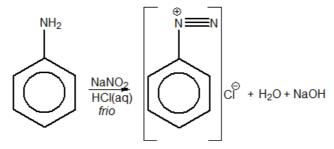
$$NaNO_2 + HCl \rightarrow NaCl + HNO_2$$

Os nitritos de metais alcalinos podem ser produzidos pela decomposição térmica dos nitratos, que pode acontecer diretamente ou na presença de chumbo.

$$NaNO_3(s) \xrightarrow{\Delta} NaNO_2 + \frac{1}{2}O_2(g)$$
  
 $NaNO_3(s) + Pb \xrightarrow{\Delta} NaNO_2 + PbO(s)$ 



A principal aplicação reacional do ácido nitroso é a síntese de diazocompostos ou sais de arildiazônio, que são reagentes muito versáteis para substituições nucleofílicas.



cloreto de benzeno-diazônio

Figura 27: Reação de Diazotação da Anilina

# 6.3.3. Ácido Nítrico

O ácido nítrico é o oxiácido mais importante do nitrogênio, sendo o terceiro ácido mais produzido em escala no mundo inteiro, perdendo apenas para o ácido clorídrico ( $HC\ell$ ) e para o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).

As principais reações que você precisa conhecer do ácido nítrico são como **agente oxidante.** O ácido nítrico é capaz de oxidar até mesmo os metais nobres, levando-os em geral ao seu máximo estado de oxidação.

Muito cuidado para não confundir as reações dos metais com o ácido nítrico com reações de simples troca. O subproduto dessas reações **não** é o gás hidrogênio.

$$Cu(s) + 4 HNO_3 (conc.) \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2 NO_2 + 2 H_2O$$
  
  $3 Cu(s) + 8 HNO_3 (dil.) \rightarrow 3 Cu(NO_3)_2 + 2 NO + 4 H_2O$ 

O cobre, por exemplo, é um metal nobre e não seria capaz de provocar reações de simples troca ou deslocamento com o hidrogênio. Portanto, essa reação jamais poderia produzir H<sub>2</sub>.

Na realidade, é o próprio nitrogênio do ácido nítrico que se reduz, produzindo NO<sub>2</sub>, quando em solução concentrada, ou NO, quando em solução diluída.

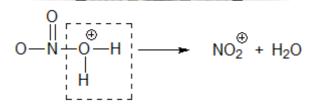
Quando puro é incolor, porém, adquire coloração castanha quando exposto à luz, pois sofre uma fotodecomposição parcial, produzindo NO<sub>2</sub>.

$$4 HNO_3(l) \rightarrow 4 NO_2(g) + O_2(g) + 2 H_2O(l)$$

O ácido nítrico é um ácido muito forte (pKa = -1,4). Porém, ele pode agir como uma base de Brönsted-Lowry diante do ácido sulfúrico, produzindo o cátion nitrônio ( $NO_2^+$ ).

Além disso, como o ácido sulfúrico é também um poderoso agente desidratante, ele retira uma molécula de água do cátion formado a partir do ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>).





# 6.3.4. Óxidos do Nitrogênio

O nitrogênio forma diversos óxidos com o oxigênio, desde o nox +1 ( $N_2O_3$ ) até o nox +5 ( $N_2O_5$ ).

# 6.3.5. Óxido Nitroso (N<sub>2</sub>O)

O óxido nitroso (N2O) é um gás estável e pouco reativo.

É um oxido neutro, pois não reage com a água nem com bases. Não há nenhum ácido do nitrogênio correspondente a ele.

Pode ser preparado pela decomposição térmica do nitrato de amônio ( $NH_4NO_3$ ) à temperatura de 280 °C. Observe que o nox médio do nitrogênio no nitrato de amônio é também igual a +1.

Portanto, a decomposição térmica desse sal consiste na sua mera desidratação. Lembre-se que as reações de hidrólise e desidratação não provocam alteração do nox.

$$NH_4NO_3 \to N_2O + 2H_2O$$

# 6.3.6. Óxido Nitríco (NO)

O óxido nítrico (NO) é um gás incolor, que é um dos intermediários na fabricação do ácido nítrico pela oxidação da amônia. Assim como o  $N_2$ O, é considerado um **óxido neutro**, pois não reage nem com a água nem com bases.

O óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) são interessantes exemplos de moléculas paramagnéticas, mas que são surpreendentemente estáveis.

Outra reação interessante do óxido nítrico é a reação com o cloro, formando o cloreto de nitrosila (NOCI). Já falaremos um pouco mais sobre esse composto.

$$2\,NO(g) + Cl_2 \rightarrow 2\,NOCl$$

# 6.3.7. Dióxido de Nitrogênio (NO<sub>2</sub>)

O dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ) é um gás de coloração castanho-alaranjado característica. Porém, com a redução da temperatura, ele perde a sua cor, tornando-se pálido. A razão para isso é que as menores temperaturas intensificam a sua dimerização em  $N_2O_4$ .

$$2 NO_2(g) \leq N_2O_4(g)$$

Tanto o  $NO_2$  como o  $N_2O_4$  são fortemente ácidos em meio aquoso, ao contrário dos óxidos neutros  $N_2O$  e NO. Eles são anidridos mistos, porque, quando reagem com a água, liberam uma mistura de ácido nítrico e nitroso.

$$2\ NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$$



# 6.4. Outros Compostos Nitrogenados

# 6.4.1. Hidrazina $(N_2H_4)$

A hidrazina é um líquido molecular, uma base fraca com odor semelhante ao da amônia. Queima facilmente quando exposta ao ar.

É interessante observar que a hidrazina é, na verdade, uma base mais fraca que a amônia.

$$N_2H_4 + H_2O(aq) \leftrightarrows N_2H_5^+(aq) + OH^-(aq)$$
  $pKa_1 = 6.1$   
 $N_2H_5^+ + H_2O(aq) \leftrightarrows N_2H_6^{2+}(aq) + OH^-(aq)$   $pKa_1 = 16.0$ 

A hidrazina e, em especial, seus derivados metilados são utilizados como combustível de foguetes.

Figura 28: Derivados Metilados da Hidrazina

A vantagem dos derivados da hidrazina é que, como eles são líquidos, ocupam bem menos espaço no foguete. Além disso, como comburente é utilizado o também líquido tetróxido de dinitrogênio ( $N_2O_4$ ).

$$2 N_2 H_4(l) + N_2 O_4(l) \rightarrow 3 N_2(g) + 4 H_2 O(l)$$

# 6.4.2. Azotetos $(N_3^-)$

Os azotetos possuem o interessante íon  $(N_3^-)$ .

É interessante que o nitrogênio raramente forma **nitretos**, que possuem o ânion  $(N^{3-})$ . O único nitreto que pode ser formado diretamente pela reação com o metal é o nitreto de lítio.

$$6 Li(s) + N_2(g) \rightarrow 2 Li_3N(s)$$

A razão para isso é que a afinidade eletrônica do nitrogênio é mais baixa do que o que esperava pela sua posição na tabela periódica. O nitrogênio tem afinidade eletrônica menor que a do carbono.



<b>†</b>	H -0,76								He +0,22	
	Li -0,62	Be +0,20		B -0,28	C -1,26	N +0,07	O -1,46	F -3,40	Ne +0,30	
	Na -0,55	Mg +0,20		Al -0,45	Si -1,9	P -0,75	S -2,07	Cl -3,62	Ar +0,36	
	K -0,50	Ca +0,10		Ga -0,30	Ge -1,20	As -0,81	Se -2,02	Br -3,37	Kr +0,40	
	Rb -0,49	Sr +0,05		In -0,30	Sn -1,20	Sb -1,07	Te -1,97	I -3,06	Xe +0,43	
	Cs -0,47	Ba +0,15		Tl -0,21	Pb -0,36	Bi -0,94	Po -1,90	At -2,80	Rn +0,43	

Figura 29: Comportamento da Afinidade Eletrônica na Tabela Periódica

A explicação desse comportamento é que o nitrogênio apresenta três elétrons desemparelhados nos orbitais **2p**. Absorver um elétron adicional implicaria **emparelhar elétrons.** Como os elétrons são cargas de sinal negativo, dois elétrons se repelem.

Logo, emparelhar dois elétrons no mesmo orbital é uma situação desfavorável. E é exatamente por isso que a primeira afinidade eletrônica do nitrogênio é baixa.

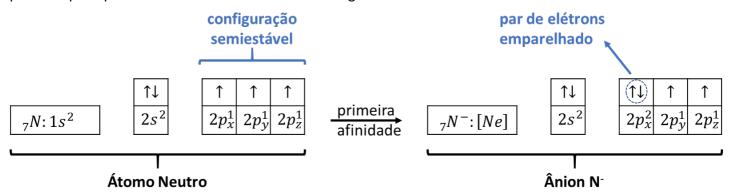


Figura 30: Baixa Afinidade Eletrônica do Nitrogênio (N)

Devido à baixa afinidade eletrônica do nitrogênio, é muito difícil que ele forme o ânion nitreto  $(N^{3-})$  em compostos químicos.

O azoteto de sódio (NaN<sub>3</sub>), também conhecido como azida de sódio, é utilizado em airbags. Esse composto pode ser sintetizado pelo borbulhamento de óxido nitroso ( $N_2O$ ) gasoso em amida de sódio ( $N_3O$ ) fundida em meio anidro (isento de água).

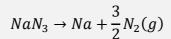
$$N_2O + NaNH_2 \rightarrow NaN_3 + H_2O$$

A água é eliminada do meio reacional pelo próprio amideto de sódio presente no meio.

$$H_2O + NaNH_2 \rightarrow NH_3 + NaOH$$

O azoteto de sódio se decompõe diante de choque mecânica ou faísca elétrica, liberando sódio metálico e gás nitrogênio.





O interessante dessa reação é que é uma forma muito prática de armazenar um gás. O azoteto de sódio é um gás de densidade igual a 1,85 g/mL. Portanto, 1 mol desse composto teria a massa de 65 g e ocuparia aproximadamente 35 mL de volume.

Esse pequeno volume seria capaz de produzir 1,5 mol de gás nitrogênio, o que seria suficiente para encher uma bexiga de 33,6 L nas CNTP.

$$NaN_3(s) \rightarrow Na(s) + \frac{3}{2}N_2(g)$$
  
35 mL 33,6 L (CNTP)

É por isso que o airbag pode ser armazenado em um pequeno recipiente, como o interior do volante, mas rapidamente se expande para uma bexiga quando é acionado.

# 7. Família dos Halogênios

Os halogênios estão entre os elementos mais reativos da Tabela Periódica. São raramente encontrados no estado livre. Em vez disso, são encontrados na forma de compostos na crosta terrestre.

O composto mais abundante do cloro é o NaC $\ell$ , que pode ser minerado como sal-gema ou extraído por evaporação da água do mar. O cloreto de sódio é o principal componente da água do mar, estando presente na concentração de 15 000 ppm (15 g/L ou 1,5% em massa). Porém, alguns lagos interiores podem conter quantidades bem maiores — o Mar Morto contém 8% em massa de cloreto de sódio e o Grande Lago Salgado contém 23%.

# 7.1. Flúor

O flúor é o elemento mais eletronegativo da Tabela Periódica. Além disso, a ligação F – F é muito fraca em relação a outras ligações.

