

Primeira fase e Segunda fase

INSTRUÇÕES (para Física, Português, Inglês, Matemática e **Química**)

1. Esta prova tem duração de **cinco horas**.
2. Não é permitido deixar o local de exame antes de decorridas **duas horas** do início da prova.
3. Você poderá usar **apenas** caneta esferográfica de corpo transparente com tinta preta, lápis ou lapiseira, borracha, régua transparente simples e compasso. **É proibido portar qualquer outro material escolar.**
4. Esta prova é composta de **60 questões de múltipla escolha** (numeradas de 01 a 60) com 12 questões de Física, 12 de Português, 12 de Inglês, 12 de Matemática e 12 de Química, sendo que a nota de cada matéria é independente. As pontuações de Física, Português, Matemática e Química compõem a média da 1ª fase.
5. Você recebeu este **caderno de questões** e uma folha óptica que deverão ser devolvidos no final do exame.
6. Cada questão de múltipla escolha admite uma única resposta.
7. A **folha de leitura óptica, destinada à transcrição das questões numeradas de 1 a 60**, deve ser preenchida usando **caneta preta de corpo transparente**. Assinale a opção correspondente à resposta de cada uma das questões de múltipla escolha. Você deve preencher todo o campo disponível para a resposta, sem extrapolar os limites, conforme instruções na folha de leitura óptica.
8. Cuidado para não errar no preenchimento da folha de leitura óptica. Ela não será substituída.
9. **Não haverá tempo suplementar para o preenchimento da folha de leitura óptica.**
10. **É obrigatória a devolução do caderno de questões e da folha de leitura óptica**, sob pena de desclassificação do candidato.
11. No dia 16/10/2023, o gabarito desta prova será disponibilizado no *site* do ITA (www.vestibular.ita.br).
12. **Aguarde o aviso para iniciar a prova. Ao terminá-la, avise o fiscal e aguarde-o no seu lugar.**

Constantes

Constante de Avogadro (N_A) = $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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

Carga elementar = $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante dos gases (R) = $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Planck (h) = $6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Velocidade da luz no vácuo = $3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Número de Euler (e) = 2,72

Definições

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

Energia: $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 6,24 \times 10^{18} \text{ eV}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C e 1 atm , equivalente a um volume de um gás ideal de $22,4 \text{ L}$.

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

Condições padrão: 1 bar ; concentrações 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. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. u.m.a = unidade de massa atômica.

[X] = concentração da espécie química X em mol L^{-1} .

$\ln X = 2,3 \log X$; $\sqrt{2} = 1,41$; $\sqrt{3} = 1,73$.

EPH = eletrodo padrão de hidrogênio.

MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})
H	1	1,01	Ca	20	40,08
He	2	4,00	Mn	25	54,94
C	6	12,01	Fe	26	55,85
N	7	14,01	Cu	29	63,55
O	8	16,00	Br	35	79,90
F	9	19,00	Sn	50	118,71
Na	11	22,99	I	53	126,90
Cl	17	35,45	Au	79	196,97
K	19	39,10	Hg	80	200,59

Questão 49. Considere as afirmações a respeito da reação de combustão completa de misturas estequiométricas, nas condições ambientes.

I. Em uma mistura de hidrogênio e oxigênio, o combustível representa aproximadamente 11 % da massa total.

II. Em uma mistura de octano e oxigênio, o combustível representa aproximadamente 78 % da massa total.

III. A variação de temperatura da reação de combustível e oxigênio (por mol de combustível) é igual à variação de temperatura da reação de combustível e ar atmosférico (por mol de combustível).

IV. A entalpia molar de combustão de uma mistura de combustível e oxigênio é igual à entalpia molar de combustão de uma mistura de combustível e ar atmosférico.

Assinale a opção que contém as afirmações CORRETAS.

A () Apenas I, II e III.

C () Apenas I e IV

E () Apenas II e IV.

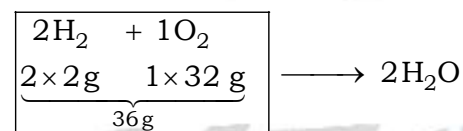
B () Apenas I e III.

D () Apenas II, III e IV.

Resolução: alternativa C

I. Correta. Em uma mistura estequiométrica de hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2), o combustível (H_2) representa aproximadamente 11 % da massa total.

$$H_2 = 2 \times 1 = 2; O_2 = 2 \times 16 = 32$$



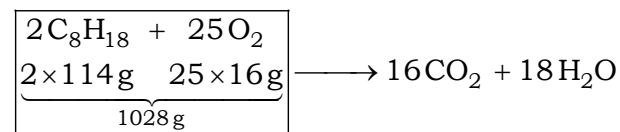
$$36g \text{ ————— } 100\%$$

$$4g \text{ ————— } p_{H_2}$$

$$p_{H_2} = \frac{4g \times 100\%}{36g} \Rightarrow p_{H_2} = 11,11\% \Rightarrow p_{H_2} = 11,1\%$$

II. Incorreta. Em uma mistura de octano e oxigênio, o combustível representa aproximadamente 78 % da massa total.

$$C_8H_{18} = 8 \times 12 + 18 \times 1 = 114; O_2 = 2 \times 16 = 32$$



$$1028g \text{ ————— } 100\%$$

$$228g \text{ ————— } p_{C_8H_{18}}$$

$$p_{C_8H_{18}} = \frac{228g \times 100\%}{1028g} \Rightarrow p_{C_8H_{18}} = 22,1789\% \Rightarrow p_{C_8H_{18}} = 22,2\%$$

