

GABARITO QUÍMICA

Questão 1

Considere as seguintes soluções aquosas, a 25 °C e 1 atm:

Solução 1: formada por um ácido monoprótico fraco ($K_A = 10^{-12}$).

Solução 2: formada pela transferência de 4 mL da Solução 1 para um balão volumétrico de 20 mL, que em seguida foi completado com água e homogeneizado.

Solução 3: formada por uma base monoprótica forte.

Em um procedimento experimental, 2 mL da Solução 2 reagiram com 38 mL da Solução 3, atingindo-se o ponto de equivalência. Sabendo que o pH da mistura final é igual a 12, determine o valor numérico da concentração

- a) do ácido na Solução 2;
- b) do ácido na Solução 1;
- c) da base na Solução 3.

Gabarito

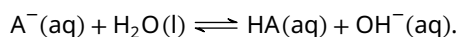
No ponto de equivalência, a base conjugada do ácido sofre hidrólise e torna a solução básica. O pH permite calcular a quantidade de ácido neutralizado e, depois, as concentrações das três soluções.

Etapla 1. (a) Determine o equilíbrio de hidrólise.

Representando o ácido por HA, a constante de sua base conjugada é

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{K_w}{K_a} \\ &= \frac{10^{-14}}{10^{-12}} \\ &= 10^{-2}. \end{aligned}$$

A hidrólise ocorre segundo



Como pH = 12, tem-se pOH = 2 e $[OH^-] = 1 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Desprezando a contribuição da água, $[HA] = [OH^-]$. Portanto,

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]_{eq}}, \\ [A^-]_{eq} &= 1 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}. \end{aligned}$$

Etapla 2. (a) Calcule a quantidade neutralizada e a concentração da Solução 2.

A concentração analítica após a mistura inclui o ânion restante e o ácido regenerado pela hidrólise:

$$\begin{aligned} C_T &= [A^-]_{eq} + [HA]_{eq} \\ &= 2 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}. \end{aligned}$$

O volume total é 40 mL = 0,040 L. A quantidade de ácido neutralizada é igual à quantidade de base adicionada:



$$\begin{aligned}n &= C_T V_{\text{total}} \\&= 2 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,040 \text{ L} \\&= 8 \times 10^{-4} \text{ mol} \\&= 0,8 \text{ mmol}.\end{aligned}$$

Essa quantidade estava em 2 mL da Solução 2. Assim,

$$\begin{aligned}C_2 &= \frac{8 \times 10^{-4} \text{ mol}}{2 \times 10^{-3} \text{ L}} \\&= \boxed{0,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}.\end{aligned}$$

Etapa 3. (b) Determine a concentração da Solução 1.

A diluição de 4 mL para 20 mL conserva a quantidade de ácido:

$$\begin{aligned}C_1 &= \frac{C_2 V_{\text{balão}}}{V_{\text{alíquota}}} \\&= \frac{0,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 20 \text{ mL}}{4 \text{ mL}} \\&= \boxed{2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}.\end{aligned}$$

Etapa 4. (c) Determine a concentração da Solução 3.

A quantidade de base estava contida em 38 mL. Logo,

$$\begin{aligned}C_3 &= \frac{8 \times 10^{-4} \text{ mol}}{38 \times 10^{-3} \text{ L}} \\&\approx \boxed{0,021 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}.\end{aligned}$$

Questão 2

A decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ocorre segundo esta equação: $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$. Em um experimento, 100 mL de uma solução $0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ de H_2O_2 decompõem-se na presença de um catalisador. Sabendo que a constante de velocidade é $0,0693 \text{ min}^{-1}$, calcule os seguintes valores numéricos:

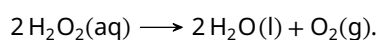
- volume de $\text{O}_2(\text{g})$ produzido a 25°C e 1 atm, ao término da reação;
- concentração de H_2O_2 restante em 5 minutos.

Gabarito

A estequiometria da decomposição determina a quantidade final de oxigênio. A unidade da constante de velocidade indica cinética de primeira ordem, usada para calcular o peróxido restante após cinco minutos.

Etapa 1. (a) Calcule a quantidade de oxigênio produzida.

A reação consome dois mols de peróxido para cada mol de oxigênio:



A quantidade inicial de peróxido e a quantidade final de oxigênio são

$$\begin{aligned}
 n_0(\text{H}_2\text{O}_2) &= C_0 V_0 \\
 &= 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,100 \text{ L} \\
 &= 0,050 \text{ mol}, \\
 n(\text{O}_2) &= \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{2} \\
 &= 0,025 \text{ mol}.
 \end{aligned}$$

Etapla 2. (a) Determine o volume do gás.

A 25 °C, use $T = 298 \text{ K}$ e a equação dos gases ideais. Com o valor de R fornecido na prova,

$$\begin{aligned}
 RT &= 0,0821 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K} \\
 &= 24,4658 \frac{\text{atm L}}{\text{mol}}, \\
 V &= \frac{nRT}{P} \\
 &= \frac{0,025 \text{ mol} \cdot 24,4658 \frac{\text{atm L}}{\text{mol}}}{1 \text{ atm}} \\
 &\approx \boxed{0,61 \text{ L}}.
 \end{aligned}$$

Etapla 3. (b) Calcule a concentração após cinco minutos.