Ligação	Energia de Ligação (kJ/mol)				
F - F	153,1				
Cl-Cl	242,6				
Br - Br	192,8				
I-I	151,0				
0 = 0	498				
$N \equiv N$	946				

É natural esperar que a energia de ligação das moléculas diatômicas dos halogênios diminua para baixo na Tabela Periódica. Isso acontece porque, à medida que o raio atômico dos átomos aumenta, cresce também a distância de ligação. Quanto maior a distância de ligação, menor a energia de distância.

Porém, o flúor é uma importante exceção. A energia de ligação na molécula  $F_2$  é estranhamente baixa. A explicação mais aceita para a baixa energia de ligação do flúor é que o átomo é tão pequeno que ocorre uma repulsão internuclear apreciável na molécula  $F_2$ .



O método de preparação mais comum do flúor molecular parte da fluorita, que é dissolvida em ácido sulfúrico. Essa reação libera o HF, que é um ácido mais fraco que o ácido sulfúrico.

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2 HF$$

A mistura KF e HF reage formando um interessante sal  $K[HF_2]$ , formado pelo ânion  $[H-F-H]^-$ , em que os átomos são unidos por uma ligação de 3 centros com 2 pares de elétrons envolvidos.

$$KF + HF \rightarrow K[HF_2]$$

A mistura, então, sofre eletrólise liberando flúor gasoso.

$$2\;HF + K[HF_2] \xrightarrow{eletr\'olise} H_2 + F_2$$

Normalmente, quando se transporta o flúor, ele é convertido em CIF<sub>3</sub>, que é uma substância menos perigosa e de transporte mais fácil.

$$Cl_2(g) + 3F_2(g) \xrightarrow{200 \,{}^{\circ}C} 2 \,ClF_3(g)$$

a aplicação mais conhecida do flúor é a pasta de dente, em que é adicionado na forma de fluoreto de sódio (NaF). Em alguns casos, utiliza-se o fluoreto na própria água potável. Concentrações pequenas (cerca de 1 ppm) reduzem significativamente a incidência de cárie nos dentes. Porém, concentrações acima de 2 ppm provocam descoloração e surgimento de manchas nos dentes.

O esmalte dentário é formado por hidróxi-apatita  $-Ca_5(OH)(PO_4)_3$  – que, por ser um sal básico, pode ser atacada por ácidos, como o ácido láctico, que é produzido na fermentação bacteriana.

$$Ca_5(OH)(PO_4)_3(s) + H^+(aq) \rightarrow 5 Ca^{2+}(aq) + H_2O + 3PO_4^{3-}(aq)$$

A acidez produzida pelas bactérias contribui para desmineralizar e dissolver os dentes. Porém, com a adição de flúor ao esmalte dentário, a hidróxi-apatita é convertida é fluorapatita.

$$Ca_5(OH)(PO_4)_3(s) + F^-(aq) \rightarrow Ca_5F(PO_4)_3(s)$$

A fluorapatita é muito mais dura que a hidróxi-apatita e não é susceptível ao ataque de ácidos. Com isso, o flúor previne a formação de cáries.

# **7.2.** Cloro

O cloro foi preparado pela primeira vez por Scheele, pela oxidação do  $HC\ell$  com  $MnO_2$ .

$$4HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

Devemos lembrar que o cloro reage com a água.

- A temperaturas moderadas e diante de soluções neutras ou levemente alcalinas, o cloro se desproporciona liberando hipoclorito (CℓO⁻);
- A temperaturas elevadas e diante de soluções fortemente alcalinas, o cloro se desproporciona liberando clorato ( $C\ell O_3^-$ ).



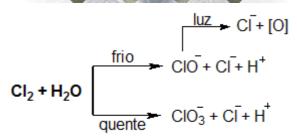


Figura 31: Reações de Desproporcionamento do Cloro diante da Áqua

É interessante observar, ainda, que o hipoclorito se decompõe na presença de luz liberando oxigênio nascente. Essa reação é que é responsável pelo efeito bactericida desse composto.

O próprio gás cloro ( $C\ell_2$ ) é tóxico e já foi utilizado como arma química na Primeira Guerra Mundial. Numa concentração de 15 ppm, ele provoca irritação na garganta e lacrimejamento. Em concentrações maiores, provoca tosse, danos nos pulmões e até a morte.

# **7.3.** Bromo

O bromo pode ser produzido por meio da redução de brometos diante de cloro gasoso. Trata-se de uma reação de deslocamento.

$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2$$

Os brometos são escassos na água do mar – concentração de 65 ppm –, porém, podem ser encontrados em concentrações bem maiores em salmouras naturais, como o Mar Morte, que contém de 2000 a 5000 ppm.

# 7.4. lodo

O iodo pode ser extraído a partir do salitre do Chile, que é constituído essencialmente por nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>), porém, contém pequenas quantidades de iodato de sódio (NalO<sub>3</sub>) e periodato de sódio (NalO<sub>4</sub>).

Uma parte do iodato é reduzida diante de bissulfato de sódio (NaHSO<sub>3</sub>).

$$IO_3^- + 3 \, HSO_3^- \rightarrow I^- + 3 \, SO_4^{2-} + 3 \, H^+$$

A reação entre o iodato e o iodeto em meio ácido libera iodo.

$$5 I^- + IO_3^- + 6 H^+ \rightarrow 3 I_2 + 3 H_2 O$$

O iodo é muito importante para o metabolismo dos seres vivos. Por exemplo, no ser humano, os hormônios da tireoide.



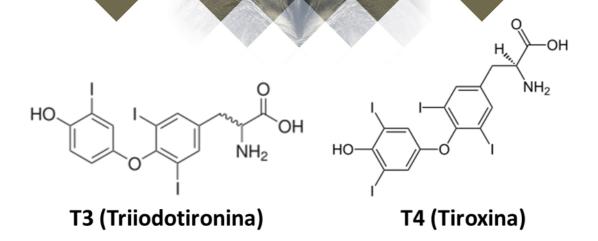


Figura 32: Fórmula Estrutural de Hormônios da Tireoide

A propósito, deve-se tomar cuidado com o consumo exclusivo de sais especiais, como o sal do Himalaia, haja vista que esses não recebem a adição de iodo.

# 8. Lista de Questões Propostas

#### **CONSTANTES**

Constante de Avogadro ( $N_A$ ) = 6,02 x  $10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

Constante de Faraday (F) =  $9,65 \times 10^4 \text{ °C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 

Volume molar de gás ideal = 22,4 L (CNTP)Carga elementar =  $1,602 \times 10^{-19} C$ 

Constante dos gases (R) =  $8.21 \times 10^{-2}$  atm L K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> =  $8.31 \text{ J K}^{-1}$  mol<sup>-1</sup> =  $1.98 \text{ cal K}^{-1}$  mol<sup>-1</sup>

Constante gravitacional (g) =  $9.81 \text{ m s}^{-2}$ 

Constante de Planck (h) =  $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ 

Velocidade da luz no vácuo = 3,0 x 10<sup>8</sup> m s<sup>-1</sup>

Número de Euler (e) = 2,72

# **DEFINIÇÕES**

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

Energia:  $1 J = 1 N m = 1 kg m^2 s^{-2}$ 

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C e 760 mmHg

Condições ambientes: 25 °C e 1 atm

Condições padrão: 1 bar; 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) = sólido. (l) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em mol L<sup>-1</sup>





Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )
Н	1	1,01	Mn	25	54,94
Li	3	6,94	Fe	26	55,85
С	6	12,01	Со	27	58,93
N	7	14,01	Cu	29	63,55
0	8	16,00	Zn	30	65,39
F	9	19,00	As	33	74,92
Ne	10	20,18	Br	35	79,90
Na	11	22,99	Мо	42	95,94
Mg	12	24,30	Sb	51	121,76
Al	13	26,98	I	53	126,90
Si	14	28,08	Ва	56	137,33
S	16	32,07	Pt	78	195,08
Cl	17	35,45	Au	79	196,97
Ca	20	40,08	Hg	80	200,59

### 1. (TFC – INÉDITA)

A espectrometria de massas é uma técnica muito utilizada na Química para a determinação de fórmulas moleculares de compostos e de composição de misturas. O princípio básico dessa técnica é aquecer a amostra a temperaturas muito elevadas, induzindo à decomposição dos compostos em seus elementos químicos. O aquecimento também fará que os elementos químicos sofram transições eletrônicas, que são acompanhadas de emissão de luz.

O resultado obtido na espectrometria é o teor em massa dos diversos elementos químicos presentes na amostra. A respeito da espectrometria de massas, é INCORRETO afirmar que:

- a) A frequência emitida nas suas transições eletrônicas é característica do elemento químico e independe do seu número de oxidação no composto em que está presente originalmente na amostra.
- b) Supondo que a amostra tenha iodo nas formas CH<sub>3</sub>I e IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, o espectômetro é capaz de determinar o teor de iodo presente em cada uma das duas formas.



- c) A intensidade da luz emitida pelos elementos químicos está diretamente relacionada com o seu teor em massa presente na amostra.
- d) O espectrômetro é capaz de determinar o teor relativo dos isótopos <sup>15</sup>O e <sup>16</sup>O em uma amostra contendo oxigênio.
- e) Duas amostras de uma mesma solução aquosa contendo bactérias vivas foram coletadas. A primeira foi submetida imediatamente ao espectrômetro. A segunda foi mantida em um sistema fechado, porém não isolado, por tempo suficiente para que acontecessem diversas reações químicas. Quando a segunda amostra for submetida ao espectrômetro, é de se esperar exatamente o mesmo resultado.

# 2. (ITA - 2019 - 1<sup>a</sup> FASE)

A espectroscopia de massa é um dos métodos instrumentais utilizados para determinar a fórmula molecular de um composto. Essa mesma técnica é utilizada para determinar as massas dos isótopos e suas abundâncias percentuais. Sabese que o átomo de bromo tem dois isótopos estáveis com massas atômicas iguais a 79 e 81 u.m.a., e abundâncias iguais a 50,7 e 49,3%, respectivamente. O espectro de massas (abundância em função da relação carga/massa) do Br<sub>2</sub> tem seus três picos mais intensos atribuídos aos diferentes arranjos isotópicos do Br<sub>2</sub>. Baseado nessas informações, a razão entre as intensidades relativas dos picos dos isótopos do Br<sub>2</sub>, em ordem crescente de massa atômica, é aproximadamente:

- a) 1:1:1
- b) 1:1:2
- c) 1:2:1
- d) 1:2:2
- e) 1:2:3

#### 3. (ITA SP/2015)

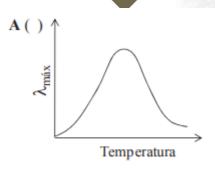
Cinco amostras idênticas de um mesmo metal são aquecidas a diferentes temperaturas até à incandescência. Assinale a opção que apresenta a cor da amostra submetida a uma maior temperatura.