III. Incorreta. A variação de temperatura da reação de combustível e oxigênio (por mol de combustível) é diferente da variação de temperatura da reação de combustível e ar atmosférico (por mol de combustível). Pois, a capacidade calorífica molar (calor necessário para elevar a temperatura em 1 °C) da mistura do combustível com oxigênio (O₂) é diferente da mistura do combustível com o ar atmosférico (Ar). Genericamente e simplificada (abordagem do ensino médio), vem:

$$Q' = n_{\text{Combustível}} \times C_{p(\text{combustível})} \times \Delta T + n_{\text{O}_2} \times C_{p(\text{O}_2)} \times \Delta T'$$

$$Q'' = n_{\text{Combustível}} \times C_{p(\text{combustível})} \times \Delta T + n_{\text{ar}} \times C_{p(\text{ar})} \times \Delta T''$$

$$Q' = Q''$$

$$n_{\text{Combustível}} \times C_{p(\text{combustível})} \times \Delta T + n_{\text{O}_2} \times C_{p(\text{O}_2)} \times \Delta T' = n_{\text{Combustível}} \times C_{p(\text{combustível})} \times \Delta T + n_{\text{ar}} \times C_{p(\text{ar})} \times \Delta T''$$

$$\Delta T' = \frac{n_{\text{ar}} \times C_{p(\text{ar})}}{n_{\text{O}_2} \times C_{p(\text{O}_2)}} \times \Delta T''$$

IV. Correta. A entalpia molar de combustão de uma mistura de combustível e oxigênio é igual à entalpia molar de combustão de uma mistura de combustível e ar atmosférico, pois apenas o combustível sofre combustão. Ou seja, os gases inertes são desprezados no cálculo da variação de entalpia.

Questão 50. Considere as seguintes afirmações relacionadas ao ciclo do nitrogênio.

I. As principais formas de obtenção de compostos nitrogenados incluem a biológica por bactérias, a industrial por meio do processo Haber-Bosch e a atmosférica por descargas elétricas.

II. A nitrificação é um processo de duas etapas no qual a amônia é convertida em nitrato por bactérias no solo: primeiro a amônia é oxidada a nitrito e, em seguida, o nitrito é oxidado a nitrato.

III. A desnitrificação é o processo pelo qual o nitrato é convertido novamente em nitrogênio atmosférico por bactérias desnitrificantes, processo que ocorre preferencialmente em condições de alto teor de oxigênio.

IV. As plantas contribuem para o ciclo do nitrogênio fixando o nitrogênio atmosférico por meio de relações simbióticas com bactérias fixadoras de nitrogênio.

V. O ciclo do nitrogênio consiste em várias etapas interconectadas, tais como: fixação, nitrificação, desnitrificação e amonificação.

Das afirmações acima, estão CORRETAS

A () Apenas I, II e IV.

C () Apenas I, II, IV e V.

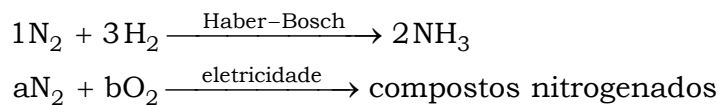
E () todas.

B () Apenas I, III e V.

D () Apenas II, III e IV.

Resolução: alternativa C

I. Correta. As principais formas de obtenção de compostos nitrogenados incluem a biológica por bactérias (ciclo do nitrogênio), a industrial por meio do processo Haber-Bosch (obtenção da amônia) e a atmosférica por descargas elétricas. Observe:



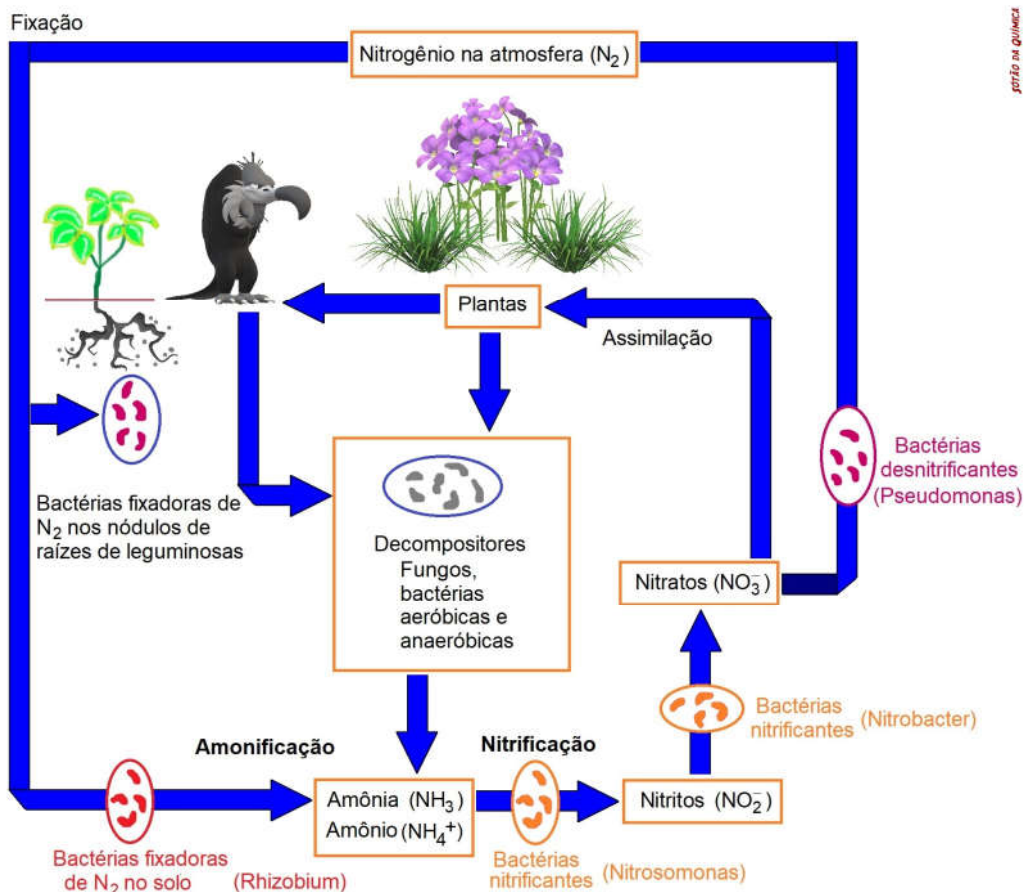
II. Correta. A nitrificação é um processo de duas etapas no qual a amônia é convertida em nitrato por bactérias no solo: primeiro a amônia é oxidada a nitrito ($\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Nitrossomas}} \text{NO}_2^-$) e, em seguida, o nitrito é oxidado a nitrato ($\text{NO}_2^- \xrightarrow{\text{Nitrobacter}} \text{NO}_3^-$).