Para a reação de primeira ordem, $C(t) = C_0 e^{-kt}$. O produto kt é adimensional:

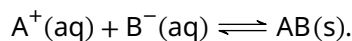
$$\begin{aligned}
 kt &= 0,0693 \text{ min}^{-1} \cdot 5 \text{ min} \\
 &= 0,3465.
 \end{aligned}$$

Usando $e^{-0,3465} = 0,707$, fornecido na prova,

$$\begin{aligned}
 C(5 \text{ min}) &= 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,707 \\
 &\approx \boxed{0,354 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}.
 \end{aligned}$$

Questão 3

Uma solução aquosa a 100 °C recebe energia na forma de calor a partir de uma fonte com potência igual a $540 \frac{\text{cal}}{\text{s}}$. A solução possui um volume inicial de 1 L e contém $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de uma substância A^+ e $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de uma substância B^- . Essas substâncias podem formar um sólido de acordo com a reação



Considerações: i) as substâncias A e B têm volume desprezível na solução; ii) a ebulição ocorre nas condições padrão; iii) efeitos coligativos são desprezíveis; e iv) toda a energia é utilizada para a ebulição da água.

Forneça os seguintes valores numéricos:

- tempo esperado, em segundos, para que o sólido comece a ser formado na solução;
- concentrações de A^+ e B^- quando o volume da solução se reduz à metade do valor correspondente ao do início da precipitação.

Dados: $K_{PS}(\text{AB}) = 1 \times 10^{-5}$; $\Delta H_{\text{ebulição}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 540 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$; massa específica da água (ρ) = $1 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$.

**Gabarito**

A evaporação aumenta as concentrações dos íons até que seu produto atinja o produto de solubilidade. Após a precipitação, o equilíbrio de solubilidade e a diferença entre as quantidades dos íons determinam as concentrações restantes.

Etapa 1. (a) Determine o volume no início da precipitação.

Antes da formação do sólido, as quantidades dos íons permanecem constantes. No volume crítico V^* ,

$$K_{ps} = \frac{n_{A^+} n_{B^-}}{(V^*)^2},$$
$$(V^*)^2 = 0,2 \text{ L}^2,$$
$$V^* \approx 0,447 \text{ L}.$$

O valor foi obtido com $n_{A^+} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $n_{B^-} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ e $K_{ps} = 10^{-5}$, usando concentrações em $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

Etapa 2. (a) Calcule o tempo de evaporação.

A razão entre a potência da fonte e a entalpia de vaporização fornece a taxa de perda de massa:

$$\dot{m} = \frac{540 \frac{\text{cal}}{\text{s}}}{540 \frac{\text{cal}}{\text{g}}}$$
$$= 1 \frac{\text{g}}{\text{s}}.$$

Com a densidade dada, isso corresponde a $\dot{V} = 1 \frac{\text{mL}}{\text{s}}$. O volume evaporado até o início da precipitação é aproximadamente 553 mL. Logo,

$$t = \frac{\Delta V}{\dot{V}}$$
$$= \frac{553 \text{ mL}}{1 \frac{\text{mL}}{\text{s}}}$$
$$= \boxed{553 \text{ s}}.$$

Etapa 3. (b) Relacione as concentrações na solução saturada.

Quando $V = V^*/2 \approx 0,224 \text{ L}$, há sólido em equilíbrio com a solução, de modo que $[A^+][B^-] = K_{ps}$.

A precipitação retira os íons na proporção 1:1, conservando a diferença entre suas quantidades. Mantendo o volume sem arredondar na conta,

$$C = [A^+] - [B^-]$$
$$= \frac{1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{V^*/2}$$
$$\approx 4,47 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}.$$

Etapa 4. (b) Resolva o equilíbrio de solubilidade.

Substituindo $[A^+] = [B^-] + C$, obtém-se

$$[B^-]^2 + C[B^-] - K_{ps} = 0.$$

A raiz positiva fornece, com concentrações em $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$,

$$[B^-] = \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4K_{ps}}}{2}$$
$$\approx \boxed{1,64 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}.$$

Somando a diferença C ,

$$[A^+] = [B^-] + C$$
$$\approx 1,64 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} + 4,47 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$
$$= \boxed{6,11 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}.$$

Questão 4

Considere o sólido BGN com composição em porcentagem molar de 60 SiO₂-36 CaO-4 Nb₂O₅. A fonte de nióbio empregada no preparo do BGN é o oxalato amoniacal de nióbio hidratado (NH₄[NbO(C₂O₄)₂] · nH₂O). Para determinar o teor de nióbio presente no oxalato amoniacal de nióbio hidratado, foi empregada a termogravimetria em atmosfera oxidante, a qual apresentou uma massa residual de 28,5 % após aquecimento a 1000 °C. Esse resíduo foi caracterizado como pentóxido de nióbio.