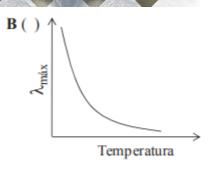
- a) Vermelho
- b) Laranja
- c) Amarelo
- d) Verde
- e) Branco

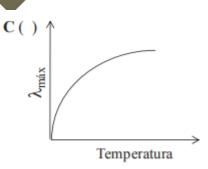
### 4. (ITA SP/2015)

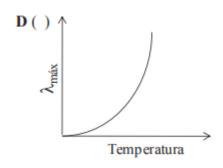
Um dado material sólido em equilíbrio térmico emite radiação semelhante a de um corpo negro. Assinale a opção que apresenta a curva que expressa a relação experimental correta entre o comprimento de onda do máximo de emissão (λ<sub>max</sub>) e a temperatura desse material.

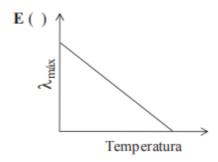












## 5. (ITA - 2019 - 1<sup>a</sup> FASE)

Considere uma pequena chapa de aço revestido com zinco (aço galvanizado) mergulhada em uma solução azul de sulfato de cobre nas condições padrão e a 25 °C. Após determinado intervalo de tempo, observa-se que a solução fica verde. Com base nessas observações e desconsiderando a presença de espécies interferentes, é ERRADO afirmar que:

- a) o aço foi corroído.
- b) o íon cobre atuou como agente oxidante preferencialmente ao oxigênio atmosférico.
- c) o zinco foi parcialmente oxidado.
- d) o zinco foi oxidado preferencialmente ao ferro.
- e) a função do zinco no aço galvanizado é oferecer proteção catódica

#### 6. $(ITA - 2019 - 2^{\circ} FASE)$

Uma solução aquosa de água oxigenada a 3% (v/v) foi adicionada a soluções aquosas ácidas em dois experimentos diferentes. Foram observados:

I – No primeiro experimento: a adição a uma solução ácida de permanganato de potássio resultou na perda da coloração da solução, tornando-a incolor.

II – No segundo experimento: a adição a uma solução aquosa ácida de iodeto de potássio inicialmente incolor resultou em uma solução de coloração castanha.

Com base nas observações experimentais, escreva as reações químicas balanceadas para cada experimento e indique os agentes oxidantes e redutores em cada caso, quando houver.

#### 7. (ITA - 2019 - 2<sup>a</sup> FASE)

Classifique cada uma das substâncias abaixo como óxidos ácido, básico ou anfótero.



- a) SeO<sub>2</sub>
- b) N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- c) K<sub>2</sub>O
- d) BeO
- e) BaO

#### 8. (ITA - 2013)

Assinale a alternativa CORRETA para a substância química que dissolvida em água pura produz uma solução colorida.

- a) CaCl<sub>2</sub>
- b) CrCl<sub>3</sub>
- c) NaOH
- d) KBr
- e) Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

#### 9. (ITA - 2018)

Uma mistura de CuSO₄ anidro e FeCl₃ com massa de 48,45 g é dissolvida em água e tratada com uma solução de NaOH em excesso. O precipitado formado (considere rendimento de 100%) é separado por filtração e, a seguir, é tratado com ácido nítrico a 126 g L⁻¹. São necessários 400 cm³ desse ácido para dissolver todo o precipitado.

- a) Escreva a(s) equação(ões) química(s) balanceada(s) que representa(m) as reações envolvidas no tratamento com NaOH.
- b) Escreva a(s) equação(ões) química(s) balanceada(s) que representa(m) a dissolução do precipitado com ácido nítrico.
  - c) Determine as massas, em g, de CuSO<sub>4</sub> anidro e de FeCl<sub>3</sub> presentes na mistura.

## 10. (ITA - 2017)

Barreiras térmicas de base cerâmica são empregadas em projetos aeroespaciais. Considere os materiais a seguir:

- I. BN
- II. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- III. NaN<sub>3</sub>
- IV. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>
- V. SiC

Assinale a opção que apresenta o(s) material(is) geralmente empregado(s) como componente(s) principal(is) de barreiras térmicas em projetos aeroespaciais.

a) Apenas I e V.



- b) Apenas II.
- c) Apenas III.
- d) Apenas III e IV.
- e) Apenas V.

### 11. (ITA - 2017)

A reação do mercúrio metálico com excesso de ácido sulfúrico concentrado a quente produz um gás mais denso do que o ar. Dois terços deste gás são absorvidos e reagem completamente com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, formando 12,6 g de um sal. A solução de ácido sulfúrico utilizada tem massa específica igual a 1,75 g·cm<sup>-3</sup> e concentração de 80 % em massa. Assinale a alternativa que apresenta o volume consumido da solução de ácido sulfúrico, em cm<sup>3</sup>.

- a) 11
- b) 21
- c) 31
- d) 41
- e) 51

#### 12. (ITA – 2017)

Assinale a opção que indica a técnica de química analítica empregada em etilômetros (bafômetros) que utilizam dicromato de potássio.

- a) Calorimetria.
- b) Densimetria.
- c) Fotometria.
- d) Gravimetria.
- e) Volumetria.

#### 13. (ITA – 2017)

Gás cloro é borbulhado em uma solução aquosa concentrada de NaOH a quente, obtendo-se dois ânions X e Y.

- a) Quais são estas espécies X e Y?
- b) Com a adição de solução aquosa de nitrato de prata poder-se-ia identificar estes ânions? Justifique sua resposta utilizando equações químicas e descrevendo as características do(s) produto(s) formado(s).

#### 14. (ITA - 2017)

Ambos os íons sulfeto e sulfito reagem, em meio ácido, com o íon bromato, provocando o aparecimento de uma coloração no meio reacional.

a) Escreva as equações químicas balanceadas que representam as reações que provocam o aparecimento de coloração no meio reacional.



b) Escreva a equação química balanceada que representa a reação envolvendo o sulfito quando há excesso do agente redutor. Nestas condições, explique o que ocorre com a coloração do meio reacional.

#### 15. (ITA - 2016)

A saliva humana pode ser considerada uma solução tampão. Cite quais espécies químicas inorgânicas compõem este tampão e explique como elas atuam.

#### 16. (ITA – 2017)

Com base no fato de que o esmalte dentário é sujeito à desmineralização, explique:

- a) como se forma o ácido lático na saliva humana.
- b) como o ácido lático provoca a desmineralização.
- c) como a uréia contida na saliva ajuda a proteger contra a desmineralização do esmalte dentário causada pelo ácido lático.

#### 17. (ITA – 2016)

Uma amostra de 50 g de iodeto de potássio, com pureza de 83%, reage com ácido sulfúrico e dióxido de manganês. O iodo liberado nesta reação reage com fósforo vermelho e o composto resultante sofre hidrólise. Sabendo que o rendimento da primeira reação é de 80%:

- a) calcule a massa de iodo produzida na primeira reação química.
- b) escreva a equação química balanceada para a primeira reação química.
- c) escreva a equação química balanceada para a segunda reação química.
- d) escreva a equação química balanceada para a terceira reação química.

### 18. (ITA – 2016)

O ácido hipocloroso sofre, em solução aquosa, três diferentes processos de transformação que ocorrem de forma independente. Escreva as equações balanceadas que representam as reações químicas que ocorrem nas seguintes condições:

- a) sob a ação da luz solar direta ou em presença de sais de cobalto como catalisador.
- b) reação ocorrendo na presença de CaCl2 como substância desidratante.
- c) sob ação de calor.

#### 19. (ITA - 2016)

Considerando condições ambientes, assinale a opção ERRADA.

- a) Em solução aquosa, Br<sup>-</sup> é classificado como base de Brønsted-Lowry e de Lewis.
- b) Em solução aquosa, NH3 é classificada como base de Arrhenius, de Brønsted-Lowry e de Lewis.
- c) Quando adicionado à água, KH(s) forma uma solução aquosa básica.
- d) Quando LiCl(s) é adicionado à água, a solução permanece neutra.



- e) Uma solução aquosa de CH₃OH a 0,10 mol·L⁻¹ pode ser considerada essencialmente neutra.
- 20. (ITA 2016)

Assinale a opção que apresenta o sal solúvel em água a 25 °C.

- a) CaSO<sub>4</sub>
- b) PbCl<sub>2</sub>
- c) Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- d) Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>
- e) FeBr₃

#### 21. (ITA – 2016)

Duas placas de platina são conectadas a um potenciostato e imersas em um béquer contendo uma solução aquosa de sulfato de cobre. Entre estas duas placas ocorre a passagem de corrente elétrica. Após certo tempo foi verificado que a cor azul, inicialmente presente na solução, desapareceu e que houve a liberação de um gás em uma das placas de platina. A solução, agora totalmente incolor, contém:

- a) hidróxido de cobre.
- b) sulfato de platina.
- c) hidróxido de platina.
- d) ácido sulfúrico.
- e) apenas água.

#### 22. (ITA - 2015)

3,64 gramas de fosfeto de cálcio foram adicionados a uma certa quantidade de água. Após a reação completa, todo o produto gasoso formado foi recolhido em um recipiente de 8,2 mL. Calcule o valor numérico da pressão, em atm, exercida pelo produto gasoso a 27 °C.

#### 23. (ITA – 2015)

Uma amostra de ferro foi totalmente dissolvida a Fe(II) em 25,0 mL de solução aquosa ácida. A seguir, a solução de Fe(II) foi titulada com 20 mL de uma solução aquosa 0,01 molL<sup>-1</sup> em permanganato de potássio. Baseando-se nessas informações, responda os seguintes itens:

- a) Qual é a equação iônica balanceada que descreve a reação de titulação?
- b) É necessária a adição de indicador para visualização do ponto final da titulação? Por quê?
- c) Qual será a variação de cor e as espécies responsáveis por essa variação no ponto de viragem.
- d) Qual é o valor numérico da massa (em g) de ferro na amostra dissolvida, considerando que não há interferentes na solução?
- 24. (ITA 2013)



Assinale a alternativa CORRETA para o par de substâncias cujas soluções aquosas, ao serem misturadas, produz um precipitado amarelo.

- a) A $\ell$ C $\ell_3$  e KOH.
- b) Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- c)  $Cu(NO_3)_2$  e  $NaC\ell O_4$ .
- d)  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  e KI.
- e) AgNO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>OH.

#### 25. (ITA – 2013)

Nas condições ambientes, uma placa de ferro metálico puro é mergulhada numa solução aquosa, com pH 9 e isenta de oxigênio, preparada pelo borbulhamento de sulfeto de hidrogênio gasoso em solução alcalina. Nesta solução, o ferro é oxidado (corroído) pelo íon hidrogenossulfeto com formação de uma camada sólida aderente e protetora sobre a superfície desse material metálico. A adição de cianeto de potássio à solução aquosa em contato com o substrato metálico protegido desestabiliza sua proteção promovendo a dissolução da camada protetora formada. Com base nessas informações, escreva as equações químicas balanceadas das reações que representam:

- a) a corrosão eletroquímica do ferro pelo íon hidrogenossulfeto, produzindo hidrogênio atômico.
- b) a dissolução da camada passiva sobre o ferro pelo íon cianeto.

#### 26. (ITA – 2010)

Uma lâmpada incandescente comum consiste em um bulbo de vidro preenchido com um gás e de um filamento metálico que se aquece e emite luz quando percorrido por corrente elétrica. Assinale a opção com a afirmação ERRADA a respeito de características que o filamento metálico deve apresentar para o funcionamento adequado da lâmpada.

