

Questão 1

Resposta correta: c)

1. Cálculo de $\Delta H_{rxn}^\circ(298 \text{ K})$:

$$\begin{aligned}\Delta H_{rxn}^\circ(298) &= [2(-393.5)] - [2(-110.5) + 0] \\ &= -787.0 - (-221.0) = -566.0 \text{ kJ}.\end{aligned}$$

2. Correção de Kirchhoff (298 $\rightarrow$ 1000 K):

$$\begin{aligned}\Delta C_p &= 2C_p(\text{CO}_2) - [2C_p(\text{CO}) + C_p(\text{O}_2)] \\ \Delta C_p &= 2(37.1) - [2(29.1) + 29.4] = 74.2 - 87.6 = -13.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}.\end{aligned}$$

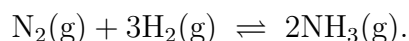
3. Variação entálpica com a temperatura:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ(1000) &\approx \Delta H^\circ(298) + \Delta C_p \Delta T \\ &= -566.0 \text{ kJ} + (-0.0134 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1})(702 \text{ K}) \\ &= -566.0 - 9.4 = -575.4 \text{ kJ}.\end{aligned}$$

Questão 2

Resposta correta: c)

Considere a reação de síntese da amônia:



1. Dados termodinâmicos

$$\Delta H^\circ = 2(-45.9) - 0 = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1} = -91800 \text{ J mol}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ = 2(192.8) - [191.6 + 3(130.7)] = -198.1 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

2. Energia livre de Gibbs padrão

A 673 K (400 °C):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -91800 - (673)(-198.1) = +41521 \text{ J mol}^{-1}.$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{41521}{8.314 \cdot 673}\right) \approx 5.99 \times 10^{-4}.$$

3. Extensão de reação

Suponha 1 mol de N_2 e 3 mol de H_2 inicialmente. Com extensão ξ :

$$n_{N_2} = 1 - \xi, \quad n_{H_2} = 3 - 3\xi, \quad n_{NH_3} = 2\xi, \quad n_{tot} = 4 - 2\xi.$$

As pressões parciais são $P_i = \frac{n_i}{n_{tot}}P$ com $P = 100$ bar.

4. Expressão de K_p

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2}P_{H_2}^3} = \frac{\left(\frac{2\xi}{4-2\xi}P\right)^2}{\left(\frac{1-\xi}{4-2\xi}P\right)\left(\frac{3-3\xi}{4-2\xi}P\right)^3}.$$

Simplificando:

$$K_p = \frac{4\xi^2(4-2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3P^2}.$$

5. Resolução numérica

Substituindo $K_p = 5.99 \times 10^{-4}$ e $P = 100$ bar:

$$5.99 \times 10^{-4} = \frac{4\xi^2(4-2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3(100)^2}.$$

A solução para $0 < \xi < 1$ é:

$$\xi \approx 0.51.$$

6. Conversão de N_2

Como 1 mol de N_2 inicial reage ξ mol, a conversão é:

$$X_{N_2} = \xi \times 100\% \approx 51\%.$$

Questão 3

Resposta correta: b)

Aplicando o estado estacionário para os intermediários NO_3 e NO , obtém-se:

$$[NO_3] = \frac{k_a[N_2O_5]}{(k_b + k'_a)[NO_2]} \quad \text{e} \quad [NO] = \frac{k_b[NO_2][NO_3]}{k_c[N_2O_5]}.$$

Substituindo na expressão de velocidade da decomposição:

$$v = \frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + k'_a[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5].$$

Com o estado estacionário de NO , temos que $k_c[NO][N_2O_5] = k_b[NO_2][NO_3]$. Assim:

$$v = -k_a[N_2O_5] + (k'_a - k_b)[NO_2][NO_3].$$

Substituindo $[NO_2][NO_3] = \frac{k_a[N_2O_5]}{k_b + k'_a}$, obtemos:

$$v = -\frac{2k_a k_b}{k_b + k'_a} [N_2O_5].$$

Questão 4

Resposta correta: b)