- Apresente o valor numérico da massa necessária do oxalato amoniacal de nióbio hidratado para o preparo de 10 gramas de BGN.
- Determine o valor do “n” no NH₄[NbO(C₂O₄)₂] · nH₂O.

Gabarito

A composição molar do BGN permite calcular a massa de pentóxido necessária. O rendimento residual da termogravimetria relaciona essa massa à do precursor e determina sua massa molar hidratada.

Etapla 1. (a) Converta a composição molar em fração mássica.

Com as massas atômicas fornecidas na prova, as massas molares são 60,09 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ para SiO₂, 56,08 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ para CaO e 265,82 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ para Nb₂O₅.

Na base de 100 mol de óxidos, as massas são

$$\begin{aligned} m_{\text{SiO}_2} &= 60 \text{ mol} \cdot 60,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 3605,40 \text{ g}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{CaO}} &= 36 \text{ mol} \cdot 56,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 2018,88 \text{ g}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} &= 4 \text{ mol} \cdot 265,82 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 1063,28 \text{ g}. \end{aligned}$$

A massa total dessa base é 6687,56 g. A fração mássica de pentóxido é

$$\begin{aligned} w_{\text{Nb}_2\text{O}_5} &= \frac{1063,28 \text{ g}}{6687,56 \text{ g}} \\ &\approx 0,159. \end{aligned}$$

Etapla 2. (a) Determine a massa de precursor necessária.

Para 10 g de BGN, a massa de pentóxido requerida é aproximadamente 1,59 g. O precursor deixa 28,5 % de sua massa como esse óxido. Assim,

$$\begin{aligned} m_{\text{prec}} &= \frac{m_{\text{Nb}_2\text{O}_5}}{0,285} \\ &\approx \frac{1,59 \text{ g}}{0,285} \\ &\approx \boxed{5,58 \text{ g}}. \end{aligned}$$

Etapla 3. (b) Determine a massa molar do precursor.

Cada unidade do precursor contém um átomo de nióbio. Portanto, um mol do precursor produz meio mol de Nb₂O₅:

$$\begin{aligned} \frac{M(\text{Nb}_2\text{O}_5)}{2M_{\text{prec}}} &= 0,285, \\ M_{\text{prec}} &= \frac{265,82 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2 \cdot 0,285} \\ &\approx 466,35 \frac{\text{g}}{\text{mol}}. \end{aligned}$$

Etapla 4. (b) Calcule o número de águas de hidratação.



A parte anidra $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ contém um N, quatro H, um Nb, quatro C e nove O. Com os dados da prova, sua massa molar é $303,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

A diferença entre as massas molares corresponde às moléculas de água:

$$\begin{aligned} n &= \frac{M_{\text{prec}} - M_{\text{anidra}}}{M(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{466,35 \frac{\text{g}}{\text{mol}} - 303,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &\approx 9,07. \end{aligned}$$

Tomando o inteiro mais próximo, como no gabarito da Pensi, resulta $n = 9$.

Questão 5

Considere os elementos com as seguintes configurações eletrônicas:

$A = 1s^1$	$R = [\text{He}] 2s^2 2p^4$
$Z = [\text{He}] 2s^2 2p^1$	$Y = [\text{He}] 2s^2 2p^5$
$X = [\text{He}] 2s^2 2p^2$	$Q = [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$
$G = [\text{He}] 2s^2 2p^3$	

Identifique os átomos e faça o que se pede:

- Quantos arranjos atômicos são possíveis formar para o ânion (-1) , com a composição de 1X, 1G e 1Q?
- Indique a fórmula molecular de uma molécula com geometria trigonal planar e uma pirâmide trigonal com os átomos descritos acima.
- O Composto formado por 6X, 5A e 1Y reage com HNO_3 (concentrado), H_2SO_4 a 25°C . Considerando essa reação, desenhe a(s) estrutura(s) molecular(es) do(s) produto(s) principal(is) formado(s).
- Dadas as moléculas compostas por (i) 2A e 1R; (ii) 2A e 1Q e (iii) 1X, 4A e 1R, coloque-as em ordem crescente de ponto de ebulição.

Gabarito

As configurações eletrônicas identificam os elementos. A partir deles, analisam-se os arranjos dos átomos, as geometrias moleculares, a orientação da nitratação e as interações intermoleculares.

Etapla 1. Identifique os elementos pelas configurações eletrônicas.

A contagem de elétrons fornece as correspondências:

Símbolo	Elemento	Símbolo	Elemento
A	H	R	O
Z	B	Y	F
X	C	Q	S
G	N		

Etapla 2. (a) Examine os arranjos enumerados no gabarito.

Os três átomos são carbono, nitrogênio e enxofre. O gabarito da Pensi lista as seguintes quatro ordens:



Nome usado pela Pensi	Ordem dos átomos
Tiocianato	S—C—N
Isotiocianato	N—C—S
Tiofulminato	C—N—S
Isotiofulminato	S—N—C

A resposta apresentada pela Pensi é 4. Essa contagem requer revisão: inverter a escrita de uma cadeia não produz, por si só, outro ânion livre. A distinção entre sítios de ligação de um ligante não está especificada no enunciado, e a lista não demonstra quatro conectividades diferentes.