- a) O filamento deve ser feito com um metal de elevado ponto de fusão.
- b) O filamento deve ser feito com um metal de elevada pressão de vapor.
- c) O filamento deve apresentar resistência à passagem de corrente elétrica.
- d) O filamento deve ser feito com um metal que não reaja com o gás contido no bulbo.
- e) O filamento deve ser feito com um metal dúctil para permitir a produção de fios finos.

# 27. (ITA - 2010)

Em um processo de eletrodeposição de níquel, empregou-se um eletrodo ativo de níquel e um eletrodo de cobre, ambos parcialmente imersos em uma solução aquosa contendo sais de níquel (cloreto e sulfato) dissolvidos, sendo este eletrólito tamponado com ácido bórico. No decorrer do processo, conduzido à temperatura de 55 °C e pressão de 1 atm, níquel metálico depositou-se sobre a superfície do eletrodo de cobre. Considere que as seguintes afirmações sejam feitas:

- I. Ocorre formação de gás cloro no eletrodo de cobre.
- II. A concentração de íons cobre aumenta na solução eletrolítica.
- III. Ocorre formação de hidrogênio gasoso no eletrodo de níquel.
- IV. O ácido bórico promove a precipitação de níquel na forma de produto insolúvel no meio aquoso.



Com relação ao processo de eletrodeposição acima descrito, assinale a opção CORRETA.

- a) Todas as afirmações são verdadeiras.
- b) Apenas a afirmação IV é verdadeira.
- c) Apenas a afirmação III é falsa.
- d) Apenas as afirmações II e IV são falsas.
- e) Todas as afirmações são falsas.



# 8.1. Gabarito

**1.** B

**2.** C

**3.** E

**4.** B

**5.** C

6. discursiva

7. ácido; ácido; básico; anfótero; básico

**8.** B

9. discursiva

**10.** A

**11.** B

**12.** C

13. discursiva

14. discursiva

15. discursiva

16. discursiva

17. discursiva

18. discursiva

**19.** A

**20.** E

**21.** D

22.120 atm

23. a)  $5 \text{ Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{ Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ ; b) não; c) de verde para violeta; d)

**24.** D

25. discursiva

**26.** B

**27.** E



# 9. Lista de Questões Comentadas

# 5. (ITA - 2019 - 1<sup>a</sup> fase)

Considere uma pequena chapa de aço revestido com zinco (aço galvanizado) mergulhada em uma solução azul de sulfato de cobre nas condições padrão e a 25 °C. Após determinado intervalo de tempo, observa-se que a solução fica verde. Com base nessas observações e desconsiderando a presença de espécies interferentes, é ERRADO afirmar que:

- a) o aço foi corroído.
- b) o íon cobre atuou como agente oxidante preferencialmente ao oxigênio atmosférico.
- c) o zinco foi parcialmente oxidado.
- d) o zinco foi oxidado preferencialmente ao ferro.
- e) a função do zinco no aço galvanizado é oferecer proteção catódica

#### **Comentários**

A cor verde é um indicativo da formação do íon Fe<sup>2+</sup>. Devemos lembrar, ainda, que, como o zinco é mais reativo que o ferro, ele seria capaz de reduzir os íons Fe<sup>2+</sup>.

$$Zn(s) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Fe(s)$$

Portanto, a presença de zinco metálico no meio reacional anularia qualquer efeito de cor verde. Se a coloração permaneceu verde, é uma prova de que o zinco se esgotou. Portanto, é um erro afirmar que o zinco foi parcialmente oxidado. Ele foi completamente oxidado.

Vejamos as demais afirmações:

- a) A formação dos íons Fe<sup>2+</sup> é uma prova de que o aço foi corroído. Afirmação correta.
- b) O cobre é um metal nobre, portanto, é capaz de oxidar tanto o ferro como o zinco.

$$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$$
  
 $Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$ 

A perda da cor azul é uma mostra de que o íon cobre se reduziu, tornando-se cobre metálico. E, de fato, a reação com o cobre é bem mais fácil do que a reação com o oxigênio atmosférico, tendo em vista que, em solução aquosa, o oxigênio encontra-se bastante diluído. Afirmação correta.

- c) Afirmação errada.
- d) O zinco é mais reativo que o ferro, portanto, se oxida preferencialmente a ele. Afirmação correta.
- e) O zinco atua como metal de sacrifício. Ele tem por objetivo transformar o ferro no cátodo de uma célula eletroquímica, como mostrado na reação a seguir.

$$Zn(s) + Fe^{2+}(aq) \to Zn^{2+}(aq) + Fe(s)$$

Portanto, ainda que o ferro seja oxidado na reação, o zinco será capaz de reduzi-lo. Como o metal que se deseja proteger passou a ser o cátodo de uma célula eletroquímica, essa técnica é conhecida realmente como proteção catódica.

#### **Gabarito: C**



# 6. (ITA - 2019 - 2ª fase)

Uma solução aquosa de água oxigenada a 3% (v/v) foi adicionada a soluções aquosas ácidas em dois experimentos diferentes. Foram observados:

- I No primeiro experimento: a adição a uma solução ácida de permanganato de potássio resultou na perda da coloração da solução, tornando-a incolor.
- II No segundo experimento: a adição a uma solução aquosa ácida de iodeto de potássio inicialmente incolor resultou em uma solução de coloração castanha.

Com base nas observações experimentais, escreva as reações químicas balanceadas para cada experimento e indique os agentes oxidantes e redutores em cada caso, quando houver.

#### **Comentários**

A água oxigenada se oxida facilmente com liberação de oxigênio. Ela, portanto, agirá como agente redutora nos dois experimentos.

$$H_2O_2 \to H_2O + O_{2(g)}$$

No primeiro experimento, o manganês se reduz do permanganato a íon Mn2+, pois a solução é ácida, onde o potencial de oxidação do manganês é máximo.

$$H_2O_2 + MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + H_2O + O_2$$

Podemos ver, ainda, que a reação precisa de íons hidrônio no lado esquerdo para garantir o equilíbrio de cargas

$$H_2O_2 + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2O + O_2$$

Para balancear a reação, podemos utilizar o método da oxirredução. Vamos completar a reação com coeficientes genéricos.

$$aH_2O_2 + bMnO_4^- + cH^+ \rightarrow dMn^{2+} + eH_2O + fO_2$$

O número de elétrons ganhos é igual ao número de elétrons perdidos. O manganês ganhou 5 elétrons passando de nox +7 a +2. Já o oxigênio do  $O_2$  perdeu 1 elétron passando de nox -1 a +0. Sendo assim, temos:

$$5. b = 1.(2f)$$
$$5b = 2f$$

Logo, podemos assumir coeficientes arbitrários para facilitar

$$b = 2 f = 5$$

$$aH_2O_2 + 2MnO_4^- + cH^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + eH_2O + 5O_2$$

Do lado direito, temos 4 cargas positivas. Do lado esquerdo, já temos 2 cargas negativas. Portanto, para balancear a carga, é preciso incluir mais 6 cargas positivas do lado esquerdo para balancear.

$$aH_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + eH_2O + 5O_2$$

Agora, nos resta balancear os coeficientes "a" e "e". Isso deve ser feito pelo balanço do número de átomos de hidrogênio e de oxigênio.



$$H: 2a + 6 = 2e$$
;

$$0:2a + 2.4 = 1.e + 2.5$$

Temos, portanto, um sistema de duas equações e duas incógnitas.

$$2a + 6 = 2e : a + 3 = e$$

$$2a + 8 = e + 10 : e = 2a + 8 - 10 = 2a - 2$$

Igualando as duas equações, temos

$$a + 3 = 2a - 2$$

$$2a - a = 3 + 2$$

$$a = 5$$

Agora, podemos calcular o valor do coeficiente e:

$$e = a + 3 = 5 + 3 = 8$$

Portanto, a equação balanceada é:

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2$$

No experimento I, a água oxigenada age como agente redutora e o permanganato de potássio como agente oxidante.

A mudança de cor na solução se deve ao fato de que o íon permanganato  $(MnO_4^-)$  é violeta, enquanto que o íon manganês  $(Mn^{2+})$  é incolor.

No experimento II, a água oxigenada será a agente oxidante e oxidará o iodeto.

$$H_2O_2 + I^- + H^+ \rightarrow H_2O + I_2$$

Essa reação é fácil de balancear. Precisamos de dois iodos no lado esquerdo. Para balancear a carga, precisamos de dois íons hidrônio.

$$H_2O_2 + 2I^- + H^+ \rightarrow H_2O + I_2$$

Faltou apenas colocar um coeficiente 2 na água oxigenada e na água formada.

$$2H_2O_2 + 2I^- + H^+ \to 2H_2O + I_2$$

Nessa reação, a água oxigenada é o agente oxidante, enquanto que o iodeto é o agente redutor.

Gabarito: discursiva



# 7. (ITA - 2019 - 2<sup>a</sup> fase)

Classifique cada uma das substâncias abaixo como óxidos ácido, básico ou anfótero.

- a) SeO<sub>2</sub>
- b) N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- c) K<sub>2</sub>O
- d) BeO
- e) BaO

#### **Comentários**

Os óxidos ácidos são formados por não-metal com número de oxidação elevado. Os óxidos básicos são formados por metal com número de oxidação baixo.

SeO₂ e N₂O₃ são óxidos ácidos por serem formados por não-metais.

K<sub>2</sub>O e BaO são óxidos básicos por serem formados por metais.

O caso do óxido de berílio é mais complicado. Esse óxido é quimicamente inerte a baixas temperaturas. No entanto, a temperaturas mais elevadas (cerca de 800ºC), ele pode reagir tanto com ácidos como com bases.

$$BeO + H_2SO_4 \rightarrow BeSO_4 + H_2O$$
  
 $BeO + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Be(OH)_4]$ 

Esse comportamento diferente do berílio se deve ao fato de que, apesar de ser metal, o berílio está no topo da família II-A, portanto, apresenta eletronegatividade superior aos demais elementos dessa família.

O berílio não se encaixa, por exemplo, como um metal típico.

Gabarito: ácido; ácido; básico; anfótero; básico

### 8. (ITA - 2013)

Assinale a alternativa CORRETA para a substância química que dissolvida em água pura produz uma solução colorida.

- a) CaCl<sub>2</sub>
- b) CrCl<sub>3</sub>
- c) NaOH
- d) KBr
- e) Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



#### **Comentários**

Uma solução característica é um forte indicativo da presença de um cátion de metal de transição. O único presente nas alternativas do enunciado é o cátion Cr³+, que é verde.

#### **Gabarito: B**

#### 9. (ITA - 2018)

Uma mistura de CuSO<sub>4</sub> anidro e FeCl<sub>3</sub> com massa de 48,45 g é dissolvida em água e tratada com uma solução de NaOH em excesso. O precipitado formado (considere rendimento de 100%) é separado por filtração e, a seguir, é tratado com ácido nítrico a 126 g L<sup>-1</sup>. São necessários 400 cm<sup>3</sup> desse ácido para dissolver todo o precipitado.

- a) Escreva a(s) equação(ões) química(s) balanceada(s) que representa(m) as reações envolvidas no tratamento com NaOH.
- b) Escreva a(s) equação(ões) química(s) balanceada(s) que representa(m) a dissolução do precipitado com ácido nítrico.
- c) Determine as massas, em g, de CuSO<sub>4</sub> anidro e de FeCl<sub>3</sub> presentes na mistura.