Primeiro, determinamos a molalidade da solução a partir do abaixamento crioscópico:

$$\Delta T_f = K_f \cdot m \quad \Rightarrow \quad m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{1.5}{4.5} = 0.333 \text{ mol/kg}$$

A quantidade de solvente é $250 \text{ g} = 0.250 \text{ kg}$, logo o número de mols de soluto é:

$$n_{\text{soluto}} = m \cdot \text{massa do solvente (kg)} = 0.333 \times 0.250 = 0.0833 \text{ mol}$$

O número de mols de solvente é:

$$n_{\text{solvente}} = \frac{250}{100} = 2.50 \text{ mol}$$

A fração molar do solvente é:

$$x_{\text{solvente}} = \frac{n_{\text{solvente}}}{n_{\text{solvente}} + n_{\text{soluto}}} = \frac{2.50}{2.50 + 0.0833} \approx 0.968$$

Pela lei de Raoult:

$$P_{\text{solução}} = x_{\text{solvente}} \cdot P^\circ(T)$$

onde $P^\circ(T)$ é a pressão de vapor do solvente puro na nova temperatura.

Para ajustar a pressão de vapor ao novo ponto de congelamento (-16.5°C), aplicamos a equação de Clausius–Clapeyron:

$$\ln \left(\frac{P^\circ(-16.5)}{P^\circ(-15)} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

com $\Delta H_{\text{vap}} = 25.0 \text{ kJ/mol}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T_1 = 258.15 \text{ K}$ e $T_2 = 256.65 \text{ K}$.
Substituindo, obtém-se $P^\circ(-16.5) \approx 0.0071 \text{ atm}$.

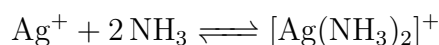
Assim, a pressão de vapor da solução será:

$$P_{\text{solução}} = 0.968 \times 0.0071 \approx 0.0069 \text{ atm}$$

Questão 5

Resposta correta: c)

1. Inicialmente, todo o Ag^+ proveniente de AgNO_3 está complexado:

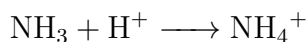


Como K_f é muito grande, quase todo o Ag^+ está ligado como complexo.

2. Para precipitar AgCl, precisamos que:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}$$

3. O íon Ag^+ livre só aparece em quantidade significativa quando o ligante NH_3 for removido. Isso ocorre pela adição de HCl, pois:



4. Portanto, adicionar HCl tem dois efeitos:

- (a) fornece Cl^- , que pode precipitar com Ag^+ ;
- (b) consome NH_3 , deslocando o equilíbrio e liberando Ag^+ .

5. A condição crítica de precipitação é alcançada quando:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]}$$

6. Usando a expressão de estabilidade do complexo:

$$K_f = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

podemos relacionar a concentração de Ag^+ livre à concentração de NH_3 remanescente.

7. Como havia 0.01 mol de AgNO_3 , temos aproximadamente 0.01 M de complexo inicialmente. A concentração inicial de NH_3 era 1.00 M, e cada Ag^+ ligado consome 2 NH_3 , restando:

$$[\text{NH}_3] \approx 1.00 - 2 \times 0.01 = 0.98 \text{ M.}$$

8. Para iniciar a precipitação, é necessário reduzir $[\text{NH}_3]$ de modo que Ag^+ livre aumente até satisfazer K_{sp} . Fazendo esse balanço com as equações dadas, encontra-se que a quantidade de HCl necessária é aproximadamente 0.18 mol.

