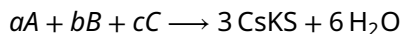


GABARITO QUÍMICA

Questão 1

Considere a reação abaixo:



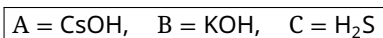
Identifique os reagentes A, B e C e os respectivos coeficientes estequiométricos a , b e c que são empregados na reação de obtenção de 3 mols do sal duplo CsKS.

Gabarito

A neutralização do ácido sulfídrico pelos hidróxidos de célio e de potássio fornece o sal duplo e água. O balanceamento determina os coeficientes para a formação de 3 mols do sal.

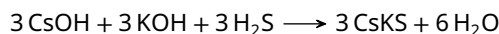
Etapa 1. Identifique os reagentes.

O sal contém os cátions Cs^+ e K^+ e o ânion S^{2-} . Os hidróxidos fornecem os cátions, e o ácido sulfídrico fornece o enxofre:

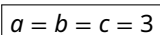


Etapa 2. Balanceie a reação para formar 3 mols do sal.

Cada mol de CsKS exige um mol de cada reagente e forma dois mols de água. Para a quantidade pedida:



Assim, os coeficientes são:



Questão 2

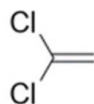
Determine os isômeros do composto de fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, apresentando suas fórmulas estruturais e respectivas nomenclaturas IUPAC.

Gabarito

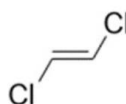
Os dois átomos de cloro podem estar no mesmo carbono ou em carbonos diferentes da dupla ligação. No segundo caso, há também isomeria geométrica.

Etapa 1. Identifique os isômeros e suas nomenclaturas.

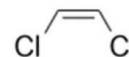
Com os dois cloros no mesmo carbono, obtém-se o 1,1-dicloroeteno. Com um cloro em cada carbono, obtém-se o *trans*-1,2-dicloroeteno, com os cloros em lados opostos da dupla, e o *cis*-1,2-dicloroeteno, com os cloros do mesmo lado. Suas estruturas são:



1,1-dicloroeteno



trans-1,2-dicloroeteno



cis-1,2-dicloroeteno

Portanto, os três isômeros são:

1,1-dicloroeteno
trans-1,2-dicloroeteno
cis-1,2-dicloroeteno

Questão 3

Durante um experimento em laboratório, o pesquisador verificou a necessidade de uma fonte de energia com capacidade de fornecer uma f.e.m. em corrente contínua com valor entre 2,0 e 2,5 volts. Para atender a essa demanda, decidiu montar uma pilha eletroquímica, tendo disponíveis ácido sulfúrico, estanho, magnésio e níquel, e utilizou um circuito sempre fechado em que não se aplica o Princípio de Le Chatelier.

Potenciais-padrão de redução com base no eletrodo padrão de hidrogênio:

Íons	SO_4^{2-}	Sn^{4+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}
E^0 (V)	+0,20	+0,13	−2,37	−0,25

Com base nas informações acima, pede-se:

- identificar os elementos que o pesquisador deve selecionar para compor a pilha;
- mostrar que a f.e.m. da pilha selecionada atende à necessidade do experimento;
- escrever as semirreações e a reação global para a pilha selecionada.

Gabarito

A f.e.m. é a diferença entre os potenciais de redução do cátodo e do ânodo. A comparação dos valores fornecidos permite selecionar os eletrodos e escrever as reações da pilha.

Etapla 1. (a) Selecione os elementos da pilha.

Níquel e magnésio fornecem a diferença de potencial exigida. O eletrodo de maior potencial de redução é o cátodo:

Cátodo: Ni; ânodo: Mg

Etapla 2. (b) Calcule a f.e.m. da pilha.

Com os potenciais-padrão informados:

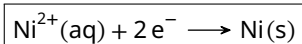
$$\begin{aligned}
 E^0 &= E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ânodo}} \\
 &= E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} \\
 &= -0,25 \text{ V} - (-2,37 \text{ V}) \\
 &= \boxed{2,12 \text{ V}}
 \end{aligned}$$

O resultado está no intervalo de 2,0 V a 2,5 V e atende à necessidade do experimento.