#### **Comentários**

a) Em meio alcalino, as bases correspondentes aos metais de transição precipitam.

$$CuSO_4(aq) + 2NaOH(aq) \rightarrow Cu(OH)_2(s) + Na_2SO_4(aq)$$
  
 $FeCl_3(aq) + 3NaOH(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 3NaCl(aq)$ 

b) Os precipitados são novamente dissolvidos quando tratados por uma solução de ácido nítrico.

$$Cu(OH)_2(s) + 2 HNO_3(aq) \rightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + 2 H_2O$$
  
 $Fe(OH)_3(s) + 3 HNO_3(aq) \rightarrow Fe(NO_3)_3(aq) + 2 H_2O$ 

c) Pela estequiometria das reações, são necessários 2 mols de  $HNO_3$  para dissolver 1 mol de  $Cu(OH)_2$  e 3 mols para dissolver 1 mol de  $Fe(OH)_3$ .

Para evitar o excesso de notações, vamos chamar:

$$n_1 = n_{Cu(OH)_2}$$

$$n_2 = n_{Fe(OH)_3}$$

Portanto, o número de mols de ácido nítrico usados em solução é igual a:

$$n_{HNO_3} = 2. n_1 + 3. n_2$$

O número de mols de ácido nítrico pode ser calculado pela razão entre a massa da substância presente na amostra e a sua massa molar.



$$n_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3}}{M_{HNO_3}} = \frac{C.V}{M_{HNO_3}}$$

A massa molar do ácido nítrico pode ser calculada pelas massas dos seus elementos.

$$M_{HNO_3} = 1.1 + 1.14 + 3.16 = 63 \ g/mol$$

Agora, basta usar a expressão calculada anteriormente para o número de mols do ácido nítrico, lembrando-nos que o volume foi fornecido em cm³ e que 400 cm³ = 0,4 L.

$$n_{HNO_3} = \frac{CV}{M_{HNO_3}} = \frac{126.0,4}{63} = 0,8 \ mol$$

Sendo assim, temos uma relação importante entre os números de mols de hidróxido de cobre e de ferro(III).

$$2.n_1 + 3.n_2 = 0.8$$

Além disso, no enunciado, foi fornecido que a massa total inicial da mistura de sulfato de cobre e cloreto de ferro era igual a 48,45 g. Temos que a massa total é dada pela soma entre as massas de cada um dos sais.

$$m_{total} = m_{CuSO_4} + m_{FeCl_3} \ M_{CuSO_4}.n_{CuSO_4} + M_{FeCl_3}.n_{FeCl_3} = 48,45$$

Vamos calcular as massas molares de cada um dos sais em apreço.

$$M_{CuSO_4} = 1.63,5 + 1.32 + 4.16 = 159,5$$
  
 $M_{FeCl_3} = 1.56 + 3.35,5 = 162,5$ 

Portanto, temos que:

$$159,5. n_1 + 162,5. n_2 = 48,45$$

Observe que temos um sistema de duas equações e duas incógnitas.

(I) 
$$159,5. n_1 + 162,5. n_2 = 48,45$$
  
(II)  $2. n_1 + 3. n_2 = 0,8$ 

Podemos recorrer ao método da adição, multiplicando a primeira equação por 2 e a segunda por 159,5.

(I) 
$$319. n_1 + 325. n_2 = 96.9$$
  
(II)  $319. n_1 + 478.5. n_2 = 127.6$ 

Agora, basta subtrair (I) de (II).

$$(-) \quad \begin{array}{c} 319.\,n_1 + 325.\,n_2 = 96.9 \\ \hline (1) \quad 319.\,n_1 + 478.5.\,n_2 = 127.6 \\ \hline (1) \quad (1) \quad$$

Vamos resolver a equação final.

$$153,5n_2 = 30,7 : n_2 = \frac{30,7}{153,5} = 0,2 \ mol$$

Olha só que interessante. Mesmo depois de muito trabalho algébrico com números complicados, chegamos a uma divisão exata. Uma prova de que o examinador se preocupou com o aluno que fazia a prova. Parabéns ao ITA.

Vamos calcular agora o número de mols de sulfato de cobre.

$$0.8 = 2.n_1 + 3.n_2$$
  
 $0.8 = 2.n_1 + 3.0.2$   
 $0.8 = 2.n_1 + 0.6$ 



$$2n_1 = 0.8 - 0.6 = 0.2$$

$$n_1 = \frac{0.2}{2} = 0.1 \, mol$$

Como o enunciado pediu as massas, basta multiplicar pelas massas molares.

$$m_{CuSO_4} = n_{CuSO_4}. M_{CuSO_4} = 0,1.159,5 = 15,95 \ g$$
  
 $m_{FeCl_3} = n_{FeCl_3}. M_{FeCl_3} = 0,2.162,5 = 32,50 \ g$ 

## Gabarito: discursiva

# 10. (ITA - 2017)

Barreiras térmicas de base cerâmica são empregadas em projetos aeroespaciais. Considere os materiais a seguir:

- I. BN
- II. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- III. NaN<sub>3</sub>
- IV. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>
- V. SiC

Assinale a opção que apresenta o(s) material(is) geralmente empregado(s) como componente(s) principal(is) de barreiras térmicas em projetos aeroespaciais.

- a) Apenas I e V.
- b) Apenas II.
- c) Apenas III.
- d) Apenas III e IV.
- e) Apenas V.

# **Comentários**

Essa é uma questão muito interessante. Quando o aluno se depara com ela, ele já fica com raiva, dizendo que o ITA quer que ele entenda de foguetes. Porém, os projetos aeroespaciais nessa questão só serviram como ilustração. Na verdade, a questão cobrou a diferença de propriedades entre os sólidos covalentes e os compostos iônicos.

No enunciado, foram propostos dois sólidos covalentes (BN e SiC) e três compostos iônicos (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaN<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>).



Os sólidos covalentes apresentam altíssimos pontos de fusão e são isolantes térmicos. Portanto, são muito interessantes para a construção das barreiras térmicas.

Já os compostos iônicos apresentam menores pontos de fusão. E, quando fundidos, eles passam a conduzir o calor. Logo, não devem ser utilizados para a finalidade de barreiras térmicas em foguetes.

Portanto, mesmo nas questões que parecerem esquisitas, é possível sim encontrar alguma lógica. E esse é o papel do aluno do ITA.

Gabarito: A

### 11. (ITA - 2017)

A reação do mercúrio metálico com excesso de ácido sulfúrico concentrado a quente produz um gás mais denso do que o ar. Dois terços deste gás são absorvidos e reagem completamente com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, formando 12,6 g de um sal. A solução de ácido sulfúrico utilizada tem massa específica igual a 1,75 g·cm<sup>-3</sup> e concentração de 80 % em massa. Assinale a alternativa que apresenta o volume consumido da solução de ácido sulfúrico, em cm<sup>3</sup>.

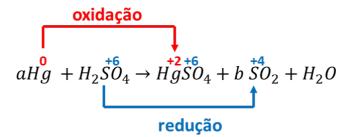
- a) 11
- b) 21
- c) 31
- d) 41
- e) 51

#### **Comentários**

O mercúrio é um metal nobre, portanto, ele não desloca o hidrogênio. Logo, a única reação possível com o ácido sulfúrico é aquela em que o enxofre se reduz.

$$Hg + H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + SO_2 + H_2O$$

Precisamos balancear a equação. Podemos recorrer ao método da oxirredução. Para isso, devemos notar que o mercúrio se oxida, mas que nem todas as moléculas de ácido sulfúrico se reduzem. Parte do enxofre do ácido sulfúrico permanece com nox +6 na forma de HgSO<sub>4</sub>, parte se reduz a SO<sub>2</sub>.



Portanto, na equação do número de mols de elétrons ganhos e perdidos, devemos considerar o coeficiente do SO<sub>2</sub>.

$$2. a = 2. b : a = b$$

Podemos fazer a = b = 1.

$$1 Hg + H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + 1 SO_2 + H_2O$$



Como temos um mercúrio à esquerda, precisamos de 1 mercúrio à direita.

$$1 Hg + H_2SO_4 \rightarrow 1 HgSO_4 + 1 SO_2 + H_2O$$

Para balancear o enxofre, devemos usar o coeficiente 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pois temos dois átomos de enxofre no lado dos produtos.

$$1 Hg + 2 H_2 SO_4 \rightarrow 1 Hg SO_4 + 1 SO_2 + H_2 O$$

Agora, basta balancear os átomos de hidrogênio.

$$1 \; Hg \; + 2 \; H_2SO_4 \rightarrow 1 \; HgSO_4 + 1 \; SO_2 + 2 \; H_2O$$

Observe agora que o oxigênio já está balanceado. Temos 8 átomos nos reagentes e 8 átomos nos produtos.

Portanto, pela estequiometria da reação, podemos escrever:

$$\frac{n_{SO_2}}{1} = \frac{n_{H_2SO_4}}{2} :: n_{H_2SO_4} = 2. n_{SO_2}$$

O número de mols de  $SO_2$  liberados na reação pode ser obtido pela sua reação com o hidróxido de sódio.

$$2 \ NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$
$$\frac{n_{Na_2SO_3}}{1} = \frac{n_{SO_2}^*}{1}$$

O número de mols de SO<sub>2</sub> foi marcado com asterisco, porque, de acordo com o enunciado, apenas 2/3 desse número de mols foram absorvidos. Portanto, podemos escrever que:

$$n_{SO_2}^* = \frac{2}{3}n_{SO_2} = \frac{n_{Na_2SO_3}}{1} :: n_{SO_2} = 3.\frac{n_{Na_2SO_3}}{2}$$

Portanto, podemos relacionar diretamente o número de mols de ácido sulfúrico que foram consumidos na oxidação do mercúrio com o número de mols de sulfito de sódio formados na titulação do SO<sub>2</sub>.

$$n_{H_2SO_4} = 2. n_{SO_2} = 2. \frac{3n_{Na_2SO_3}}{2} = 3 \cdot n_{Na_2SO_3}$$

O número de mols de uma substância química pode ser calculada pela massa da amostra dividida pela sua massa molar.

$$n_{Na_2SO_3} = \frac{m_{Na_2SO_3}}{M_{Na_2SO_3}}$$

A massa molar do sulfito de sódio pode ser obtida somando as massas molares de seus elementos.

$$M_{Na_2SO_3} = 2.23 + 1.32 + 3.16 = 126 \ g/mol$$

Assim, chegamos ao número de mols de ácido sulfúrico presentes na solução inicial.

$$n_{Na_2SO_3} = \frac{m_{Na_2SO_3}}{M_{Na_2SO_3}} = \frac{12,6}{126} = 0,1 \ mol$$
  $n_{H_2SO_4} = 3 \cdot n_{Na_2SO_3} = 3 \cdot 0,1 = 0,3 \ mol$ 

A massa de ácido sulfúrico pode ser calculada multiplicando-se o número de mols pela massa molar.

$$m_{H_2SO_4} = n_{H_2SO_4}. M_{H_2SO_4}$$
  
 $M_{H_2SO_4} = 2.1 + 1.32 + 4.16 = 98 \ g/mol$   
 $\therefore m_{H_2SO_4} = n_{H_2SO_4}. M_{H_2SO_4} = 0,30.98 = 29,4 \ g$ 

Lembremos que a solução de ácido sulfúrico tenha densidade  $1,75~g/cm^3$  e 80% de  $H_2SO_4$  em massa. A massa da solução se relaciona com a densidade e o seu volume.

$$d = \frac{m}{V} : m = dV$$

Dessa massa, apenas 80% é de ácido sulfúrico. Portanto, temos:

$$m_{H_2SO_4} = 0.80. m = 0.80. dV$$



$$\therefore V = \frac{m_{H_2SO_4}}{0,80.d} = \frac{29,4}{0,80.1,75} = \frac{29,4}{1,4} = 21$$

## Gabarito: B

# 12. (ITA - 2017)

Assinale a opção que indica a técnica de química analítica empregada em etilômetros (bafômetros) que utilizam dicromato de potássio.