Questão 6

Resposta correta: c)

O ^{86}Br é formado a partir do decaimento de ^{86}Se e, ao mesmo tempo, também decai para ^{86}Kr . Por isso, sua concentração cresce no início, atinge um máximo e depois diminui. No ponto de máxima concentração de ^{86}Br , a taxa de formação é igual à taxa de consumo:

$$\lambda_{\text{Se}}[\text{Se}] = \lambda_{\text{Br}}[\text{Br}]$$

onde $\lambda = \ln(2)/t_{1/2}$.

Do gráfico, no instante em que ^{86}Br atinge o máximo:

$$[\text{Se}] \approx 20 \text{ mg}, \quad [\text{Br}] \approx 60 \text{ mg.}$$

Substituindo:

$$\lambda_{\text{Br}} = \lambda_{\text{Se}} \cdot \frac{[\text{Se}]}{[\text{Br}]}$$

Com $\lambda_{\text{Se}} = \ln(2)/14.3 \text{ s}^{-1}$:

$$\lambda_{\text{Br}} \approx 0.0126 \text{ s}^{-1}$$

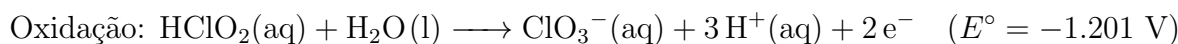
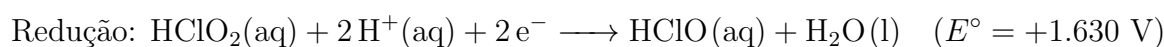
Portanto:

$$t_{1/2, \text{ Br}} = \frac{\ln(2)}{\lambda_{\text{Br}}} \approx 55 \text{ s}$$

Questão 7

Resposta correta: c)

A partir do diagrama, primeiro construímos as semi-reações de redução e oxidação para o desproporcionamento do HClO_2 :



O potencial padrão da célula para a reação global ($2\text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO} + \text{ClO}_3^- + \text{H}^+$) é:

$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{red}}^\circ + E_{\text{ox}}^\circ = 1.630 - 1.201 = 0.429 \text{ V}$$

Usamos a expressão que relaciona o potencial padrão com a constante de equilíbrio:

$$\ln(K_{eq}) = \frac{nFE_{\text{célula}}^\circ}{RT}$$

Substituindo os valores:

$$\ln(K_{eq}) = \frac{2 \cdot 96485 \text{ C/mol} \cdot 0.429 \text{ V}}{8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)} \cdot 298 \text{ K}} \approx 33.4$$

$$K_{eq} = e^{33.4} \approx 3.2 \times 10^{14}$$

Questão 8

Resposta correta: a)

A reação global da célula galvânica é $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$. O potencial padrão (E°) da célula é calculado pela diferença entre os potenciais de redução do cátodo (Cu) e do ânodo (Zn):

$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.10 \text{ V}$$

Para calcular o potencial em condições não padrão, usamos a Equação de Nernst:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Onde $n = 2$ (número de elétrons transferidos) e $Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$.

$$Q = \frac{0.010 \text{ M}}{1.5 \text{ M}} \approx 0.00667$$

Substituindo os valores na equação:

$$E_{\text{célula}} = 1.10 - \frac{(8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)})(298.15 \text{ K})}{2 \cdot 96485 \text{ C/mol}} \ln(0.00667)$$

$$E_{\text{célula}} \approx 1.10 - (0.0128)(-5.01) \approx 1.10 + 0.064 = 1.164 \text{ V}$$

Questão 9

Resposta correta: d)

Etapa 1: Reação entre o ácido fraco e a base forte.

- Mols iniciais de CH_3COOH : $0.100 \text{ L} \times 0.30 \text{ mol/L} = 0.030 \text{ mol}$.
- Mols iniciais de NaOH : $0.050 \text{ L} \times 0.20 \text{ mol/L} = 0.010 \text{ mol}$.

O NaOH reage completamente com o ácido, formando 0.010 mol de acetato (CH_3COO^-) e deixando $0.030 - 0.010 = 0.020 \text{ mol}$ de CH_3COOH em excesso. A solução é um tampão.