Etapla 3. (b) Indique exemplos das geometrias pedidas.

O boro em BF_3 tem três regiões de ligação e nenhum par isolado: a geometria é trigonal planar. O nitrogênio em NH_3 tem três ligações e um par isolado: a geometria é pirâmide trigonal.

Trigonal planar: BF_3 (ZY_3),

Pirâmide trigonal: NH_3 (GA_3).

Etapla 4. (c) Identifique os produtos da nitração.

O composto de partida é o fluorbenzeno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$. O flúor desativa o anel, mas orienta a substituição eletrofílica para as posições orto e para.

Os produtos principais indicados pela Pensi são **o-fluornitrobenzeno** e **p-fluornitrobenzeno**, com F e NO_2 nas posições 1,2 e 1,4, respectivamente. A fonte consultada apresenta apenas esses nomes, sem as estruturas desenhadas solicitadas no item.

Etapla 5. (d) Ordene os pontos de ebulição.

As moléculas são (i) H_2O , (ii) H_2S e (iii) CH_3OH . O sulfeto de hidrogênio não forma ligações de hidrogênio. O metanol e a água formam essas interações, mas a água estabelece uma rede mais extensa.

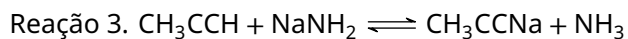
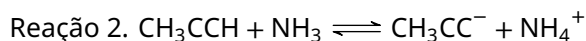
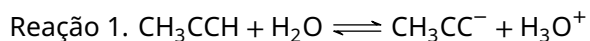
A ordem crescente é

(ii) < (iii) < (i).



Questão 6

Considere as reações e os dados abaixo:



Dados:

$$pK_a [\text{propino}] = 25,00$$

$$pK_b [\text{H}_2\text{O}] = 15,70$$

$$pK_b [\text{amônia}] = 4,75$$

$$pK_b [\text{NH}_2^-] = -22,00$$

Determine os valores numéricos de pK_a e pK_b para as demais espécies e utilize esses valores para indicar se o equilíbrio de cada uma das reações abaixo favorece ou não a formação dos produtos.

- a) Reação 1.
- b) Reação 2.
- c) Reação 3.

Gabarito

Para um par ácido-base conjugado, $pK_a + pK_b = pK_w$. Usando $pK_w = 14$, o equilíbrio favorece o lado que contém o ácido e a base mais fracos.

Etapla 1. Calcule o pK_b da base conjugada do propino.

A base conjugada é o ânion propineto, CH_3CC^- . Logo,

$$\begin{aligned} pK_b(\text{CH}_3\text{CC}^-) &= 14 - pK_a(\text{propino}) \\ &= 14 - 25,00 \\ &= \boxed{-11,00}. \end{aligned}$$

Etapla 2. (a) Reação 1: Favorece os reagentes.

O ácido conjugado da água é H_3O^+ . Seu valor de pK_a é

$$\begin{aligned} pK_a(\text{H}_3\text{O}^+) &= 14 - pK_b(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 14 - 15,70 \\ &= \boxed{-1,70}. \end{aligned}$$

Como o propino tem pK_a maior que o hidrônio, é o ácido mais fraco. O equilíbrio favorece o lado dos reagentes e não a formação dos produtos.

Etapla 3. (b) Reação 2: Favorece os reagentes.

O ácido conjugado da amônia é NH_4^+ :

$$\begin{aligned} pK_a(\text{NH}_4^+) &= 14 - pK_b(\text{NH}_3) \\ &= 14 - 4,75 \\ &= \boxed{9,25}. \end{aligned}$$

O propino também é mais fraco que NH_4^+ , pois tem maior pK_a . Novamente, o equilíbrio favorece os reagentes.

**Etapa 4. (c) Reação 3: Favorece os produtos.**

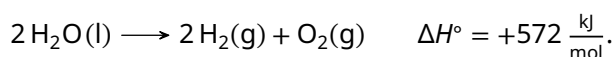
Nessa reação, a amônia é o ácido conjugado de NH_2^- . Portanto,

$$\begin{aligned} pK_a(\text{NH}_3) &= 14 - pK_b(\text{NH}_2^-) \\ &= 14 - (-22,00) \\ &= \boxed{36,00}. \end{aligned}$$

O propino tem pK_a menor que a amônia e é o ácido mais forte. Sua desprotonação pelo íon amideto é favorecida. Assim, apenas a reação 3 favorece a formação de produtos.

Questão 7

Uma célula fotoeletroquímica utiliza um semicondutor sensível à luz como eletrodo fotoativo, capaz de promover a decomposição da água pela energia luminosa, gerando hidrogênio (H_2) no cátodo e oxigênio (O_2) no ânodo:



O semicondutor absorve luz com comprimento de onda máximo de 450 nm. A energia dessa luz é utilizada para excitar elétrons e iniciar a reação de oxidação da água. Suponha que cada fóton absorvido gere um elétron.