- a) Calorimetria.
- b) Densimetria.
- c) Fotometria.
- d) Gravimetria.
- e) Volumetria.

#### **Comentários**

O dicromato de potássio é vermelho. Quando se reduz, ele forma o íon Cr³+, que é verde. Portanto, a reação pode ser percebida pela mudança de cor. Trata-se, portanto, de um caso de fotometria.

$$C_2H_6O(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + H^+(aq) \rightarrow C_2H_4O_2(aq) + Cr^{3+}(aq) + H_2O(l)$$
vermelho

#### Gabarito: C

#### 13. (ITA – 2017)

Gás cloro é borbulhado em uma solução aquosa concentrada de NaOH a quente, obtendo-se dois ânions X e Y.

- a) Quais são estas espécies X e Y?
- b) Com a adição de solução aquosa de nitrato de prata poder-se-ia identificar estes ânions? Justifique sua resposta utilizando equações químicas e descrevendo as características do(s) produto(s) formado(s).

#### **Comentários**

a) Quando borbulhado a quente, com solução concentrada de NaOH, o desproporcionamento do cloro é máximo, produzindo o íon clorato.



$$3 Cl_2 + 6 NaOH \rightarrow NaClO_3 + 5 NaCl + 3 H_2O$$

As espécies X e Y são, portanto, os íons cloreto  $(C\ell^-)$  e clorato  $(C\ell O_3^-)$ .

b) Esses íons podem ser distinguidos pela solução de nitrato de prata. O cloreto de prata é insolúvel em água, mas o clorato de prata é solúvel. Lembre-se que todos os sais de cloro, bromo e iodo são solúveis, exceto:

$$egin{array}{lll} AgCl & PbCl_2 & Hg_2Cl_2 \ AgBr & PbBr_2 & Hg_2Br_2 \ AgI & PbI_2 \ (amarelo) & Hg_2I_2 \ \end{array}$$

O clorato de prata não se encontra entre as exceções, portanto, é solúvel.

Assim, a reação entre o nitrato de prata e o cloreto de prata forma um precipitado.

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

Porém, não se observa nenhuma reação quando se mistura o nitrato de prata com o clorato de sódio.

Gabarito: discursiva

# 14. (ITA - 2017)

Ambos os íons sulfeto e sulfito reagem, em meio ácido, com o íon bromato, provocando o aparecimento de uma coloração no meio reacional.

- a) Escreva as equações químicas balanceadas que representam as reações que provocam o aparecimento de coloração no meio reacional.
- b) Escreva a equação química balanceada que representa a reação envolvendo o sulfito quando há excesso do agente redutor. Nestas condições, explique o que ocorre com a coloração do meio reacional.

#### **Comentários**

a) O aparecimento de cor é um indicativo da produção de bromo (Br<sub>2</sub>) ou enxofre sólido (S), que são as principais espécies coloridas formadas pelo bromo e pelo enxofre.

O sulfeto  $(S^{2-})$  pode se oxidar a enxofre sólido (S) ou a sulfato  $(SO_4^{2-})$ . Vale ressaltar que o enxofre (S) é bastante estável. E, por isso, é bastante razoável imaginar que a oxidação pararia nessa etapa.

$$S^{2-}(aq) + BrO_3^{-}(aq) + H^{+}(aq) \rightarrow S(s) + Br^{-}(aq) + H_2O(l)$$

Agora, basta balancear a equação.

$$3S^{2-}(aq) + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3S(s) + Br^-(l) + 3H_2O(l)$$

O sulfito  $(SO_3^{2-})$  somente pode se oxidar a sulfato  $(SO_4^{2-})$ , e o aparecimento de cor no meio reacional se deve à formação de bromo (Br<sub>2</sub>).

$$SO_3^{2-}(aq) + BrO_3^{-}(aq) + \ H^+(aq) \rightarrow Br_2(l) + SO_4^{2-}(aq) + H_2O\ (l)$$

Agora, basta balancear a equação.

$$5 SO_3^{2-}(aq) + 2 BrO_3^{-}(aq) + 2 H^+(aq) \rightarrow Br_2(l) + 5 SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

b) Como o sulfito se oxida, ele é o agente redutor. Portanto, o excesso de sulfito fará que a oxidação do bromo continue.

$$Br_2(l) + SO_3^{2-}(aq) + H_2O \rightarrow 2Br^-(aq) + SO_4^{2-} + 2H^+(aq)$$



Portanto, o excesso de agente redutor provocará o desaparecimento de cor no meio reacional, tendo em vista que a cor se deve ao bromo ( $Br_2$ ) e que o íon brometo ( $Br^-$ ) é incolor.

Gabarito: discursiva

## 15. (ITA - 2016)

A saliva humana pode ser considerada uma solução tampão. Cite quais espécies químicas inorgânicas compõem este tampão e explique como elas atuam.

#### **Comentários**

A saliva é um tampão neutro, composta principalmente por dois pares: ácido carbônico/bicarbonato  $(H_2CO_3/CO_3^{2-})$  e hidrogenofosfato/di-hidrogenosfato  $(H_2PO_4^{-}/HPO_4^{2-})$ .

$$H_2CO_3(aq) \leftrightarrows HCO_3^-(aq) + H^+(aq)$$
  
 $H_2PO_4^-(aq) \leftrightarrows HPO_4^{2-}(aq) + H^+(aq)$ 

As substâncias presentes na saliva contribuem para manter o pH da solução constante.

Quando a boca recebe a ação de algum ácido, os equilíbrios são deslocados para a esquerda, consumindo parte do excesso de acidez, de modo que o bicarbonato e o hidrogenofosfato se convertem em ácido carbônico e hidrogenofosfato.

Por outro lado, quando a boca recebe a ação de alguma substância alcalina, os equilíbrios são deslocados para a direita, produzindo mais íons  $H^+$ , de modo que o ácido carbônico e o hidrogenofosfato se convertem nas suas respectivas bases conjugadas: o bicarbonato e o dihidrogenofosfato.

#### Gabarito: discursiva

## 16. (ITA – 2017)

Com base no fato de que o esmalte dentário é sujeito à desmineralização, explique:

- a) como se forma o ácido lático na saliva humana.
- b) como o ácido lático provoca a desmineralização.
- c) como a uréia contida na saliva ajuda a proteger contra a desmineralização do esmalte dentário causada pelo ácido lático.

### **Comentários**

- a) O ácido lático se forma devido à ação de bactérias fermentadoras.
- b) O esmalte dos dentes é formado por hidróxi-apatita  $(Ca_5(OH)(PO_4)_3)$ , que é um sal básico. Esse sal reage com íons  $H^+$  provenientes do ácido lático, liberando os íons cálcio e fosfato em solução.

$$Ca_{5}(OH)(PO_{4})_{3}\left(s\right)+H^{+}(aq)\rightarrow5\;Ca^{2+}(aq)+3PO_{4}^{3-}(aq)+H_{2}O$$

c) A uréia é uma substância alcalina, portanto, ela reage com o excesso de ácido lático, neutralizando-o e impedindo que ele reaja com a hidróxi-apatita.



Gabarito: discursiva

## 17. (ITA - 2016)

Uma amostra de 50 g de iodeto de potássio, com pureza de 83%, reage com ácido sulfúrico e dióxido de manganês. O iodo liberado nesta reação reage com fósforo vermelho e o composto resultante sofre hidrólise. Sabendo que o rendimento da primeira reação é de 80%:

- a) calcule a massa de iodo produzida na primeira reação química.
- b) escreva a equação química balanceada para a primeira reação química.
- c) escreva a equação química balanceada para a segunda reação química.
- d) escreva a equação química balanceada para a terceira reação química.

#### **Comentários**

a) O dióxido de manganês em meio ácido é um agente oxidante. Portanto, o iodeto se oxidará a iodo molecular (I<sub>2</sub>).

$$I^{-}(aq) + MnO_{2}(s) + H^{+}(aq) \rightarrow I_{2}(s) + Mn^{2+}(aq) + H_{2}O(l)$$

Essa reação é bem fácil de balancear. Basta notar que, como são dois átomos de oxigênio nos reagentes, precisamos de 2  $H_2O$  nos produtos. Com isso, teremos  $4H^+$  nos reagentes. Para balancear a carga, precisamos do coeficiente 2  $I^-$ .

$$2I^{-}(aq) + MnO_{2}(s) + 4H^{+}(aq) \rightarrow I_{2}(s) + Mn^{2+}(aq) + 2H_{2}O(l)$$

b) Calculemos a massa de iodo presente no iodeto de potássio. Primeiramente, precisamos da massa real do sal.

$$m_{KI} = 0.83.50 = 41.5 g$$

A massa de iodo no sal é igual ao teor de iodo multiplicado pela massa do sal.

$$m_I = (\%I). m_{KI} = \frac{1.127}{1.127 + 1.39}.41,5 = \frac{127}{166}.41,5 = 0,25.127 = 31,75 g$$

Todo o iodo apareceu nos reagentes na forma de  $I_2$ . Portanto, devido à Lei da Conservação das Massas, a massa de iodo produzida sreá igual a 31,75 g.

c) O iodo formado reage com o fósforo, formando o PI₃, composto análogo ao PCℓ₃.

$$3\:I_2 + 2\:P \to PI_3$$



d) Lembre-se que as reações de hidrólise não provocam alteração no número de oxidação das substâncias. Portanto, nos compostos formados, o fósforo terá nox igual a +3 e o iodo terá nox igual a -1.

Logo, o ácido do fósforo formado será o ácido fosforoso (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) e o ácido do iodo formado será o iodídridico (HI).



 $PI_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HI$ 

Gabarito: discursiva

18. (ITA - 2016)

O ácido hipocloroso sofre, em solução aquosa, três diferentes processos de transformação que ocorrem de forma independente. Escreva as equações balanceadas que representam as reações químicas que ocorrem nas seguintes condições:

- a) sob a ação da luz solar direta ou em presença de sais de cobalto como catalisador.
- b) reação ocorrendo na presença de CaCl<sub>2</sub> como substância desidratante.
- c) sob ação de calor.