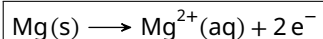


Etapa 3. (c) Escreva as semirreações e a reação global.

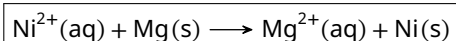
No cátodo ocorre a redução do níquel:



No ânodo ocorre a oxidação do magnésio:



Somando as semirreações e cancelando os elétrons, obtém-se a reação global:



Questão 4

Uma amostra de 0,156 g de benzeno gasoso sofreu combustão em um calorímetro de pressão constante com capacidade calorífica de 586 J K^{-1} .

Sabe-se que:

- i) a temperatura do calorímetro aumentou em $6,0 \text{ K}$;
- ii) todos os produtos formados são gasosos;
- iii) o conjunto calorímetro-meio reacional é um sistema isolado;
- iv) todo o benzeno foi consumido.

Calcule a massa, em gramas, de dióxido de carbono formado.

Gabarito

O calor absorvido pelo calorímetro determina o calor liberado na combustão. As entalpias das combustões que formam CO_2 e CO permitem calcular quanto benzeno segue cada transformação e, então, a massa de CO_2 .

Etapa 1. Calcule o calor liberado na combustão.

O calor absorvido pelo calorímetro é:

$$\begin{aligned} q_{\text{cal}} &= C_p \Delta T \\ &= 586 \text{ J K}^{-1} \cdot 6,0 \text{ K} \\ &= 3,516 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Como o conjunto é isolado e a pressão é constante, a variação de entalpia da reação tem o sinal oposto:

$$\Delta H_{\text{reação}} = -q_{\text{cal}} = -3,516 \text{ kJ}$$

Etapa 2. Calcule a quantidade inicial de benzeno.

Usando a massa molar de 78 g/mol , a quantidade de benzeno consumida é:

$$\begin{aligned} n_{\text{C}_6\text{H}_6} &= \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_6}}{M_{\text{C}_6\text{H}_6}} \\ &= \frac{0,156 \text{ g}}{78 \text{ g/mol}} \\ &= 0,002 \text{ mol} \end{aligned}$$

Etapa 3. Determine as entalpias das duas combustões.



Na combustão completa, o carbono forma CO_2 ; na incompleta considerada, forma CO . Em ambas, a água é gasosa, conforme o enunciado:



A Folha de Dados da prova fornece as seguintes entalpias-padrão de formação:

Espécie	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CO}_2(\text{g})$	-394
$\text{CO}(\text{g})$	-111
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-242
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$	+83

Para cada reação, subtrai-se a entalpia dos reagentes da dos produtos. Como $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0$, as entalpias por mol de benzeno são:

$$\begin{aligned} \Delta H_1^\circ &= [6(-394) + 3(-242) - 83] \text{ kJ/mol} \\ &= -3173 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2^\circ &= [6(-111) + 3(-242) - 83] \text{ kJ/mol} \\ &= -1475 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Etapla 4. Determine quanto benzeno forma dióxido de carbono.

Sejam x_1 e x_2 as quantidades de benzeno consumidas nas reações (I) e (II), respectivamente. Os balanços de matéria e de energia fornecem:

$$x_1 + x_2 = 0,002 \text{ mol}$$

$$x_1 \Delta H_1^\circ + x_2 \Delta H_2^\circ = -3,516 \text{ kJ}$$

Substituindo $x_2 = 0,002 \text{ mol} - x_1$ no balanço de energia e reunindo os termos:

$$\begin{aligned} (-1698 \text{ kJ/mol})x_1 &= -3,516 \text{ kJ} + 2,950 \text{ kJ} \\ &= -0,566 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{-0,566 \text{ kJ}}{-1698 \text{ kJ/mol}} \\ &= \frac{1}{3} \text{ mmol} \end{aligned}$$

Etapla 5. Calcule a massa de dióxido de carbono.