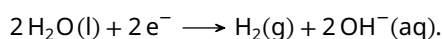
- Escreva as semirreações que ocorrem no cátodo e no ânodo durante a decomposição da água.
- Sabendo que o semicondutor absorve luz com comprimento de onda igual a 450 nm, determine o valor numérico da energia fornecida pela luz no processo fotoeletroquímico para gerar 1 mol de H_2 pela decomposição da água.
- Suponha que a célula receba uma potência luminosa de $10 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ durante 1 hora, com fótons de 450 nm incidindo em uma área de $0,2 \text{ m}^2$. Determine o valor numérico da quantidade máxima de H_2 , em mols, que poderia ser gerada nesse tempo, assumindo eficiência quântica de 100 %.
- Sabendo que o tanque de um carro movido a hidrogênio armazena 5,65 kg de H_2 comprimido a 700 bar, determine o valor numérico da energia mínima necessária para gerar essa quantidade de gás pela fotodecomposição da água, utilizando o semicondutor. Despreze os efeitos da alta pressão.
- Determine o valor numérico do comprimento de onda máximo, em nm, que um semicondutor deveria absorver para que, de forma hipotética, a energia da luz incidente seja suficiente para gerar 5,65 kg de H_2 , igualando a energia liberada na combustão dessa mesma quantidade de gás. Considere que não há perdas energéticas no processo e que existe uma proporção 1:1 entre elétrons e fótons.

Gabarito

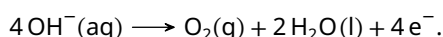
As semirreações mostram que cada molécula de hidrogênio exige dois elétrons. Como cada fóton fornece um elétron, a energia de dois mols de fótons determina o custo energético de um mol de hidrogênio.

Etapa 1. (a) Escreva as semirreações nos eletrodos.

Em meio neutro ou básico, a redução no cátodo pode ser escrita como



No ânodo, ocorre a oxidação:



Multiplicando a primeira por 2 e somando, recupera-se a reação global do enunciado.

Etapa 2. (b) Calcule a energia por fóton e por mol de fótons.

Com os valores de h e c da prova, um fóton de 450 nm tem energia



$$\begin{aligned}E_{\gamma} &= \frac{hc}{\lambda} \\&= \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3,0 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{450 \times 10^{-9} \text{ m}} \\&\approx 4,42 \times 10^{-19} \text{ J}.\end{aligned}$$

Multiplicando pela constante de Avogadro,

$$\begin{aligned}E_{\text{mol},\gamma} &= N_A E_{\gamma} \\&= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 4,42 \times 10^{-19} \text{ J} \\&\approx 266 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.\end{aligned}$$

Etapa 3. (b) Determine a energia para um mol de hidrogênio.

Cada mol de H_2 exige dois mols de elétrons e, portanto, dois mols de fótons. O custo energético molar é

$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{H}_2} &= 2E_{\text{mol},\gamma} \\&\approx 532 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.\end{aligned}$$

Para gerar 1 mol de hidrogênio, a energia fornecida é 532 kJ.

Etapa 4. (c) Calcule a quantidade máxima de hidrogênio.

A potência incidente na área da célula e a energia recebida em uma hora são

$$\begin{aligned}P &= 10 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \cdot 0,2 \text{ m}^2 \\&= 2 \text{ W}, \\E_{\text{inc}} &= Pt \\&= 2 \text{ W} \cdot 3600 \text{ s} \\&= 7200 \text{ J}.\end{aligned}$$

Com eficiência quântica de 100 %, toda essa energia pode fornecer os fótons requeridos. Convertendo o custo molar para joules,

$$\begin{aligned}n_{\text{H}_2} &= \frac{E_{\text{inc}}}{\epsilon_{\text{H}_2}} \\&= \frac{7200 \text{ J}}{532 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \\&\approx \text{1,35} \times 10^{-2} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Etapa 5. (d) Determine a energia para encher o tanque.

A tabela da prova fornece $M(\text{H}) = 1,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, logo $M(\text{H}_2) = 2,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. A quantidade de hidrogênio no tanque é

$$\begin{aligned}n_{\text{H}_2} &= \frac{5,65 \times 10^3 \text{ g}}{2,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\&\approx 2,797 \times 10^3 \text{ mol}.\end{aligned}$$

A energia luminosa mínima, com fótons de 450 nm, é

$$\begin{aligned}E_{\text{min}} &= n_{\text{H}_2} \epsilon_{\text{H}_2} \\&\approx 2,797 \times 10^3 \text{ mol} \cdot 532 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\&\approx 1,49 \times 10^6 \text{ kJ} \\&= \text{1,49 GJ}.\end{aligned}$$

Etapa 6. (e) Determine o comprimento de onda máximo.