#### **Comentários**



Nas questões sobre o cloro, devemos nos lembrar do esquema.

$$CI_2 + H_2O$$

$$CI_2 + CI_2 + H_2O$$

$$CI_2 + GIO_3 + GI_2 + H_1^+$$

a) Sob a ação de luz solar direta, o ácido hipocloroso sofre decomposição, liberando oxigênio nascente.

$$HClO \rightarrow HCl + [O]$$

b) O cloreto de cálcio é uma substância fortemente desidratante, haja vista que é um sal de dissolução fortemente exotérmica.

$$2 HClO \rightarrow Cl_2O + H_2O$$

c) Sob a ação de calor, o ácido hipocloroso se desproporciona, liberando o ácido clórico.

$$3\;HClO \rightarrow HClO_3 + 2\;HCl$$

Gabarito: discursiva



# 19. (ITA - 2016)

Considerando condições ambientes, assinale a opção ERRADA.

- a) Em solução aquosa, Br<sup>-</sup> é classificado como base de Brønsted-Lowry e de Lewis.
- b) Em solução aquosa, NH<sub>3</sub> é classificada como base de Arrhenius, de Brønsted-Lowry e de Lewis.
- c) Quando adicionado à água, KH(s) forma uma solução aquosa básica.
- d) Quando LiCl(s) é adicionado à água, a solução permanece neutra.
- e) Uma solução aquosa de CH₃OH a 0,10 mol·L⁻¹ pode ser considerada essencialmente neutra.

# **Comentários**

a) O íon Br<sup>-</sup> é sim uma base de Brönsted-Lowry, porém, fraquíssima, tendo em vista que o seu ácido conjugado é o HBr, que é um ácido muito forte.

$$Br^{-}(aq) + H^{+}(aq) \rightarrow HBr$$
 (praticamente não ocorre)

A meu ver, a afirmação está correta.

b) A amônia libera OH<sup>-</sup> em meio aquoso, portanto, é uma base de Arrhenius; é capaz de receber um H<sup>+</sup>, formando o íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), portanto, é uma base de Brönsted-Lowry; e possui um par de elétrons para formar ligações dativas, portanto, é uma base de Lewis.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

A reação acima se enquadrada nos três conceitos. Portanto, afirmação correta.

c) O íon hidreto reage com o cátion  $H^+$  da água, liberando gás hidrogênio.

$$H^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow H_2(g)$$

Como há consumo de íons  $H^+(aq)$ , realmente a solução aquosa será alcalina. Afirmação correta.

- d) O cloreto de lítio é um sal de base forte e ácido forte. Portanto, a sua solução aquosa é neutra. Afirmação correta.
- e) O metanol é um ácido muito fraco, mais fraco que a água. Portanto, a sua ionização é desprezível. Logo, a afirmação está correta.

Dentre as afirmações, na hora da prova, a única que poderíamos questionar é mesmo a letra A, tendo em vista que o íon  $Br^-$  praticamente não reage como base de Brönsted-Lowry. Logo, a alternativa mais mais ou menos é mesmo a letra A.

#### **Gabarito: A**



# 20. (ITA - 2016)

Assinale a opção que apresenta o sal solúvel em água a 25 °C.

- a) CaSO<sub>4</sub>
- b) PbCl<sub>2</sub>
- c) Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- d) Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>
- e) FeBr<sub>3</sub>

#### **Comentários**

Vamos fazer uma pequena revisão das principais regras de solubilidade.

- Todos os nitratos são solúveis;
- Todos os sais de metais alcalinos são solúveis;
- Todos os sais de halogênios são solúveis, exceto os seguintes:

 $egin{array}{lll} AgCl & PbCl_2 & Hg_2Cl_2 \ AgBr & PbBr_2 & Hg_2Br_2 \ AgI & PbI_2 \ (amarelo) & Hg_2I_2 \ \end{array}$ 

Portanto, o  $PbCl_2$  e o  $Hg_2Br_2$  são insolúveis, mas o  $FeBr_3$  é solúvel, já que este não se encontra nas exceções.

- Todos os sulfatos são insolúveis, exceto os de alcalinos-terrosos. Portanto, o sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>) é insolúvel.
- Os sais dos demais ânions são insolúveis, exceto se forem de metais alcalinos ou de amônio.
   Portanto, o carbonato de prata (AgCO₃) é insolúvel.

#### **Gabarito: E**

## 21. (ITA - 2016)

Duas placas de platina são conectadas a um potenciostato e imersas em um béquer contendo uma solução aquosa de sulfato de cobre. Entre estas duas placas ocorre a passagem de corrente elétrica. Após certo tempo foi verificado que a cor azul, inicialmente presente na solução, desapareceu e que houve a liberação de um gás em uma das placas de platina. A solução, agora totalmente incolor, contém:

- a) hidróxido de cobre.
- b) sulfato de platina.
- c) hidróxido de platina.
- d) ácido sulfúrico.
- e) apenas água.



#### **Comentários**

Trata-se de uma questão bem difícil. Embora seja uma questão essencialmente de Eletroquímica, alguns toques de Química Descritiva podem ajudar bastante a resolver o problema.

A platina é mais nobre que o cobre, portanto, não ocorrerá reação de deslocamento:

$$Pt(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Pt^{2+}(aq) + Cu(s)$$

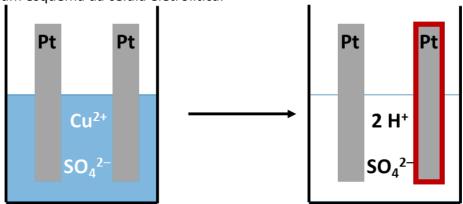
Não ocorre, porque a platina é mais nobre que o cobre.

Logo, não há nenhuma reação espontânea. Como fez-se passar corrente pela placa, conclui-se que houve uma eletrólise em meio aquoso. A platina serviu como os eletrodos da célula eletrolítica.

A liberação de gás é um indicativo da produção de gás hidrogênio ( $H_2$ ) ou oxigênio ( $O_2$ ), a depender se a água foi oxidada ou reduzida. A perda da coloração, por sua vez, é um indicativo de que os íons cobre ( $Cu^{2+}$ ) foram reduzidos. Logo, a água só pode ter se oxidado.

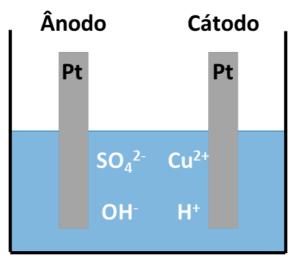
(redução) 
$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$
 (oxidação)  $2 H_2 O(l) \rightarrow 2 H^+(aq) + O_2(g) + 2e^-$  (global)  $Cu^{2+}(aq) + 2 H_2 O(l) \rightarrow Cu(s) + 2 H^+(aq) + O_2(g)$ 

Façamos um esquema da célula eletrolítica.



Portanto, o que acontece é que os íons cobre foram substituídos por íons H<sup>+</sup>. Portanto, o sulfato de cobre deu lugar ao ácido sulfúrico.

Outra forma de resolver o problema seria partir da própria eletrólise em meio aquoso.



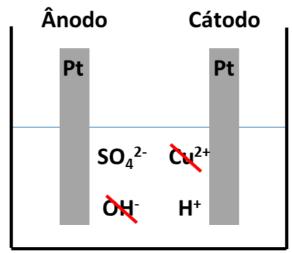
No cátodo, haverá competição entre o cobre e os íons da água. Como o cobre é um metal mais nobre que o hidrogênio, o cobre é que se reduz. E isso explica a perda de cor.

No ânodo, haverá competição entre o sulfato e os íons da água. Como o sulfato é um ânion oxigenado, é a água que se oxida. E isso explica a liberação de gás.



(redução) 
$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$
 (oxidação)  $2 H_2 O(l) \rightarrow 2 H^+(aq) + O_2(g) + 2e^-$  (global)  $Cu^{2+}(aq) + 2 H_2 O(l) \rightarrow Cu(s) + 2 H^+(aq) + O_2(g)$ 

Portanto, eliminando os íons que reagiram da solução, temos:



Portanto, sobrou apenas ácido sulfúrico em solução.

#### **Gabarito: D**

### 22. (ITA - 2015)

3,64 gramas de fosfeto de cálcio foram adicionados a uma certa quantidade de água. Após a reação completa, todo o produto gasoso formado foi recolhido em um recipiente de 8,2 mL. Calcule o valor numérico da pressão, em atm, exercida pelo produto gasoso a 27 °C.

#### **Comentários**

Embora o íon fosfeto seja raro, o aluno deve saber que se refere a  $P^{3-}$ . Portanto, a fórmula química do fosfeto de cálcio é  $Ca_3P_2$ .

Devemos nos lembrar que, nas reações de hidrólise, não ocorre variação de nox. Portanto, se no fosfeto de cálcio ( $Ca_3P_2$ ), o fósforo apresenta nox -3, a reação deve formar um composto do fósforo com o mesmo nox -3, que só pode ser a fosfina (PH<sub>3</sub>).

$$Ca_3P_2(s) + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3(g)$$

A fosfina é o composto gasoso liberado na reação. Podemos calcular o número de mols dela produzida pela proporção estequiométrica.

$$\frac{n_{PH_3}}{2} = \frac{n_{Ca_3P_2}}{1} :: n_{PH_3} = 2. n_{Ca_3P_2}$$

O número de mols do fosfeto de cálcio é dado pela razão entre a massa da amostra e a massa molar.

$$n_{Ca_3P_2} = \frac{m_{Ca_3P_2}}{M_{Ca_3P_2}} = \frac{3,64}{3.40 + 2.31} = \frac{3,64}{120 + 62} = \frac{3,64}{182} = 0,02 \ mol$$

Portanto, temos o número de mols de fosfina produzido.

$$n_{PH_3} = 2. n_{Ca_3P_2} = 2.0,02 = 0,04 \ mol$$

Para calcular a pressão, basta usar a Equação de Clapeyron.



$$PV = nRT : P = \frac{nRT}{V}$$

$$P = \frac{0,04.0,082.(27 + 273)}{0.0082} = \frac{0,04.0,082.300}{0.0082} = 0,04.10.300 = 120$$

Gabarito: 120 atm

### 23. (ITA - 2015)

Uma amostra de ferro foi totalmente dissolvida a Fe(II) em 25,0 mL de solução aquosa ácida. A seguir, a solução de Fe(II) foi titulada com 20 mL de uma solução aquosa 0,01 molL <sup>-1</sup> em permanganato de potássio. Baseando-se nessas informações, responda os seguintes itens:

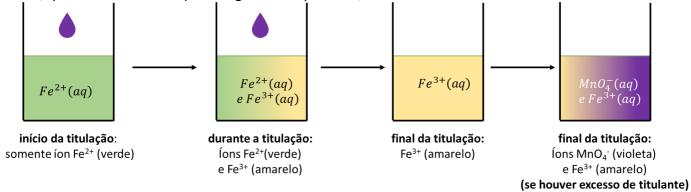
- a) Qual é a equação iônica balanceada que descreve a reação de titulação?
- b) É necessária a adição de indicador para visualização do ponto final da titulação? Por quê?
- c) Qual será a variação de cor e as espécies responsáveis por essa variação no ponto de viragem.
- d) Qual é o valor numérico da massa (em g) de ferro na amostra dissolvida, considerando que não há interferentes na solução?