A reação (I) forma seis mols de CO_2 por mol de benzeno. Portanto:

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}_2} &= 6x_1 \\ &= 6 \cdot \frac{1}{3} \text{ mmol} \\ &= 0,002 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{CO}_2} &= n_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} \\ &= 0,002 \text{ mol} \cdot 44 \text{ g/mol} \\ &= \boxed{0,088 \text{ g}} \end{aligned}$$



Questão 5

Com relação ao composto 2,2,2-tricloroetano-1,1-diol:

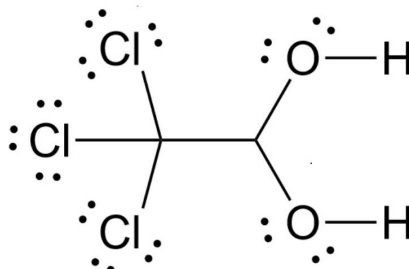
- represente a sua estrutura de Lewis;
- classifique cada uma das ligações covalentes desse composto químico, indicando entre parênteses os orbitais que se sobrepõem na ligação, conforme a teoria de ligação de valência.

Gabarito

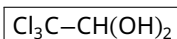
A nomenclatura localiza as duas hidroxilas no carbono 1 e os três cloros no carbono 2. A estrutura permite identificar as ligações simples e os orbitais envolvidos em sua formação.

Etapa 1. (a) Represente a estrutura de Lewis.

Cada oxigênio possui dois pares de elétrons não ligantes, e cada cloro possui três. Na representação abaixo, o hidrogênio ligado ao carbono 1 está implícito; ele completa as quatro ligações desse carbono.

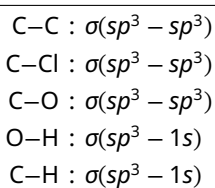


A conectividade pode ser resumida pela fórmula condensada:



Etapa 2. (b) Classifique as ligações e identifique os orbitais.

Todas as ligações são simples, do tipo σ . Na convenção adotada pelo gabarito da Pensi, os orbitais do carbono, do oxigênio e do cloro envolvidos nas ligações são tratados como sp^3 . O hidrogênio participa com seu orbital $1s$. Assim, cada tipo de ligação é classificado como:



**Questão 6**

Os principais poluentes nitrogenados do ar são o óxido nítrico e o dióxido de nitrogênio. O primeiro é produzido durante tempestades de raios e no interior de motores a combustão. Em altas temperaturas, o óxido nítrico reage com hidrogênio formando óxido nitroso, um dos gases causadores do efeito estufa, além de água. De modo a estudar a cinética desta reação a 820 °C, a taxa de formação inicial de óxido nitroso foi medida, partindo-se de misturas com diferentes pressões parciais de óxido nítrico e gás hidrogênio, conforme tabela abaixo:

Experimento	Pressão parcial do gás (Pa)		Taxa inicial de produção de óxido nitroso (Pa.s ⁻¹)
	Óxido nítrico	Hidrogênio	
1	16000	8000	12
2	8000	8000	3
3	8000	24000	9

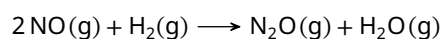
Determine se a reação é elementar.

Gabarito

A comparação entre experimentos determina as ordens de reação. A comparação dessas ordens com os coeficientes estequiométricos avalia a compatibilidade com uma etapa elementar.

Etapa 1. Escreva a reação e a lei de velocidade.

A reação estudada é:



A lei de velocidade experimental tem a forma:

$$v = k[\text{NO}]^a[\text{H}_2]^\beta$$

À mesma temperatura, concentração e pressão parcial são proporcionais. As razões entre pressões permitem determinar α e β .

Etapa 2. Determine a ordem em relação ao óxido nítrico.

Nos experimentos 1 e 2, a pressão de hidrogênio é constante. Ao duplicar a pressão de NO, a taxa quadruplica:

$$\begin{aligned}\frac{v_1}{v_2} &= \left(\frac{p_{\text{NO},1}}{p_{\text{NO},2}}\right)^\alpha \\ \frac{12}{3} &= \left(\frac{16000}{8000}\right)^\alpha \\ 4 &= 2^\alpha \\ \alpha &= 2\end{aligned}$$

Etapa 3. Determine a ordem em relação ao hidrogênio.