A combustão de um mol de H_2 libera 286 kJ. Na situação hipotética, dois mols de fótons devem fornecer exatamente essa energia. Como os dois lados são proporcionais à quantidade de hidrogênio, a massa do tanque se cancela:

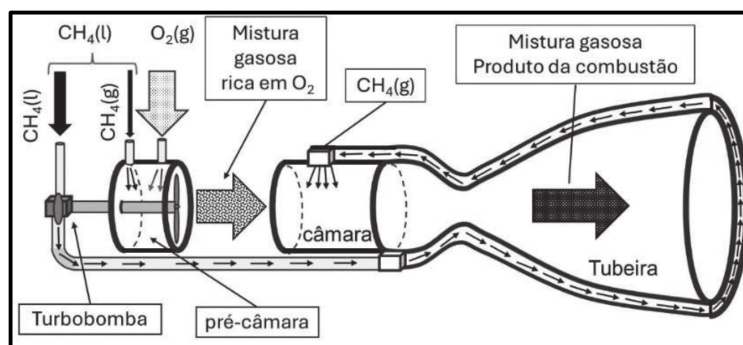
$$2N_A \frac{hc}{\lambda_{\max}} = 286 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

O produto $2N_A hc$ vale $0,2394756 \frac{\text{Jm}}{\text{mol}}$. Assim,

$$\begin{aligned} \lambda_{\max} &= \frac{2N_A hc}{286 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \\ &= \frac{0,2394756 \frac{\text{Jm}}{\text{mol}}}{286 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \\ &\approx 8,37 \times 10^{-7} \text{ m} \\ &= \boxed{837 \text{ nm}}. \end{aligned}$$

Questão 8

Considere um motor-foguete hipotético que utiliza metano criogênico e oxigênio gasoso, funcionando em regime permanente. Nesse motor, uma pequena porcentagem do combustível é injetada (vaporizada) com o oxidante em uma pré-câmara de combustão na qual os gases de combustão (mistura rica em oxigênio) acionam uma turbobomba que pressuriza o combustível a ser queimado na câmara principal, junto com os gases de combustão da pré-câmara.



São fornecidos os seguintes requisitos para esse sistema.

- I. O calor gerado na câmara de combustão deve ser de 12 MJ. A combustão é completa e gera apenas produtos gasosos.
- II. A tubeira (região de exaustão dos gases) absorve 0,25 % do calor gerado na câmara de combustão. Esse calor deve ser trocado com $\text{CH}_4(\text{l})$, que serve também como fluido de refrigeração, sendo que esse material pode ser aquecido até uma temperatura de 188 K antes de ser injetado, na forma gasosa, na câmara de combustão. Desconsidere o custo de energia na transição de fase do metano, que pode ser realizada por meio da mudança de pressão durante a injeção na câmara principal.
- III. A turbobomba opera com uma eficiência de 30 %, ou seja, do calor gerado na pré-câmara de combustão, 30 % se tornam energia útil para a pressurização do metano. Também considere que, para cada grama de metano a ser pressurizado, a turbobomba precisa gerar 40 J de energia.

São fornecidas as entalpias de formação em $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$: $\text{CH}_4(\text{g}) = -75$, $\text{O}_2(\text{g}) = 0$, $\text{CO}_2(\text{g}) = -393$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -286$, além da entalpia de vaporização da água = $45 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Também são dados o calor específico e a temperatura inicial do metano: $\frac{5}{3} \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ e 98 K, respectivamente. Considere que os dados termodinâmicos independem da temperatura e pressão.

A partir dessas informações, faça o que se pede.



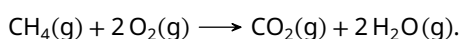
- a) Escreva a equação química balanceada da reação de combustão do metano e calcule a entalpia da combustão, conforme o requisito I.
- b) Calcule as massas necessárias, em g, de combustível e oxidante para atender ao requisito I, considerando a reação balanceada do item "a".
- c) Calcule a massa de $\text{CH}_4(\text{g})$, em g, que deve ser injetada na pré-câmara de combustão.
- d) Calcule a massa mínima de $\text{CH}_4(\text{l})$, em g, necessária para resfriar a tubeira, conforme II.

Gabarito

A entalpia da combustão determina o consumo de combustível da câmara principal. O balanço de trabalho fornece a massa destinada à pré-câmara, e o calor sensível do metano determina a massa de refrigeração.

Etapa 1. (a) Escreva a combustão e determine a entalpia da água gasosa.

Como todos os produtos são gasosos, a reação balanceada é



A entalpia de formação da água gasosa inclui sua vaporização:

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] &= \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + \Delta H_{\text{vap}} \\ &= -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 45 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= -241 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.\end{aligned}$$

Etapa 2. (a) Calcule a entalpia da combustão.

A diferença entre as entalpias de formação dos produtos e dos reagentes fornece, por mol de metano,

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{comb}} &= [-393 + 2(-241) - (-75)] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= \boxed{-800 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}.\end{aligned}$$

Etapa 3. (b) Determine as massas de combustível e oxidante.

A quantidade de metano que libera 12 MJ é

$$\begin{aligned}n_{\text{CH}_4} &= \frac{12\,000 \text{ kJ}}{800 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \\ &= 15 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Pela reação, são necessários 30 mol de O_2 . Usando as massas molares da tabela da prova,

$$\begin{aligned}m_{\text{CH}_4} &= 15 \text{ mol} \cdot 16,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= \boxed{240,75 \text{ g}}, \\ m_{\text{O}_2} &= 30 \text{ mol} \cdot 32,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= \boxed{960 \text{ g}}.\end{aligned}$$

Etapa 4. (c) Relacione o trabalho útil e a massa da pré-câmara.