Etapa 2: Adição de ácido forte (HCl) ao tampão.

- Mols de HCl adicionados: $0.010 \text{ L} \times 0.10 \text{ mol/L} = 0.001 \text{ mol}$.

O H^+ do HCl reage com a base conjugada (CH_3COO^-).

- Mols finais de CH_3COO^- : $0.010 - 0.001 = 0.009 \text{ mol}$.
- Mols finais de CH_3COOH : $0.020 + 0.001 = 0.021 \text{ mol}$.

Usamos a equação de Henderson-Hasselbalch para o pH final:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \right) = 4.76 + \log \left(\frac{0.009}{0.021} \right)$$

$$\text{pH} = 4.76 + \log(0.428) \approx 4.76 - 0.368 = 4.392$$

Questão 10

Resposta correta: b)

A expressão geral para o tempo em função da fração x da concentração inicial é:

$$t_x = \frac{[A]_0^{1-n} - (x[A]_0)^{1-n}}{(1-n)k}.$$

Simplificando:

$$t_x = \frac{[A]_0^{1-n} (1 - x^{1-n})}{(1-n)k}.$$

1. Tempo para $[A] = \frac{1}{3}[A]_0$

$$t_{1/3} = \frac{[A]_0^{1-n} (1 - (1/3)^{1-n})}{(1-n)k}.$$

2. Tempo para $[A] = \frac{2}{3}[A]_0$

$$t_{2/3} = \frac{[A]_0^{1-n} (1 - (2/3)^{1-n})}{(1-n)k}.$$

3. Razão entre os tempos

$$\frac{t_{1/3}}{t_{2/3}} = \frac{1 - (1/3)^{1-n}}{1 - (2/3)^{1-n}}.$$

4. Simplificação

Note que:

$$(1/3)^{1-n} = 3^{n-1}, \quad (2/3)^{1-n} = \left(\frac{3}{2}\right)^{n-1}.$$

Portanto:

$$\frac{t_{1/3}}{t_{2/3}} = \frac{1 - 3^{n-1}}{1 - (3/2)^{n-1}}.$$

Multiplicando numerador e denominador por -1 :

$$\boxed{\frac{t_{1/3}}{t_{2/3}} = \frac{3^{n-1} - 1}{\left(\frac{3}{2}\right)^{n-1} - 1}}$$

Questão 11

Resposta correta: d)

O equilíbrio de solubilidade é $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^{-}(\text{aq})$. A expressão do produto de solubilidade é $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$. Na solução, já existe uma concentração de íon fluoreto de 0.05 M vinda do NaF (íon comum). Seja s a solubilidade molar do CaF_2 . No equilíbrio, teremos:

- $[\text{Ca}^{2+}] = s$
- $[\text{F}^{-}] = 0.05 + 2s$

Como o K_{ps} é muito pequeno, podemos assumir que $2s \ll 0.05$, simplificando para $[\text{F}^{-}] \approx 0.05$ M. Substituindo na expressão do K_{ps} :

$$3.9 \times 10^{-11} = (s)(0.05)^2 = s \cdot (0.0025)$$
$$s = \frac{3.9 \times 10^{-11}}{0.0025} = 1.56 \times 10^{-8} \text{ M} \approx 1.6 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Questão 12

Resposta correta: d)

A carga nuclear efetiva ($Z_{eff} = Z - S$, onde S é a constante de blindagem) depende da proximidade do elétron ao núcleo e da blindagem pelos outros elétrons.

- **Elétron 2p:** Está em uma camada interna ($n=2$), muito próximo do núcleo. Sofre pouca blindagem, sentindo uma Z_{eff} muito alta.
- **Elétron 3d:** Está em uma camada mais externa ($n=3$). É blindado pelos elétrons das camadas $n=1$ e $n=2$.
- **Elétron 4s:** É o elétron de valência, na camada mais externa ($n=4$). Sofre a maior blindagem de todos os outros elétrons (das camadas 1, 2 e 3).