III. Incorreta. A desnitrificação ($\text{NO}_3^- \xrightarrow{\text{Redução}} \text{N}_2$) é o processo anaeróbico pelo qual o nitrato é convertido novamente em nitrogênio atmosférico por bactérias desnitrificantes. Este processo ocorre preferencialmente em condições de baixo teor de oxigênio.

IV. Correta. As plantas contribuem para o ciclo do nitrogênio fixando o nitrogênio atmosférico por meio de relações simbióticas com bactérias fixadoras de nitrogênio.

V. Correta. O ciclo do nitrogênio consiste em várias etapas interconectadas, tais como: fixação, nitrificação, desnitrificação e amonificação.

Observe o esquema que engloba os cinco itens analisados:



Questão 51. Dados os processos químicos abaixo, assinale aquele que representa uma reação endotérmica.

A () Cristalização de cloreto de sódio a partir do sal puro fundido.

B () Corrosão de uma placa de ferro.

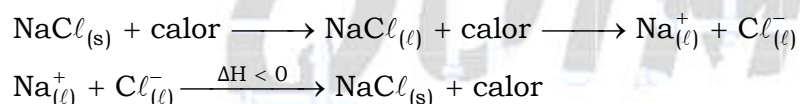
C () Neutralização de uma solução aquosa de um ácido forte com uma solução aquosa de uma base fraca.

D () Decomposição de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio 40 volumes na presença de um catalisador.

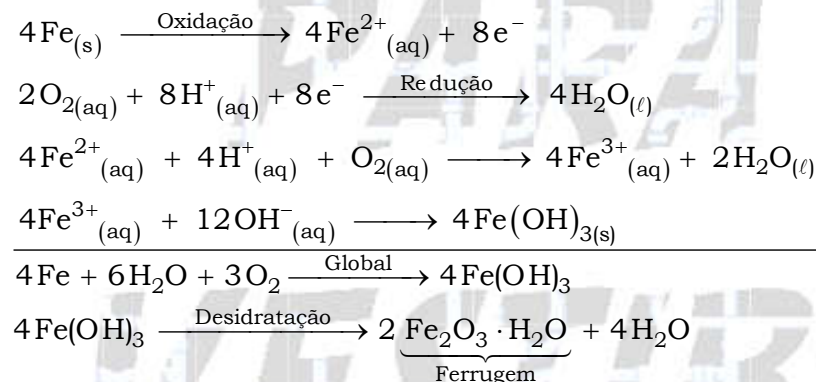
E () Formação de cal virgem por decomposição de calcário.

Resolução: alternativa E

A. Incorreto. A cristalização de cloreto de sódio a partir do sal puro fundido é um processo exotérmico (libera calor).

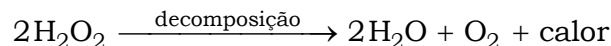


B. Incorreto. A corrosão ou oxidação de uma placa de ferro é um processo espontâneo e exotérmico.

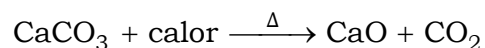


C. Incorreto. A neutralização de uma solução aquosa de um ácido forte com uma solução aquosa de uma base fraca é um processo exotérmico (libera calor).

D. Incorreto. A decomposição de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio 40 volumes na presença de um catalisador é um processo exotérmico (libera calor).



E. Correto. A calcinação (formação de cal virgem por decomposição de calcário) é um processo endotérmico (absorve calor).



Questão 52. As afirmações a seguir relacionam processos físico-químicos que podem ser interpretados utilizando diferentes modelos atômicos e representados por meio de uma equação química.

I. O modelo de Bohr contém o arcabouço teórico minimamente necessário para representar uma equação do tipo: $\gamma + \text{H(g)} \longrightarrow \text{H}^*(\text{g})$, em que H^* representa o estado eletrônico excitado do H.

II. O modelo de Dalton contém o arcabouço teórico minimamente necessário para representar uma equação do tipo: $12\text{Fe(s)} + \text{C(s)} \longrightarrow \text{Fe}_{12}\text{C(s)}$.

III. O modelo de Rutherford contém o arcabouço teórico minimamente necessário para representar uma equação do tipo: ${}^4_2\text{He}^{2+} + \text{Au} \longrightarrow {}^4_2\text{He}^{2+} + \text{Au}$.

IV. O modelo de Thomson contém o arcabouço teórico minimamente necessário para representar uma equação do tipo: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$.

Assinale a opção que contém a(s) afirmação(ões) CORRETA(S) sobre a relação entre os modelos atômicos e as equações químicas mostradas.

- A () Apenas I.
B () Apenas I, II e III.
C () Apenas II e IV.
D () Apenas III e IV.
E () Todas as afirmações.

Resolução: alternativa E

I. Correta. A teoria de Niels Böhrr encontra uma comprovação matemática e experimental mais eficiente para o átomo de hidrogênio. Ele demonstrou que a energia total (energia cinética mais a potencial) do elétron de um átomo de hidrogênio pode ser quantizada, sendo assim pode-se representar a excitação do átomo de hidrogênio da seguinte maneira: $\gamma + \text{H(g)} \longrightarrow \text{H}^*(\text{g})$, nesta equação H^* representa o estado eletrônico excitado do H.

II. Correta. O modelo de Dalton contém o arcabouço teórico minimamente necessário para representar uma equação do tipo: $12\text{Fe(s)} + \text{C(s)} \longrightarrow \text{Fe}_{12}\text{C(s)}$. Ou seja, conforme Dalton, uma alteração química (ou reação química) é uma combinação, separação ou rearranjo de átomos.

III. Correta. Em 1909, Ernest Rutherford, Hans Geiger e Ernest Marsden realizaram uma série de experiências que envolveram a interação de partículas alfa (α) com diversos materiais como papel, mica e ouro. Eles perceberam que as partículas alfa sofriam diversos tipos de desvio em suas trajetórias quando atravessavam as amostras. O seja, as partículas sofriam espalhamento, que pode ser representado por: ${}^4_2\text{He}^{2+} + \text{Au} \longrightarrow {}^4_2\text{He}^{2+} + \text{Au}$ ou ${}^4_2\alpha + \text{Au} \longrightarrow {}^4_2\alpha + \text{Au}$.