O calor liberado por grama de metano é

$$\begin{aligned}q &= \frac{800\,000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{16,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &\approx 49\,844,24 \frac{\text{J}}{\text{g}}.\end{aligned}$$

Com eficiência $\eta = 0,30$, cada grama queimada na pré-câmara fornece aproximadamente 14 953,27 J de trabalho útil. Como no balanço da Pensi, a turbobomba pressuriza o metano das duas câmaras. Se m_p é a massa da pré-câmara e $w = 40 \frac{\text{J}}{\text{g}}$, então

$$W_{\text{útil}} = \eta q m_p,$$

$$W_{\text{requerido}} = w(m_{\text{CH}_4} + m_p).$$

Etapla 5. (c) Resolva o balanço de trabalho.

Igualando os trabalhos e isolando m_p ,

$$m_p = \frac{wm_{\text{CH}_4}}{\eta q - w}$$

$$= \frac{40 \frac{\text{J}}{\text{g}} \cdot 240,75 \text{ g}}{14\,953,27 \frac{\text{J}}{\text{g}} - 40 \frac{\text{J}}{\text{g}}}$$

$$\approx \boxed{0,646 \text{ g}}.$$

Etapla 6. (d) Calcule a massa mínima para refrigerar a tubeira.

A tubeira absorve 0,25 % do calor da câmara principal:

$$Q = 0,0025 \cdot 12 \times 10^6 \text{ J}$$

$$= 30\,000 \text{ J}.$$

Para minimizar a massa, o metano deve atingir a temperatura máxima permitida: $\Delta T = 188 \text{ K} - 98 \text{ K} = 90 \text{ K}$. Cada grama absorve

$$c_p \Delta T = \frac{5}{3} \frac{\text{J}}{\text{g K}} \cdot 90 \text{ K}$$

$$= 150 \frac{\text{J}}{\text{g}}.$$

Desprezando a energia de transição de fase, conforme o enunciado,

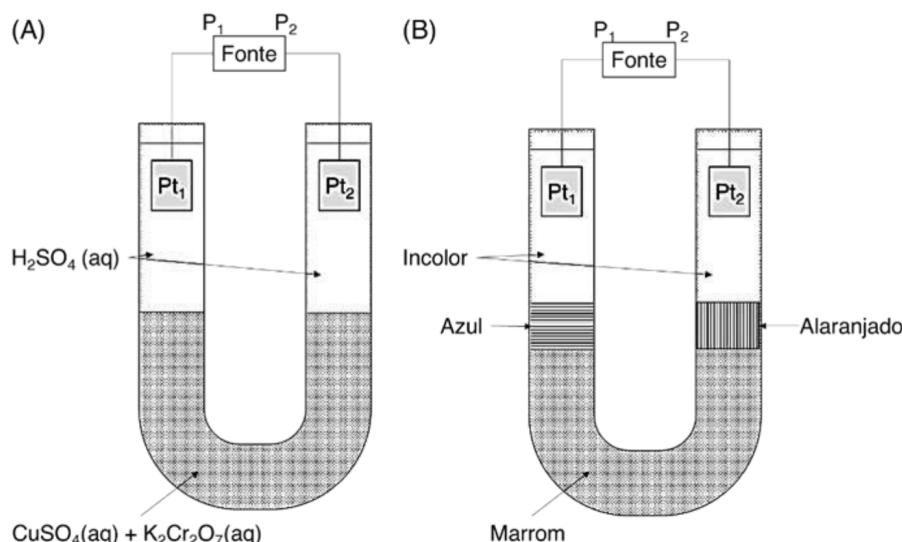
$$m_{\text{min}} = \frac{Q}{c_p \Delta T}$$

$$= \frac{30\,000 \text{ J}}{150 \frac{\text{J}}{\text{g}}}$$

$$= \boxed{200 \text{ g}}.$$

Questão 9

O seguinte experimento foi realizado para analisar alguns conceitos de eletrólise: uma solução aquosa de sulfato de cobre (azul) e uma solução aquosa de dicromato de potássio (alaranjada) foram misturadas em concentrações equimolares, resultando em uma solução de coloração marrom. Essa mistura foi colocada em uma célula eletrolítica em forma de U que foi, então, cuidadosamente preenchida de ambos os lados com uma solução de ácido sulfúrico diluído (incolor). Duas placas de platina (Pt_1 e Pt_2) foram imersas na solução, uma em cada braço do tubo em U, e conectadas aos polos (P_1 e P_2) de uma fonte externa, conforme mostra o esquema da Figura (A). A Figura (B) indica as frações de coloração da solução na célula, após um certo período de eletrólise da solução.



Com base nessas informações, faça o que se pede.