Embora os orbitais 4s tenham alguma penetração nas camadas internas, a sua probabilidade radial média está mais distante do núcleo que a dos 3d. Portanto, o elétron 4s é o mais blindado e sente a menor Z_{eff} . A ordem decrescente de Z_{eff} é: elétron de core (2p) > elétron de camada interna de valência (3d) > elétron de camada externa de valência (4s).

Questão 13

Resposta correta: b)

1. **Incorreta.** O metanol (CH_3OH) forma ligações de hidrogênio, que são significativamente mais fortes que as interações dipolo-dipolo da acetonitrila (CH_3CN). Portanto, $|\Delta H_{vap}|$ do metanol é maior.
2. **Correta.** O íon iodeto (I^-) é muito maior e mais polarizável que o fluoreto (F^-). Isso confere um maior caráter covalente à ligação no LiI , enfraquecendo a energia de rede iônica e diminuindo seu ponto de fusão em comparação com o LiF .
3. **Correta.** A molécula de hidrogênio (H_2) é apolar e possui apenas dois elétrons, resultando em forças de dispersão de London muito fracas.
4. **Incorreta.** A substituição dos hidrogênios por flúor no CF_3OH aumentaria drasticamente a polaridade da molécula e sua massa molar, fortalecendo as forças intermoleculares e, assim, aumentando $|\Delta H_{vap}|$.

Questão 14

Resposta correta: a)

Para uma expansão isotérmica de n mols de um gás ideal, a variação de entropia (ΔS) é calculada pela fórmula:

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}} \right)$$

Substituindo os valores fornecidos na questão:

- $n = 1.0 \text{ mol}$
- $R = 8.314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$
- $V_{\text{final}} = 8.00 \text{ L}$
- $V_{\text{inicial}} = 2.00 \text{ L}$

$$\Delta S = (1.0 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})) \times \ln \left(\frac{8.00}{2.00} \right)$$

$$\Delta S = 8.314 \times \ln(4) \approx 8.314 \times 1.386 = 11.52 \text{ J/K}$$

Para 1 mol de gás, a variação de entropia molar é aproximadamente $+11,5 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$.

Questão 15

Resposta correta: d)

- 01 **Correta.** A descrição da geometria bipiramidal trigonal está correta, com ângulos de 90° , 120° e 180° entre os ligantes.
- 02 **Correta.** As posições axiais sofrem maior repulsão eletrônica (de 3 ligantes a 90°), fazendo com que as ligações axiais sejam ligeiramente mais longas e mais fracas que as equatoriais.
- 04 **Correta.** No íon $[\text{PCl}_6]^-$ octaédrico todas as posições são quimicamente equivalentes, o que simplifica as reações de substituição. A afirmação é correta.
- 08 **Correta.** De acordo com a Regra de Bent, os ligantes mais eletronegativos (neste caso, o Flúor) preferem ocupar as posições que têm menor caráter s, que são as posições axiais na bipirâmide trigonal.

Portanto, o Gabarito será $1+2+4+8=15$, **letra d.**

Questão 16

Resposta correta: c)

1. **Expressar as pressões parciais em função da conversão (α):** Vamos considerar que iniciamos com n mols de CO e $2n$ mols de H_2 (proporção estequiométrica). Seja α a fração de CO que reage até o equilíbrio.