#### **Comentários**

O permanganato de potássio em meio ácido é um poderoso agente oxidante.  $Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + H_2O(l)$  verde violeta amarelo incolor

Não há necessidade de nenhum indicador de cor para a reação, tendo em vista que a própria reação ocorrerá com mudança de cor. No início da titulação, a cor será verde, pois só existem íons Fe<sup>2+</sup> presentes.

O que se deve fazer é pingar cuidadosamente o permanganato de potássio sobre a solução de íons  $Fe^{2+}(aq)$ . À medida que a reação ocorrer, notar-se-á que o meio reacional é inicialmente verde. Porém, quando se mistura o permanganato de potássio, ele vai se tornando mais amarelo.



Quando a titulação estiver completa, a cor será completamente amarela devido à presença unicamente de íons Fe³+. Porém, em termos práticos, é muito difícil para o ser humano distinguir o momento exato em que isso acontece. É muito difícil distinguir o amarelo puro da transição entre verde e amarelo.



Por isso, o ser humano tenderá a continuar pingando o permanganato de potássio. Quando estiverem esgotados os íons Fe<sup>2+</sup>, a cor violeta do permanganato de potássio não se perderá, tendo em vista que não haverá mais íons ferro para reagir. Portanto, o meio reacional ficará uma mistura de amarelo e violeta.

Provavelmente, será violeta, tendo em vista que a cor do permanganato de potássio é mais forte do que a cor do íon férrico.

Precisamos agora balancear a equação. Para isso, devemos notar que o ferro perde 1 elétron, enquanto o manganês ganha 5. Portanto, podemos usar coeficientes cruzados – ou seja, o coeficiente do ferro será 5 e o do manganês será 1.

$$5 Fe^{2+} + 1 MnO_4^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow 5 Fe^{3+} + 1 Mn^{2+}(aq) + H_2O$$

Note que temos 17 cargas positivas do lado dos produtos. Portanto, precisamos de 8 H<sup>+</sup> para balancear a carga global no lado dos reagentes.

$$5 Fe^{2+} + 1 MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) \rightarrow 5 Fe^{3+} + 1 Mn^{2+}(aq) + H_2O$$

Para balancear os hidrogênios, precisamos do coeficiente 4 H<sub>2</sub>O.

$$5 Fe^{2+} + 1 MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) \rightarrow 5 Fe^{3+} + 1 Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O$$

Observe que temos 4 átomos de oxigênio de cada lado da reação, portanto, ela está, de fato, balanceada.

Para calcular a massa de ferro presentes na titulação, devemos utilizar a proporção estequiométrica para o número de mols.

$$\frac{n_{Fe^{2+}}}{5} = \frac{n_{MnO_4^-}}{1} : n_{Fe^{2+}} = 5. n_{MnO_4^-}$$

O número de mols do permanganato pode ser calculado pelas informações fornecidas da solução empregada.

$$n_{MnO_4^-} = [MnO_4^-].V = 0.01.0.020 = 2.10^{-4} mol$$

Agora, usando a proporção estequiométrica, temos:

$$n_{Fe^{2+}} = 5.2.10^{-4} = 10^{-3} \ mol$$

Para calcular a massa original de ferro, devemos multiplicar pela massa molar.

$$m_{Fe} = 56.10^{-3} = 0.056 g$$

Gabarito: a) 5 Fe<sup>2+</sup> + MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>+ H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  5 Fe<sup>3+</sup> + Mn<sup>2+</sup> + 4 H<sub>2</sub>O; b) não; c) de verde para violeta; d)

# 24. (ITA - 2013)

Assinale a alternativa CORRETA para o par de substâncias cujas soluções aquosas, ao serem misturadas, produz um precipitado amarelo.

- a)  $A\ell C\ell_3$  e KOH.
- b) Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- c) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e NaCℓO<sub>4</sub>.
- d)  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  e KI.
- e) AgNO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>OH.

#### **Comentários**

Em geral, a presença de cor no meio reacional se deve a metais de transição. Porém, o único oferecido no enunciado é o cobre, cujo íon Cu<sup>2+</sup> é azul. Além disso, não há nenhuma formação de precipitação na reação de nitrato de cobre e perclorato de sódio, pois o perclorato de cobre é solúvel.



Mas, um dos principais casos de sais coloridos de metais representativos é justamente o iodeto de chumbo, que é um precipitado amarelo.

$$Pb(C_2H_3O_2) + 2KI \rightarrow PbI_2(s) + 2K_2C_2H_3O_2$$

Gabarito: D

## 25. (ITA - 2013)

Nas condições ambientes, uma placa de ferro metálico puro é mergulhada numa solução aquosa, com pH 9 e isenta de oxigênio, preparada pelo borbulhamento de sulfeto de hidrogênio gasoso em solução alcalina. Nesta solução, o ferro é oxidado (corroído) pelo íon hidrogenossulfeto com formação de uma camada sólida aderente e protetora sobre a superfície desse material metálico. A adição de cianeto de potássio à solução aquosa em contato com o substrato metálico protegido desestabiliza sua proteção promovendo a dissolução da camada protetora formada. Com base nessas informações, escreva as equações químicas balanceadas das reações que representam:

- a) a corrosão eletroquímica do ferro pelo íon hidrogenossulfeto, produzindo hidrogênio atômico.
- b) a dissolução da camada passiva sobre o ferro pelo íon cianeto.

#### **Comentários**

a) Trata-se de uma reação bem difícil, porém, o enunciado deu as dicas. O ferro se oxida, e o hidrogênio se reduz, pois há a formação de hidrogênio atômico. Já o enxofre mantém o seu número de oxidação, portanto, o hidrogenossulfeto passa a sulfeto  $(S^{2-})$ .

$$Fe(s) + HS^{-}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + [H] + S^{2-}(aq)$$

Como o sulfeto de ferro é insolúvel, ocorrerá precipitação. Portanto, devemos ajustar a equação.

$$Fe(s) + HS^{-}(aq) \rightarrow FeS(s) + [H] + S^{2-}(aq)$$

Agora, basta balancear a equação.

$$Fe(s) + 2 HS^{-}(aq) \rightarrow FeS(s) + 2 [H] + S^{2-}(aq)$$

b) O sulfeto de ferro é insolúvel, porém, os íons ferro podem ser dissolvidos pelo cianeto, formando o complexo ferrocianeto.

$$Fe^{2+} + 6CN^{-} \rightarrow [Fe(CN)_{6}]^{4-}$$

Portanto, o cianeto é capaz de dissolver o sulfeto de ferro por meio da seguinte reação.

$$FeS(s) + 6CN^{-}(aq) \rightarrow [Fe(CN)_{6}]^{4-}(aq) + S^{2-}(aq)$$

**Gabarito: discursiva** 



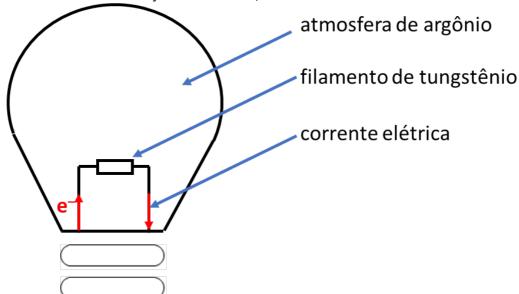
#### 26. (ITA - 2010)

Uma lâmpada incandescente comum consiste em um bulbo de vidro preenchido com um gás e de um filamento metálico que se aquece e emite luz quando percorrido por corrente elétrica. Assinale a opção com a afirmação ERRADA a respeito de características que o filamento metálico deve apresentar para o funcionamento adequado da lâmpada.

- a) O filamento deve ser feito com um metal de elevado ponto de fusão.
- b) O filamento deve ser feito com um metal de elevada pressão de vapor.
- c) O filamento deve apresentar resistência à passagem de corrente elétrica.
- d) O filamento deve ser feito com um metal que não reaja com o gás contido no bulbo.
- e) O filamento deve ser feito com um metal dúctil para permitir a produção de fios finos.

#### **Comentários**

Na lâmpada incandescente, o filamento metálico recebe uma corrente elétrica e sofre transições eletrônicas. Por causa dessas transições eletrônicas, ele exibe luz.



Como a lâmpada aquece bastante, o filamento, portanto, deve ser construído com um metal de elevado ponto de fusão. Logo, a letra A está correta.

Na lâmpada incandescente, o metal não pode vaporizar, porque a condutividade acontece no próprio filamento. O metal no estado gasoso não seria capaz de conduzir eletricidade. Logo, a letra B está errada.

Um condutor ideal não apresentaria dissipação de energia elétrica. E a própria emissão de luz é uma forma de dissipação de energia. Portanto, o filamento deve ser construído com um material que apresenta certa resistência à passagem de corrente elétrica. Logo, a letra C está correta.

De fato, não pode haver reação entre o metal do filamento e o gás do tubo. Se isso acontecesse, o metal do filamento perderia a sua característica metálica. Por isso, costuma-se utilizar argônio na lâmpada, pois é um gás nobre pouco reativo. Afirmação D está correta.

Como o filamento é formado por fios bem finos, de fato, o metal deve ser fino. Afirmação E está correta.



#### **Gabarito: B**

# 27. (ITA - 2010)

Em um processo de eletrodeposição de níquel, empregou-se um eletrodo ativo de níquel e um eletrodo de cobre, ambos parcialmente imersos em uma solução aquosa contendo sais de níquel (cloreto e sulfato) dissolvidos, sendo este eletrólito tamponado com ácido bórico. No decorrer do processo, conduzido à temperatura de 55 °C e pressão de 1 atm, níquel metálico depositou-se sobre a superfície do eletrodo de cobre. Considere que as seguintes afirmações sejam feitas:

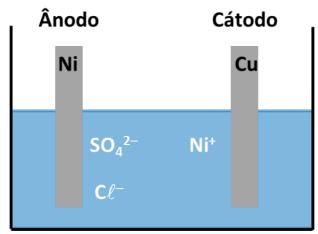
- I. Ocorre formação de gás cloro no eletrodo de cobre.
- II. A concentração de íons cobre aumenta na solução eletrolítica.
- III. Ocorre formação de hidrogênio gasoso no eletrodo de níquel.
- IV. O ácido bórico promove a precipitação de níquel na forma de produto insolúvel no meio aquoso.

Com relação ao processo de eletrodeposição acima descrito, assinale a opção CORRETA.

- a) Todas as afirmações são verdadeiras.
- b) Apenas a afirmação IV é verdadeira.
- c) Apenas a afirmação III é falsa.
- d) Apenas as afirmações II e IV são falsas.
- e) Todas as afirmações são falsas.

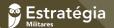
#### **Comentários**

Como dito pelo enunciado, ocorre a redução do íon níquel  $(Ni^{2+})$  no eletrodo de cobre. Portanto, esse eletrodo é o cátodo. O ânodo será, portanto, o eletrodo de níquel.



No ânodo, haverá competição pela oxidação entre os íons cloreto, sulfato e o próprio níquel. Certamente, o níquel é que se oxida com mais facilidade. Portanto, a reação no ânodo é:

$$Ni(s) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + 2e^{-}$$



Sendo assim, não há formação de nenhum tipo de gás nem de cobre. Apenas ocorre redução do níquel o cátodo e oxidação do mesmo metal no ânodo.

Também não haverá precipitação do níquel, haja vista que a concentração do íon Ni<sup>2+</sup> permanecerá constante.

**Gabarito: E**