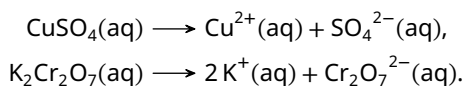
- Liste todas as espécies iônicas presentes no meio.
- Explique de forma sucinta por que surgem as camadas de solução de cor azul e alaranjada, observadas na Figura (B), após a eletrólise.
- Indique qual placa de platina (Pt_1 ou Pt_2) atua como anodo e como catodo e escreva as respectivas semirreações que ocorrem preferencialmente nesses eletrodos.
- Indique qual dos polos da fonte (P_1 ou P_2) é positivo, qual é negativo e qual a direção da corrente elétrica.

Gabarito

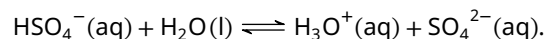
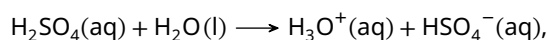
A dissociação dos sais e a ionização do ácido identificam os íons da solução. A migração desses íons explica as faixas coloridas e permite reconhecer os eletrodos e os polos da fonte.

Etapa 1. (a) Identifique os íons dos sais e do ácido.

Os sais fornecem os íons responsáveis pelas cores e seus contraíons:



A ionização do ácido sulfúrico ocorre em duas etapas:



As espécies iônicas listadas no gabarito são Cu^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, K^+ , H_3O^+ , HSO_4^- e SO_4^{2-} . Há também uma quantidade muito pequena de OH^- , pela autoionização da água.

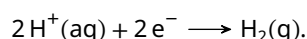
Etapa 2. (b) Explique a formação das faixas coloridas.

Os cátions migram em direção ao cátodo, e os ânions, ao ânodo. A faixa azul corresponde aos íons Cu^{2+} que se deslocam em direção a Pt_1 . A faixa alaranjada corresponde aos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que se deslocam em direção a Pt_2 .

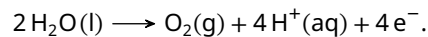
Etapa 3. (c) Identifique os eletrodos e suas semirreações.

A migração dos íons mostra que Pt_1 : cátodo e Pt_2 : ânodo.

Na configuração ilustrada, as placas estão na camada incolor de ácido diluído, enquanto as faixas coloridas ainda estão abaixo delas. O gabarito considera, no cátodo, a redução dos íons hidrogênio:



No ânodo, ocorre a oxidação da água:



Essas semirreações se referem às placas em contato com a camada ácida; a chegada de outras espécies aos eletrodos pode alterar as reações preferenciais.

Etapa 4. (d) Indique os polos e o sentido da corrente.

Na eletrólise, o ânodo está conectado ao polo positivo da fonte e o cátodo ao negativo. Portanto,

$$P_2 : \text{positivo}; \quad P_1 : \text{negativo}.$$

A corrente convencional sai de P_2 , chega ao ânodo Pt_2 , atravessa a solução em direção ao cátodo Pt_1 e retorna a P_1 . Na solução, tanto a migração dos cátions para o cátodo quanto a dos ânions para o ânodo contribuem para esse sentido de corrente.

Questão 10

Um elemento J possui massa atômica igual a 238 e número atômico 92. J sofre decaimentos de partículas alfa e forma o elemento $A_{Z'}^X$, em que X representa a massa e Z o número de prótons. Considerações: i) o elemento A é isóbaro de E ; ii) E é isótono de G ; iii) G pode ser formado pelo decaimento de uma partícula beta (e^-) do elemento Q , que possui massa 232 e número atômico 89 e iv) o elemento E apresenta 84 prótons.

Com base nessas informações, determine

- a) X ;
- b) Z ;
- c) número de partículas alfa emitidas por J .

Gabarito

O decaimento beta determina o número de nêutrons de G . As relações de isotonia e isobaria fornecem a massa de A , e as emissões alfa relacionam esse núcleo ao elemento inicial J .

Etapa 1. (a) Determine o número de nêutrons de G .

No decaimento β^- de Q , o número de massa permanece 232, e o número atômico aumenta de 89 para 90. Portanto,

$$\begin{aligned} N_G &= A_G - Z_G \\ &= 232 - 90 \\ &= 142. \end{aligned}$$

Etapa 2. (a) Use a isotonia e a isobaria para obter X .

Como E é isótono de G , também tem 142 nêutrons. Com seus 84 prótons,

$$\begin{aligned} A_E &= N_E + Z_E \\ &= 142 + 84 \\ &= 226. \end{aligned}$$

O elemento A é isóbaro de E . Logo, seu número de massa é $X = 226$.

Etapa 3. (b) Relacione as emissões alfa ao número atômico.

Cada partícula alfa reduz o número de massa em 4 e o número atômico em 2. Se n é o número de emissões, a variação do número de massa fornece

$$\begin{aligned} 238 - 4n &= 226, \\ n &= \frac{238 - 226}{4} \\ &= 3. \end{aligned}$$



Usando esse valor para o número atômico,

$$\begin{aligned}Z &= 92 - 2n \\&= 92 - 2 \cdot 3 \\&= \boxed{86}.\end{aligned}$$

Etapla 4. (c) Indique o número de partículas emitidas.

O balanço do número de massa calculado no item anterior exige .