Nos experimentos 3 e 2, a pressão de NO é constante. Ao triplicar a pressão de H₂, a taxa triplica:

$$\begin{aligned}\frac{v_3}{v_2} &= \left(\frac{p_{\text{H}_2,3}}{p_{\text{H}_2,2}}\right)^\beta \\ \frac{9}{3} &= \left(\frac{24000}{8000}\right)^\beta \\ 3 &= 3^\beta \\ \beta &= 1\end{aligned}$$

**Etapla 4.** Compare as ordens com os coeficientes estequiométricos.

A lei de velocidade obtida é:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

As ordens coincidem com os coeficientes dos reagentes na equação balanceada. Assim, a reação **pode ser elementar**, como conclui a Pensi. Essa coincidência, porém, não comprova uma etapa única: mecanismos com várias etapas também podem produzir a mesma lei de velocidade.

Não é possível comprovar
uma etapa elementar.

Questão 7

Uma solução de 222 g de cloreto de cálcio e 342 g de sacarose em 2 L de água destilada apresenta pressão osmótica idêntica à de uma solução de ureia em igual volume de água destilada, de concentração 3 mol/L, estando ambas diluídas e nas mesmas condições de temperatura e pressão.

Com relação às informações apresentadas:

- a) calcule a temperatura de ebulição da primeira solução;
- b) determine o grau de dissociação do cloreto de cálcio.

Gabarito

A igualdade das pressões osmóticas, à mesma temperatura, fixa a concentração total de partículas. Esse valor determina a elevação da temperatura de ebulição e o grau de dissociação do cloreto de cálcio.

Etapla 1. (a) Calcule a constante ebulioscópica da água.

A Folha de Dados fornece $R = 2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e o calor latente de vaporização da água, $L_{\text{vap}} = 540 \text{ cal/g}$. Adotando a ebulição da água pura a 100°C , ou aproximadamente 373 K, como no gabarito da Pensi:

$$\begin{aligned}k_{\text{eb}} &= \frac{RT_0^2}{L_{\text{vap}}} \\&= \frac{2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (373 \text{ K})^2}{540 \text{ cal/g}} \\&\approx 515 \text{ K g mol}^{-1} \\&= 0,515 \text{ K kg mol}^{-1}\end{aligned}$$

Essa expressão usa o calor de vaporização por unidade de massa; por isso, não inclui a massa molar da água no numerador.

Etapla 2. (a) Determine a temperatura de ebulição da solução.

A ureia não se dissocia. Como $\pi = c_{\text{partículas}}RT$, a primeira solução também possui concentração total de partículas de 3 mol/L. Na aproximação de solução diluída do enunciado, o volume da solução é aproximadamente o volume de água adicionado. Com a massa específica da água fornecida na Folha de Dados, $1,0 \text{ g/cm}^3 = 1,0 \text{ kg/L}$, a molalidade total de partículas é:

$$\begin{aligned}w &= \frac{c_{\text{partículas}}}{\rho_{\text{água}}} \\&= \frac{3 \text{ mol/L}}{1,0 \text{ kg/L}} \\&= 3 \text{ mol/kg}\end{aligned}$$

A elevação da temperatura de ebulição é:



$$\begin{aligned}\Delta T_{\text{eb}} &= k_{\text{eb}} w \\ &= 0,515 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 3 \text{ mol/kg} \\ &\approx 1,5 \text{ K}\end{aligned}$$

Logo, sob a hipótese de pressão de 1 atm:

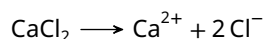
$$\begin{aligned}T_{\text{eb}} &= 100^\circ\text{C} + 1,5^\circ\text{C} \\ &= \boxed{101,5^\circ\text{C}}\end{aligned}$$

Etapla 3. (b) Determine o grau de dissociação do cloreto de cálcio.