IV. Correta. O modelo de Thomson contém o arcabouço teórico minimamente necessário para representar uma equação do tipo: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$. Pois, de acordo com Thomson, elétrons podem ser absorvidos ou retirados de um átomo.

Questão 53. Considere as seguintes afirmações sobre misturas e processos de separação.

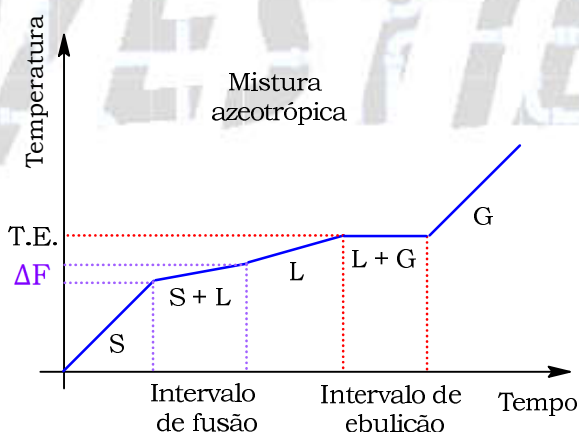
- I. Misturas azeotrópicas são separadas por destilação simples.
- II. Os elementos constituintes de ligas metálicas, como o bronze, podem ser separados por fusão.
- III. A filtração a pressão reduzida, usando um funil de Büchner, é um processo utilizado para reduzir o tempo de separação de um sólido suspenso em um líquido.
- IV. A temperatura aumenta continuamente no aquecimento de uma mistura simples, mesmo durante a fusão e a ebulição.

Assinale a opção que contém a(s) afirmação(ões) CORRETA(S).

- A () Apenas I.
- B () Apenas I e II.
- C () Apenas II e III.
- D () Apenas III e IV.
- E () Apenas IV.

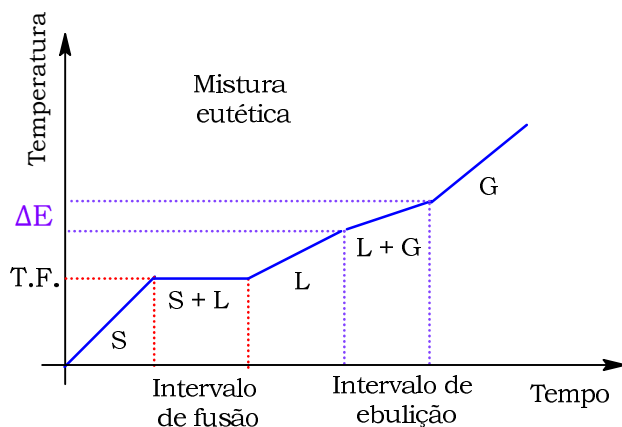
Resolução: alternativa D

I. Incorreta. Misturas azeotrópicas não são separadas por destilação simples, pois os componentes deste tipo de mistura apresentam pontos de ebulição próximos e comportamento semelhante ao de uma substância pura durante a ebulição.



- S: Aumento da energia cinética
- S + L: Aumento da energia cinética
- L: Aumento da energia cinética
- L + G: Aumento da energia potencial
- G: Aumento da energia cinética

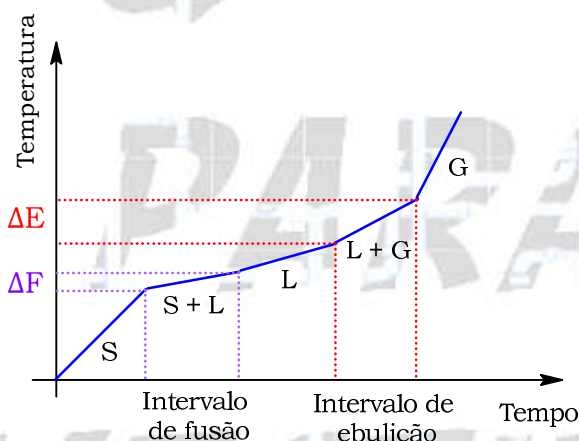
II. Incorreta. Os elementos constituintes de ligas metálicas eutéticas, não podem ser separados por fusão, pois este tipo de mistura apresenta comportamento semelhante ao de substâncias puras durante este processo de mudança de estado de agregação.



- S: Aumento da energia cinética
- S + L: Aumento da energia potencial
- L: Aumento da energia cinética
- L + G: Aumento da energia cinética
- G: Aumento da energia cinética

III. Correta. A filtração a pressão reduzida (conhecida “antigamente” como filtração a vácuo) usando um funil de Büchner, é um processo utilizado para reduzir o tempo de separação de um sólido suspenso em um líquido. Já que a diferença de pressão externa (maior) e interna (menor) gerada no equipamento colabora para o processo de separação.

IV. Correta. A temperatura aumenta continuamente no aquecimento de uma mistura homogênea simples, mesmo durante a fusão e a ebulição.



- S: Aumento da energia cinética
- S + L: Aumento da energia cinética
- L: Aumento da energia cinética
- L + G: Aumento da energia cinética
- G: Aumento da energia cinética

Questão 54. São feitas comparações entre os valores do pK_a de compostos orgânicos, em que K_a é a primeira constante de ionização.

- I.** Ácido metanoico > ácido etanodioico.
- II.** Ácido propanodioico > ácido etanodioico.
- III.** Ácido 2-cloro etanoico > ácido 4-cloro butanoico.
- IV.** Ácido 2,2,2-trifluor etanoico > ácido 2,2,2-tricloro etanoico.

Assinale a opção que apresenta as comparações CORRETAS.

- A () Apenas I e II.
- B () Apenas I e III.
- C () Apenas II e III.
- D () Apenas II e IV.
- E () Apenas III e IV.