- Mols de CO no equilíbrio: $n_{\text{CO}} = n(1 - \alpha)$
- Mols de H_2 no equilíbrio: $n_{\text{H}_2} = 2n - 2(n\alpha) = 2n(1 - \alpha)$
- Mols de CH_3OH no equilíbrio: $n_{\text{CH}_3\text{OH}} = n\alpha$

O número total de mols no equilíbrio é $n_{\text{total}} = n(1 - \alpha) + 2n(1 - \alpha) + n\alpha = n(3 - 2\alpha)$. As frações molares (χ_i) são:

$$\begin{aligned}\chi_{\text{CO}} &= \frac{n(1 - \alpha)}{n(3 - 2\alpha)} = \frac{1 - \alpha}{3 - 2\alpha} \\ \chi_{\text{H}_2} &= \frac{2n(1 - \alpha)}{n(3 - 2\alpha)} = \frac{2(1 - \alpha)}{3 - 2\alpha} \\ \chi_{\text{CH}_3\text{OH}} &= \frac{n\alpha}{n(3 - 2\alpha)} = \frac{\alpha}{3 - 2\alpha}\end{aligned}$$

As pressões parciais são $P_i = \chi_i \cdot P_{\text{total}}$.

2. **Montar a expressão de K_p :**

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{(P_{\text{CO}})(P_{\text{H}_2})^2} = \frac{\chi_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_{\text{total}}}{(\chi_{\text{CO}} \cdot P_{\text{total}})(\chi_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{total}})^2} = \frac{\chi_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\chi_{\text{CO}} \cdot \chi_{\text{H}_2}^2} \cdot \frac{1}{P_{\text{total}}^2}$$

Substituindo as frações molares:

$$K_p = \frac{\frac{\alpha}{3-2\alpha}}{\left(\frac{1-\alpha}{3-2\alpha}\right) \left(\frac{2(1-\alpha)}{3-2\alpha}\right)^2} \cdot \frac{1}{P_{\text{total}}^2} = \frac{\alpha(3-2\alpha)^2}{4(1-\alpha)^3 P_{\text{total}}^2}$$

3. Resolver para α : Substituímos os valores dados na questão:

$$1,78 \times 10^{-4} = \frac{\alpha(3 - 2\alpha)^2}{4(1 - \alpha)^3(150)^2}$$
$$1,78 \times 10^{-4} \cdot 4 \cdot (22500) = \frac{\alpha(3 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha)^3}$$
$$16,02 \approx \frac{\alpha(3 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha)^3}$$

Resolvendo a equação, obtemos $\alpha = 0.5$.

$$p_{H_2} = P_{tot} \times \chi_{H_2} = 150 \text{ atm} \times \frac{2(1 - 0.5)}{3 - 2 \times 0.5}$$
$$p_{H_2} = 75 \text{ atm}$$

Questão 17

Resposta correta: d)

1. **Incorreta.** A molécula de O_2 (12 elétrons de valência) é paramagnética porque possui **dois** elétrons desemparelhados nos orbitais moleculares antiligantes π^* .
2. **Correta.** Esta é uma distinção fundamental: TLV usa sobreposição de orbitais atômicos para formar ligações localizadas, enquanto a TOM combina todos os orbitais atômicos para formar orbitais moleculares deslocalizados sobre toda a molécula.
3. **Incorreta.** A molécula de NO (11 elétrons de valência) tem uma ordem de ligação de 2,5. ($OL = \frac{1}{2}(8 - 3) = 2.5$).
4. **Correta.** A descrição da formação da ligação π em ambas as teorias está correta, destacando a diferença de foco entre a sobreposição geométrica (TLV) e a combinação de fases das funções de onda (TOM).

Questão 18

Resposta correta: b)

1. **Incorreta.** O ácido benzoico tem solubilidade apreciável em água quente. Portanto, a filtração a quente não o separaria eficazmente do NaCl.
2. **Incorreta.** A destilação fracionada é usada para separar líquidos com diferentes pontos de ebulição. Não é aplicável para separar um sal dissolvido em água.
3. **Correta.** Após separar a areia (por filtração a frio da mistura dissolvida), a solução conteria NaCl e ácido benzoico. Resfriando a solução, a solubilidade do ácido benzoico diminui drasticamente, fazendo-o recrystalizar, enquanto o NaCl permanece dissolvido.
4. **Correta.** Esta é uma clássica extração ácido-base. Adicionar NaOH converte o ácido benzoico ($R-COOH$) em seu sal solúvel, o benzoato de sódio ($R-COO^- Na^+$). Este sal ficaria na fase aquosa, enquanto impurezas orgânicas poderiam ser removidas com um solvente orgânico. Subsequentemente, a acidificação da fase aquosa regeneraria o ácido benzoico puro como um precipitado.