As massas molares do cloreto de cálcio e da sacarose são, respectivamente, 111 g/mol e 342 g/mol. A quantidade de cada soluto é:

$$\begin{aligned}n_{\text{CaCl}_2} &= \frac{222 \text{ g}}{111 \text{ g/mol}} \\ &= 2 \text{ mol} \\ n_{\text{sacarose}} &= \frac{342 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}} \\ &= 1 \text{ mol}\end{aligned}$$

Em aproximadamente 2 L de solução, as concentrações são 1 mol/L de CaCl_2 e 0,5 mol/L de sacarose. A dissociação do sal produz três íons por unidade de fórmula:



Para um grau de dissociação α , o fator de van 't Hoff do sal é $i = 1 + 2\alpha$. Somando as partículas dos dois solutos:

$$\begin{aligned}c_{\text{partículas}} &= c_{\text{sacarose}} + (1 + 2\alpha)c_{\text{CaCl}_2} \\ 3 \text{ mol/L} &= 0,5 \text{ mol/L} + (1 + 2\alpha) 1 \text{ mol/L} \\ 2\alpha &= 1,5 \\ \alpha &= \boxed{75\%}\end{aligned}$$

Questão 8

Produz-se $\text{NH}_3(\text{g})$ reagindo $\text{H}_2(\text{g})$ com $\text{N}_2(\text{g})$. A reação ocorre em uma temperatura T , 113°C maior do que a temperatura em que a mesma deixa de ser espontânea.

Considere os dados termodinâmicos abaixo e que os mesmos não variam com a temperatura e com a pressão.

$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$S = 192,0 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	$S = 131,0 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	$S = 192,5 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; $\Delta H_f = -46000 \text{ J/mol}$

A partir dos dados do enunciado, pede-se:

- calcular o valor de $\Delta G_r(T)$;
- determinar se a constante de equilíbrio da reação de produção da amônia é $K_{eq} > 1$, $K_{eq} = 0$ ou $K_{eq} < 1$;
- justificar em qual pressão, $P = 1 \text{ atm}$ ou $P = 200 \text{ atm}$, haverá maior produção de $\text{NH}_3(\text{g})$ no equilíbrio.

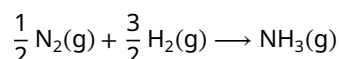
Gabarito

A temperatura limite de espontaneidade é obtida impondo $\Delta G_r = 0$. Com ela, calcula-se a temperatura da reação e a variação de energia de Gibbs. Os dados são tratados como valores-padrão, e as contas seguem a base de um mol de amônia adotada pela Pensi.

Etapla 1. (a) Calcule as variações de entalpia e entropia.



Para formar um mol de amônia, a equação balanceada é:



Como os reagentes são substâncias simples em seus estados-padrão, a entalpia da reação é a entalpia de formação da amônia:

$$\Delta H_r^\circ = -46\,000 \text{ J/mol}$$

A variação de entropia é a diferença entre a entropia do produto e a dos reagentes, ponderadas pelos coeficientes:

$$\begin{aligned} \Delta S_r^\circ &= S_{\text{NH}_3} - \frac{1}{2} S_{\text{N}_2} - \frac{3}{2} S_{\text{H}_2} \\ &= \left(192,5 - \frac{192}{2} - \frac{3 \cdot 131}{2} \right) \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ &= -100 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \end{aligned}$$

Etapla 2. (a) Determine a temperatura da reação.

Na temperatura limite T' , vale $\Delta H_r^\circ - T' \Delta S_r^\circ = 0$. Portanto:

$$\begin{aligned} T' &= \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} \\ &= \frac{-46\,000 \text{ J/mol}}{-100 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}} \\ &= 460 \text{ K} \end{aligned}$$

Uma diferença de 113°C equivale a 113 K . A temperatura pedida é:

$$\begin{aligned} T &= T' + 113 \text{ K} \\ &= 460 \text{ K} + 113 \text{ K} \\ &= 573 \text{ K} \end{aligned}$$

Etapla 3. (a) Calcule a variação de energia de Gibbs.

Na temperatura de 573 K :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ(T) &= \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \\ &= [-46\,000 - 573(-100)] \text{ J/mol} \\ &= 11\,300 \text{ J/mol} \\ &= \boxed{11,3 \text{ kJ/mol}} \end{aligned}$$

Esse valor corresponde à formação de um mol de NH_3 . Para a equação $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$, a variação é o dobro: $22,6 \text{ kJ}$ por avanço estequiométrico de um mol da reação.