Resolução: alternativa A

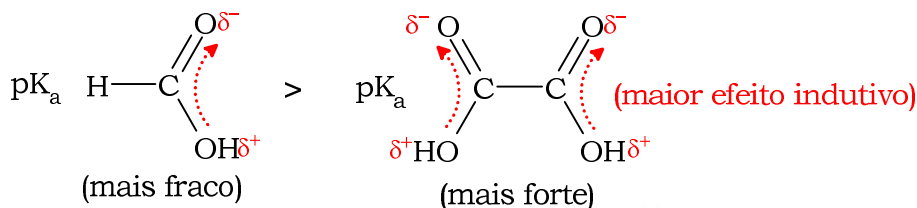
$$pK_a = -\log K_a = 10^{-pK_a}$$

Quanto mais forte for o ácido, maior será o valor de K_a e menor será o valor de pK_a .

Quanto mais fraco for o ácido, menor será o valor de K_a e maior será o valor de pK_a .

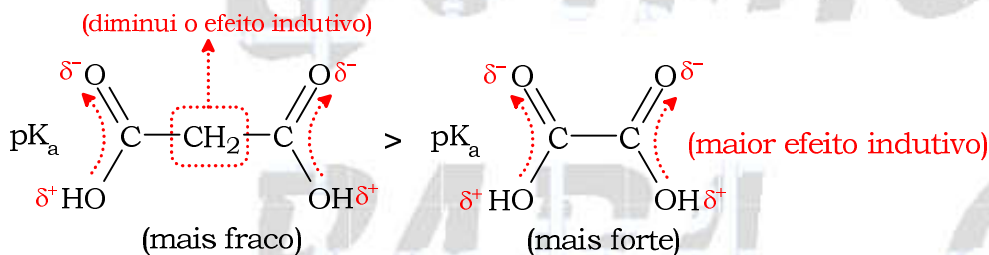
I. Correta. pK_a (Ácido metanoico) > pK_a (ácido etanodioico).

A presença de um segundo grupo carboxila (-COOH) aumenta o efeito indutivo da estrutura.



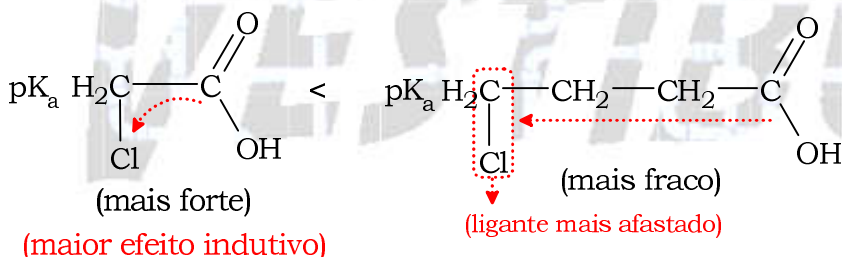
II. Correta. pK_a (Ácido propanodioico) > pK_a (ácido etanodioico).

Quanto maior for a cadeia carbônica, menor será o efeito indutivo (numa mesma série com duas carboxilas) e mais fraco será o ácido.



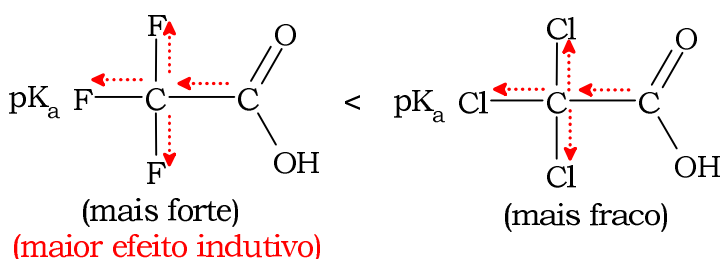
III. Incorreta. pK_a (Ácido 2-cloro etanoico) < pK_a (ácido 4-cloro butanoico).

Quanto maior a cadeia carbônica, menor será o efeito indutivo e mais fraco será o ácido. Quanto menor a cadeia carbônica, maior será o efeito indutivo e mais forte será o ácido (numa mesma série).



IV. Incorreta. pK_a (Ácido 2,2,2-trifluor etanoico) < pK_a (ácido 2,2,2-tricloro etanoico).

Quanto maior a eletronegatividade dos ligantes (numa mesma série) maior o efeito indutivo e a força ácida ($F > Cl$).



Questão 55. Considere as seguintes afirmações relacionadas à ocorrência ou não de reações químicas em condições ambientes.

I. Ao borbulhar gás cloro em uma solução aquosa de iodeto de sódio, haverá a formação de um sólido.

II. Ao borbulhar gás cloro em uma solução aquosa e incolor de brometo de sódio, a solução se tornará ligeiramente marrom.

III. Ao adicionar uma solução aquosa de iodeto de sódio a uma solução aquosa de cloreto de potássio, haverá a formação de um gás.

IV. Ao adicionar bromo líquido a uma solução aquosa de fluoreto de sódio, haverá formação de um gás.

V. Ao adicionar bromo líquido a uma solução aquosa de iodeto de sódio, haverá formação de um sólido.

Das afirmações acima, estão CORRETAS

A () apenas I, II e V.

B () apenas I e IV.

C () apenas II e III.

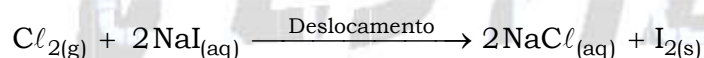
D () apenas II, III e V.

E () apenas III e IV.

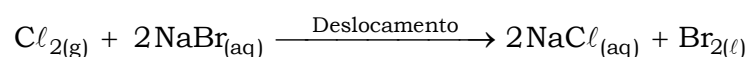
Resolução: alternativa A

Observação: $F_{(\text{reatividade})} > Cl_{(\text{reatividade})} > Br_{(\text{reatividade})} > I_{(\text{reatividade})}$.

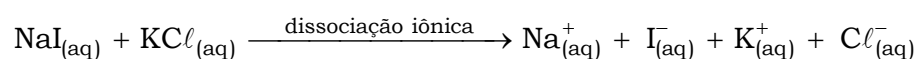
I. Correta. Como o cloro é mais reativo do que o iodo, ao borbulhar gás cloro (Cl_2) em uma solução aquosa de iodeto de sódio (NaI), haverá a formação de iodo (I_2) sólido:



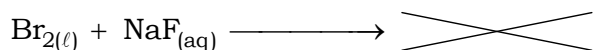
II. Correta. Como o cloro é mais reativo do que o bromo, ao borbulhar gás cloro (Cl_2) em uma solução aquosa e incolor de brometo de sódio (NaBr), a solução se tornará ligeiramente marrom devido à formação de bromo (Br_2) líquido.