Questão 19

Resposta correta: b)

Passo 1: Analisar o Experimento 1 (Meio Ácido). A observação de uma solução final incolor indica que o íon permanganato (MnO_4^- , Nox Mn = +7) foi reduzido a íon manganês(II) (Mn^{2+} , Nox Mn = +2). A variação de elétrons é de 5. A semirreação do oxalato é: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2e^-$. Calculamos o número de mols de KMnO_4 gastos: $n_{\text{KMnO}_4} = 0,020 \text{ mol/L} \times 0,02500 \text{ L} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Pela estequiometria da reação ($2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$), a proporção é 2:5. $n_{\text{oxalato}} = \frac{5}{2} \times n_{\text{KMnO}_4} = \frac{5}{2} \times (5,0 \times 10^{-4}) = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Esta é a quantidade de oxalato na amostra.

Passo 2: Analisar o Experimento 2 (Meio Neutro). A formação de um precipitado castanho é característica do dióxido de manganês, MnO_2 . Vamos confirmar isso pela estequiometria. Neste experimento, a mesma quantidade de oxalato ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$) foi titulada. O número de elétrons transferidos pelo oxalato é constante: $n_{e^-}^{\text{oxalato}} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol de } e^-$. O número de mols de KMnO_4 gastos foi: $n'_{\text{KMnO}_4} = 0,020 \text{ mol/L} \times 0,04167 \text{ L} = 8,334 \times 10^{-4} \text{ mol}$. O número de elétrons recebidos por mol de KMnO_4 (N) é: $N = \frac{n_{e^-}^{\text{total}}}{n'_{\text{KMnO}_4}} = \frac{2,50 \times 10^{-3}}{8,334 \times 10^{-4}} \approx 3$. Se cada íon MnO_4^- (Nox +7) recebe 3 elétrons, seu estado de oxidação final será: $+7 - 3 = +4$. Isso confirma que o produto é o MnO_2 .

Questão 20

Resposta correta: c)

Passo 1: Calcular a massa contida na célula unitária (m_{clula}). A célula contém 4 unidades de CuO. Massa molar do CuO: $M = 63,55 + 16,00 = 79,55 \text{ g/mol}$. Massa de 4 unidades de CuO: $m_{\text{clula}} = \frac{Z \times M}{N_A} = \frac{4 \times 79,55 \text{ g/mol}}{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \approx 5,284 \times 10^{-22} \text{ g}$.

Passo 2: Calcular o volume da célula unitária (V_{clula}). Para uma célula monoclinica, o volume é dado por $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin(\beta)$. Primeiro, convertamos os parâmetros de Ångström para cm ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$): $a = 4,684 \times 10^{-8} \text{ cm}$ $b = 3,423 \times 10^{-8} \text{ cm}$ $c = 5,129 \times 10^{-8} \text{ cm}$ $\sin(99,54^\circ) \approx 0,98616$ $V_{\text{clula}} = (4,684 \times 10^{-8}) \times (3,423 \times 10^{-8}) \times (5,129 \times 10^{-8}) \times 0,98616$ $V_{\text{clula}} \approx 8,107 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$.

Passo 3: Calcular a densidade (ρ). A densidade é a massa dividida pelo volume: $\rho = \frac{m_{\text{clula}}}{V_{\text{clula}}}$. $\rho = \frac{5,284 \times 10^{-22} \text{ g}}{8,107 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} \approx 6,518 \text{ g/cm}^3$.