Etapla 4. (b) Determine o intervalo da constante de equilíbrio.

A relação entre a variação padrão de energia de Gibbs e a constante de equilíbrio é:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

Como $\Delta G_r^\circ > 0$ e $RT > 0$, tem-se $\ln K_{eq} < 0$. Logo:

$$\boxed{0 < K_{eq} < 1}$$

Etapla 5. (c) Compare o efeito das pressões sobre o equilíbrio.

A formação de amônia reduz a quantidade de gás: na equação com coeficientes inteiros, quatro mols de reagentes formam dois mols de produto. O aumento da pressão por compressão favorece a formação de NH_3 .

Assim, haverá maior produção de amônia em:

$$\boxed{P = 200 \text{ atm}}$$

A adição de gás inerte a volume e temperatura constantes não altera as pressões parciais dos participantes e, nesse caso, não desloca o equilíbrio.

**Questão 9**

A substância gasosa obtida na reação de 4 mols de peróxido de hidrogênio com óxido de prata, em excesso, foi borbulhada continuamente em um bécher contendo 1 litro de água. Durante os 16 minutos em que a reação ocorreu, constatou-se que a quantidade de gás dissolvido na água aumentou de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ para 8 mg L^{-1} .

Determine:

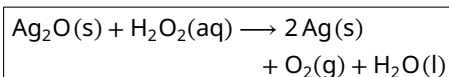
- a) a estequiometria da reação;
- b) a ordem dessa reação, considerada elementar, em relação ao peróxido;
- c) a velocidade média de produção de gás na reação;
- d) o volume de gás que foi dissolvido na água, medido nas CNTP.

Gabarito

A equação balanceada relaciona o consumo de peróxido à produção de oxigênio. A quantidade total produzida determina a velocidade média, enquanto o aumento da concentração na água determina o volume de gás efetivamente dissolvido.

Etapa 1. (a) Balanceie a reação.

O peróxido reduz o óxido de prata a prata metálica, com formação de oxigênio e água:

**Etapa 2.** (b) Determine a ordem em relação ao peróxido.

Como o enunciado considera a reação elementar, a ordem em relação ao peróxido é seu coeficiente estequiométrico:

$$\text{Ordem em relação a } \text{H}_2\text{O}_2 = 1$$

Etapa 3. (c) Calcule a velocidade média de produção de gás.

O óxido de prata está em excesso. O consumo de 4 mol de H_2O_2 produz 4 mol de O_2 em 16 min. Assim:

$$\begin{aligned} v_{\text{média}} &= \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{\Delta t} \\ &= \frac{4 \text{ mol} - 0 \text{ mol}}{16 \text{ min}} \\ &= 0,25 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

Etapa 4. (d) Calcule o volume de gás dissolvido nas CNTP.

O aumento da concentração de oxigênio dissolvido é:

$$\begin{aligned} \Delta c_{\text{O}_2} &= 8 \text{ mg/L} - 2,5 \text{ mg/L} \\ &= 5,5 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

Em 1 L de água, isso corresponde à dissolução de 5,5 mg, ou 0,0055 g, de oxigênio. A quantidade de matéria dissolvida é:

$$\begin{aligned} \Delta n_{\text{O}_2} &= \frac{\Delta c_{\text{O}_2} V}{M_{\text{O}_2}} \\ &= \frac{0,0055 \text{ g/L} \cdot 1 \text{ L}}{32 \text{ g/mol}} \\ &= 1,71875 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

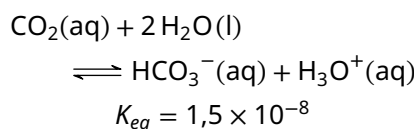
Com o volume molar de $22,4 \text{ L/mol}$ nas CNTP, adotado no gabarito:



$$\begin{aligned}
 \Delta V_{\text{gás}} &= V_m \Delta n_{\text{O}_2} \\
 &= 22,4 \text{ L/mol} \cdot 1,71875 \times 10^{-4} \text{ mol} \\
 &= 0,00385 \text{ L} \\
 &= \boxed{3,85 \text{ mL}}
 \end{aligned}$$