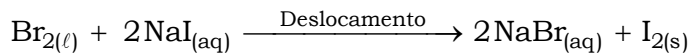
III. Incorreta. Ao adicionar uma solução aquosa de iodeto de sódio (NaI) a uma solução aquosa de cloreto de potássio (KCl), não ocorrerá reação. Já que sais formados por elementos químicos do grupo 1 (família IA) são solúveis e dissociáveis em água.



IV. Incorreta. Como o bromo é menos reativo que o flúor, ao adicionar bromo líquido (Br₂) a uma solução aquosa de fluoreto de sódio (NaF), não ocorrerá reação.



V. Correta. Como o bromo é mais reativo do que o iodo, ao adicionar bromo líquido (Br₂) a uma solução aquosa de iodeto de sódio (NaI), haverá formação de um sólido.



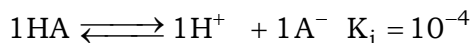
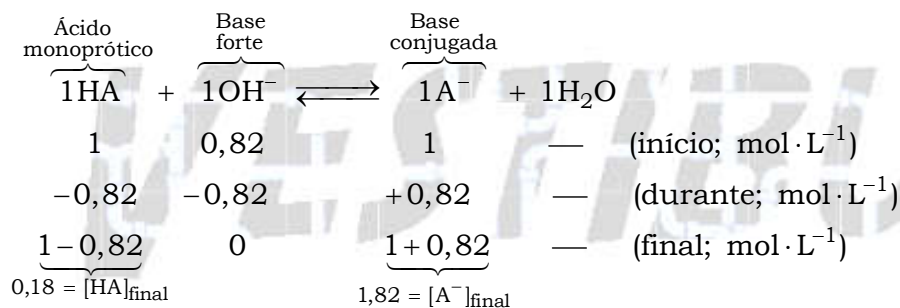
Questão 56. Considere 1 L de solução aquosa preparada por meio da adição de 1 mol de um ácido monoprotônico hipotético, 1 mol de sua base conjugada e 0,82 mol de uma base forte. Sabendo que a constante de ionização do ácido é igual a 10⁻⁴, assinale a alternativa que melhor representa o pH da solução resultante.

- A () 4.
- B () 5.
- C () 6.
- D () 7.
- E () 8.

Resolução: alternativa B

$$n_{\text{HA}} = 1 \text{ mol}; n_{\text{A}^-} = 1 \text{ mol (base conjugada)}; n_{\text{OH}^-} = 0,82 \text{ (base forte)}$$

$$V = 1 \text{ L} \Rightarrow [\text{HA}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [\text{A}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [\text{OH}^-] = 0,82 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$K_i = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]_{\text{final}}}{[\text{HA}]_{\text{final}}} \Rightarrow 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+] \times 1,82}{0,18}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{0,18}{1,82} \times 10^{-4} \Rightarrow [\text{H}^+] \approx 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

≈ 0,1

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow \text{pH} \approx 5$$

Questão 57. Considere as seguintes afirmações a respeito de reações orgânicas.

I. A reatividade do ácido acético com 2-propanol é maior do que com 2-metil-2-propanol.

II. A reação do 2-butino com KMnO_4 em meio ácido a quente leva à formação majoritária de aldeídos.

III. A redução do fenol para a formação do ciclo-hexanol exige condições mais enérgicas do que aquelas necessárias à redução do fenol a benzeno.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S)

A () apenas I e II.

C () apenas I e III.

E () apenas III.

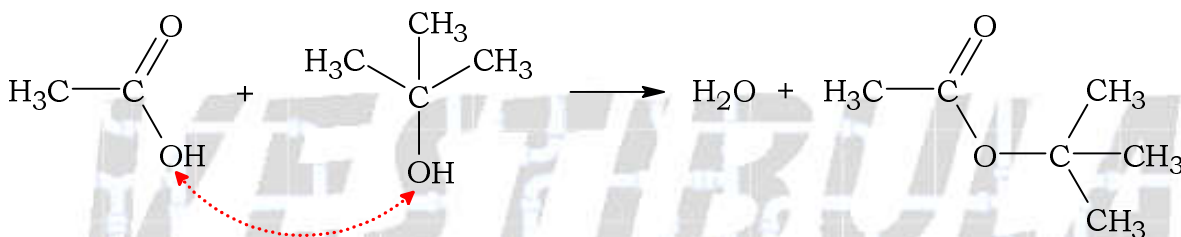
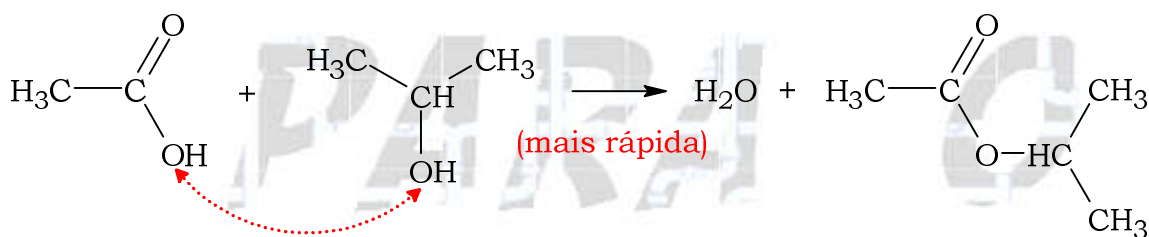
B () apenas I, II e III.

D () apenas II.