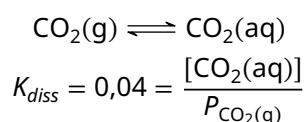
Questão 10

Considere que o dióxido de carbono da atmosfera terrestre reage com a água da chuva, ao nível do mar, criando uma solução tampão de $\text{CO}_2(\text{aq})|\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, conforme a reação abaixo:

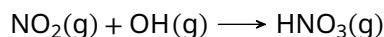


Suponha que:

- i) a pressão parcial de equilíbrio inicial de $\text{CO}_2(\text{g})$ na atmosfera é $3,75 \times 10^{-4}$ bar;
- ii) para a formação de $\text{CO}_2(\text{aq})$ a partir de $\text{CO}_2(\text{g})$, ocorre o seguinte equilíbrio de dissolução na atmosfera úmida, com $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ em mol L^{-1} e $P_{\text{CO}_2(\text{g})}$ em bar:



- iii) 5 % em massa de $\text{NO}_2(\text{g})$ reagem, de forma irreversível, com OH gasoso na atmosfera para gerar $\text{HNO}_3(\text{g})$, conforme a reação abaixo:



- iv) todo $\text{HNO}_3(\text{g})$ se dissolve na atmosfera úmida, transformando-se em $\text{HNO}_3(\text{aq})$;
- v) o $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ formado a partir da reação de $\text{HNO}_3(\text{aq})$ com a base do tampão não se converte em $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ou $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Sabe-se que:

- a única solução positiva da equação $x^2 + 1,5 \times 10^{-8}x - 225 \times 10^{-15} = 0$ é aproximadamente $5,0 \times 10^{-7}$;
- a única solução positiva da equação $x^2 + 8,15 \times 10^{-7}x - 6,75 \times 10^{-14} = 0$ é aproximadamente $0,8 \times 10^{-7}$.

Após a liberação de 184 mg de $\text{NO}_2(\text{g})$ por m^3 de atmosfera úmida, calcule o módulo da diferença entre os valores final e inicial do pH do tampão de $\text{CO}_2(\text{aq})|\text{HCO}_3^-(\text{aq})$.

Gabarito

Calcula-se o equilíbrio inicial do sistema e, depois, o novo equilíbrio após o consumo de bicarbonato pelo ácido nítrico. A resolução segue os quadros da Pensi e as aproximações numéricas fornecidas pela prova.

Etapla 1. Determine a concentração inicial de dióxido de carbono.

A relação de dissolução fornece a concentração usada como ponto de partida no quadro de equilíbrio da Pensi:

$$\begin{aligned}
 c_0 &= K_{\text{diss}} P_{\text{CO}_2} \\
 &= 0,04 \cdot 3,75 \times 10^{-4} \\
 &= 1,5 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$



Nessa relação, a pressão é expressa em bar e c_0 em mol/L, conforme o enunciado. Nos quadros e nas equações de equilíbrio a seguir, as concentrações são representadas por seus valores numéricos em mol/L. Para reproduzir as equações fornecidas pela prova, os quadros não consideram reposição de CO_2 pela fase gasosa.

Etapa 2. Calcule o pH inicial.

Se x é a concentração de H_3O^+ formada, a estequiometria fornece o seguinte quadro. A água líquida não entra na expressão da constante:

Situação	$\text{CO}_2(\text{aq})$	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
Inicial	c_0	0	0
Variação	$-x$	$+x$	$+x$
Equilíbrio	$c_0 - x$	x	x

Aplicando a constante de equilíbrio:

$$K_{eq} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$$

$$1,5 \times 10^{-8} = \frac{x^2}{1,5 \times 10^{-5} - x}$$

Rearranjando, obtém-se a primeira equação fornecida pela prova:

$$x^2 + 1,5 \times 10^{-8}x - 225 \times 10^{-15} = 0$$

A raiz aproximada indicada no enunciado é $x \approx 5,0 \times 10^{-7}$. Usando $\log 5 \approx 0,7$, da Folha de Dados:

$$\begin{aligned} \text{pH}_i &= -\log(5,0 \times 10^{-7}) \\ &= 7 - \log 5 \\ &\approx 6,3 \end{aligned}$$

Etapa 3. Calcule a quantidade de ácido nítrico formado.