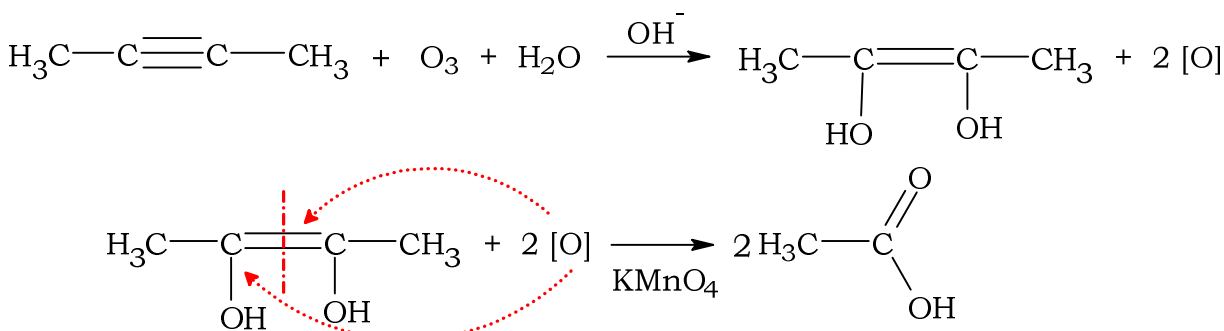
Resolução: alternativa C

I. Correta. A reatividade do ácido acético com 2-propanol é maior do que com 2-metil-2-propanol. Pois, alcoóis secundários são mais reativos do que alcoóis terciários devido ao menor impedimento estérico dos ligantes (um substituinte “volumoso” reduz a velocidade da reação).

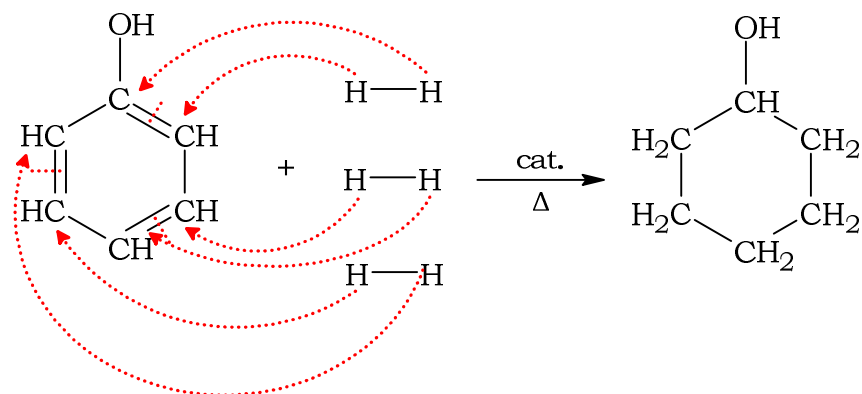
Álcool primário > Álcool secundário > Álcool terciário (reatividade)



II. Incorreta. O 2-butino pode sofrer clivagem oxidativa em meio básico, o que pode levar à formação de ácido carboxílico.



III. Correta. A redução do fenol para a formação do ciclo-hexanol exige condições mais enérgicas do que aquelas necessárias à redução do fenol a benzeno. Pois existe a necessidade de “rompimento” das ligações duplas do anel aromático que são deslocalizadas.



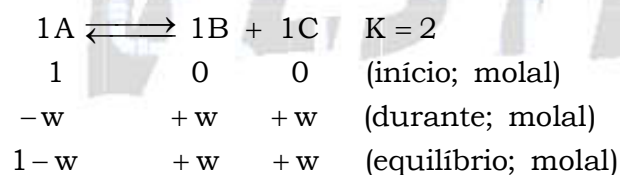
Questão 58. Uma solução foi preparada a partir da dissolução de 1,00 mol de uma substância A em 1,0 kg de um solvente. Essa substância se dissocia de acordo com a reação química: $A \rightleftharpoons B + C$. Assinale a opção que apresenta a diferença de temperatura de ebulição, em °C, dessa solução após atingir o equilíbrio químico, em relação à temperatura de ebulição de um sistema contendo apenas uma substância D, produzido nas mesmas condições (1,00 mol dissolvido em 1,0 kg do mesmo solvente). Considere que a substância D não se dissocia. Dados: constante ebulliométrica molal do solvente: $K_e = 1,0 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; constante de equilíbrio (K) da dissociação de A: $K = 2$.

A () 0,12. B () 0,73. C () 1,09. D () 1,27. E () 2,21.

Resolução: alternativa B

Sistema 1:

$$m_{\text{solvente}} = 1 \text{ kg}; \sqrt{3} = 1,73; K_e = K_e = 1,0 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$K = \frac{w \times w}{1-w} \Rightarrow 2 = \frac{w \times w}{1-w}$$

$$w^2 + 2w - 2 = 0$$

$$w = \frac{-2 - \sqrt{2^2 - 4 \times 1 \times (-2)}}{2 \times 1} \Rightarrow w = -1 \pm \sqrt{3} \Rightarrow w = -1 \pm 1,73$$

$$w_1 = -1 + 1,73 = 0,73 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$w_2 = -1 - 1,73 = -2,73 \text{ (não convém)}$$

$$\Delta T_e(A) = K_e \times w_1 \Rightarrow \Delta T_e(A) = 1,0 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,73 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta T_e(A) = 0,73 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Sistema 2:

Substância D nas mesmas condições (1,00 mol dissolvido em 1,0 kg do mesmo solvente).

1,00 mol dissolvido em 1,0 kg do mesmo solvente $\Rightarrow W = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$\Delta T_e(D) = K_e \times W \Rightarrow \Delta T_e(D) = 1,0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1,00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$\Delta T_e(D) = 1,00 \text{ }^\circ\text{C}$

$\Delta T = \Delta T_e(A) - \Delta T_e(D)$

$\Delta T = 1,73 \text{ }^\circ\text{C} - 1,00 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow \Delta T = 0,73 \text{ }^\circ\text{C}$

Questão 59. Considere as afirmações relacionadas a células eletroquímicas.

I. O potencial padrão de uma célula eletroquímica é diretamente proporcional à variação de energia livre de Gibbs padrão da reação envolvida e inversamente proporcional à sua constante de equilíbrio.

II. Dado que os valores de potencial padrão do eletrodo de cobre e do calomelano saturado em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio são, respectivamente, 0,34 V e 0,24 V, o potencial do eletrodo de cobre em relação ao eletrodo de calomelano saturado será 0,10 V.

III. Os potenciais padrão de eletrodo não são valores absolutos de semicélulas, mas sim diferenças de potencial entre semicélulas.