A massa de NO_2 que reage por m^3 de atmosfera úmida é:

$$\begin{aligned} m_{\text{reage}} &= 0,05 m_{\text{total}} \\ &= 0,05 \cdot 184 \text{ mg} \\ &= 9,2 \text{ mg} \end{aligned}$$

A reação produz um mol de HNO_3 por mol de NO_2 . Portanto:

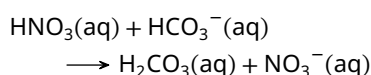
$$\begin{aligned} n_{\text{HNO}_3} &= \frac{m_{\text{reage}}}{M_{\text{NO}_2}} \\ &= \frac{9,2 \times 10^{-3} \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} \\ &= 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Para seguir a conversão adotada pela Pensi, usa-se $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$ como volume de referência para a concentração do ácido na solução. Essa identificação entre volume de atmosfera e volume da fase aquosa é uma hipótese adicional: o enunciado não informa o volume de água.

$$\begin{aligned} c_{\text{ácido}} &= \frac{n_{\text{HNO}_3}}{V_{\text{ref}}} \\ &= \frac{2 \times 10^{-4} \text{ mol}}{1000 \text{ L}} \\ &= 2 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Etapa 4. Determine a quantidade de bicarbonato consumida.

O ácido nítrico consome bicarbonato na proporção de um para um:



O quadro estequiométrico abaixo usa valores numéricos em $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$:



Espécie	Inicial	Variação	Final
HNO ₃	2	-2	0
HCO ₃ ⁻	5	-2	3
H ₂ CO ₃	0	+2	2
NO ₃ ⁻	0	+2	2

O ácido carbônico formado fica fora dos equilíbrios seguintes, conforme a hipótese (v). Logo após esse consumo, os valores de partida para o novo equilíbrio são:

$$c_1 = 1,5 \times 10^{-5} - 5,0 \times 10^{-7}$$

$$= 1,45 \times 10^{-5}$$

$$b_1 = 3,0 \times 10^{-7}$$

$$h_1 = 5,0 \times 10^{-7}$$

Aqui, c_1 , b_1 e h_1 representam, respectivamente, as concentrações de CO₂(aq), HCO₃⁻ e H₃O⁺ antes do reajuste, em mol/L.

Etapa 5. Calcule o pH após o reajuste do equilíbrio.

O consumo de bicarbonato desloca o equilíbrio para a formação de mais HCO₃⁻ e H₃O⁺. Chamando de y o acréscimo em cada concentração:

Situação	CO ₂ (aq)	HCO ₃ ⁻ (aq)	H ₃ O ⁺ (aq)
Inicial	c_1	b_1	h_1
Variação	$-y$	$+y$	$+y$
Equilíbrio	$c_1 - y$	$b_1 + y$	$h_1 + y$

Substituindo as concentrações na constante:

$$K_{eq} = \frac{(b_1 + y)(h_1 + y)}{c_1 - y}$$

$$1,5 \times 10^{-8} = \frac{(3 \times 10^{-7} + y)(5 \times 10^{-7} + y)}{1,45 \times 10^{-5} - y}$$

A expressão resulta na segunda equação fornecida pela prova:

$$y^2 + 8,15 \times 10^{-7}y - 6,75 \times 10^{-14} = 0$$

Com a raiz aproximada $y \approx 0,8 \times 10^{-7}$, a concentração final de íons hidrônio é:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = (5,0 \times 10^{-7} + 0,8 \times 10^{-7}) \text{ mol/L}$$

$$= 5,8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Usando $\log 58 \approx 1,8$, da Folha de Dados, calcula-se o pH final:

$$\text{pH}_f = -\log(5,8 \times 10^{-7})$$

$$= 8 - \log 58$$

$$\approx 6,2$$

Etapa 6. Calcule o módulo da variação de pH.

Com as aproximações indicadas na prova:

$$|\Delta \text{pH}| = |\text{pH}_f - \text{pH}_i|$$

$$\approx |6,2 - 6,3|$$

$$= \boxed{0,1}$$