IV. O catodo de uma célula galvânica torna-se o anodo quando essa célula passa a operar como célula eletrolítica, embora a redução sempre ocorra no catodo da célula e a oxidação sempre ocorra no anodo.

Assinale a opção que contém as afirmações CORRETAS.

A () apenas I e II.

C () apenas I e III.

E () apenas III e IV.

B () apenas I, II e IV

D () apenas II, III e IV.

Resolução: alternativa D

I. Incorreta. Relação entre a energia livre de Gibbs de uma reação e o potencial da célula

eletroquímica: $\Delta G = - \underbrace{n \times F}_{cte} \times E_{célula}^o$.

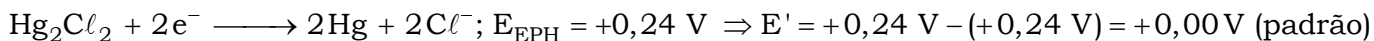
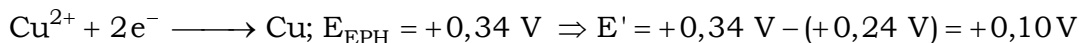
$|\Delta G| = \left| - \underbrace{n \times F}_{cte} \times E_{célula}^o \right| \Rightarrow |\Delta G|$ é diretamente proporcional a $|E_{célula}^o|$.

Relação entre a constante de equilíbrio e o potencial padrão da célula eletroquímica:

$\ln K = \frac{n \times F \times E_{célula}^o}{R \times T} \Rightarrow E_{célula}^o = \frac{\ln K \times R \times T}{n \times F}$

$E_{célula}^o$ é diretamente proporcional a $\ln K$.

II. Correta. Dado que os valores de potencial padrão do eletrodo de cobre e do calomelano saturado em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio são, respectivamente, 0,34 V e 0,24 V, o potencial do eletrodo de cobre em relação ao eletrodo de calomelano saturado será 0,10 V.



$$\Delta E = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$$

$$\Delta E = +0,10 \text{ V} - 0,00 \text{ V} = +0,10 \text{ V}$$

III. Correta. Os potenciais padrão de eletrodo não são valores absolutos de semicélulas, mas sim diferenças de potencial entre semicélulas a partir da escolha de um padrão.

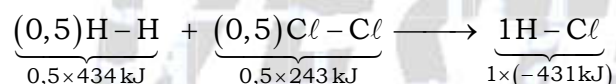
IV. Correta. O catodo de uma célula galvânica torna-se o anodo quando essa célula passa a operar como célula eletrolítica, ou seja, quando o processo passa a não ser espontâneo devido à existência de um gerador. A redução sempre ocorre no catodo de uma célula e a oxidação sempre ocorre no anodo, independentemente do processo ser analisado em uma pilha ou em uma eletrólise.

Questão 60. As energias de ligação do H_2 , do Cl_2 e do HCl nas condições padrão e a 25°C , em kJ mol^{-1} , são 434, 243 e 431, respectivamente. Com base nessas informações, assinale a alternativa que apresenta a entalpia padrão de formação do HCl , em kJ mol^{-1} .

A () -185. B () -92,5. C () 92,5. D () 185. E () 769,5.

Resolução: alternativa B

Formação de um mol de HCl :



$$\Delta H = [\text{H}_{\text{quebra}}] + [\text{H}_{\text{formação}}]$$

$$\Delta H = [+0,5 \times 434 \text{ kJ} + 0,5 \times 243 \text{ kJ}] + [1 \times (-431 \text{ kJ})] = -92,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{formação}} = -92,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Segunda fase

QUÍMICA

As questões numéricas devem ser desenvolvidas sequencialmente até o final.

Constantes

Constante de Avogadro (N_A) = $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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

Carga elementar = $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante dos gases (R) = $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Planck (h) = $6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Velocidade da luz no vácuo = $3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Número de Euler (e) = 2,72

Definições

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

Energia: 1 J = 1 N m = $1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 6,24 \times 10^{18} \text{ eV}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0 °C e 1 atm, equivalente a um volume de um gás ideal de 22,4 L.

Condições ambientes: 25 °C e 1 atm

Condições padrão: 1 bar; concentrações 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. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. u.m.a = unidade de massa atômica.

[X] = concentração da espécie química X em mol L⁻¹.

$\ln X = 2,3 \log X$

$\log 2 = 0,30$

EPH = eletrodo padrão de hidrogênio

MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)
H	1	1,01	K	19	39,10
B	5	6,94	Zn	30	65,38
C	6	10,81	Se	34	78,96
N	7	14,01	Nb	41	92,91
O	8	16,00	Ag	47	107,87
Na	11	22,99	Te	52	127,60
S	16	32,06	Po	84	209,00
Cl	17	35,45			

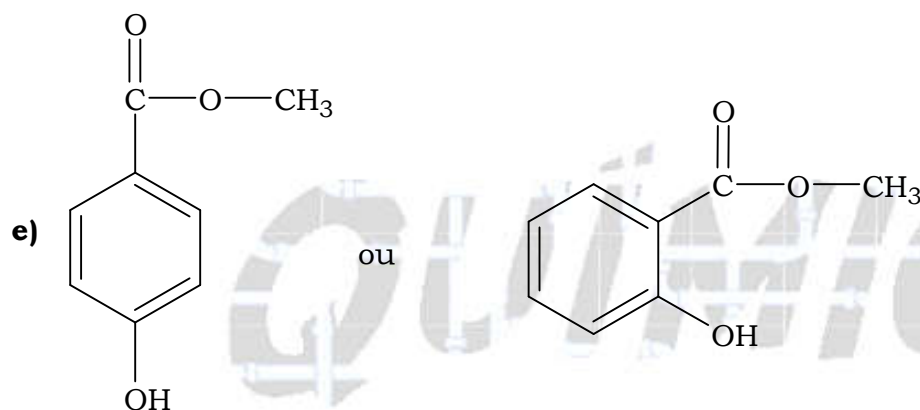
Questão 1. Para cada par de substâncias abaixo, indique qual apresenta maior ponto de fusão e justifique sua indicação.

a) Benzeno ou Naftaleno

b) Ácido etanoico ou Propanona

c) H₂O ou D₂O

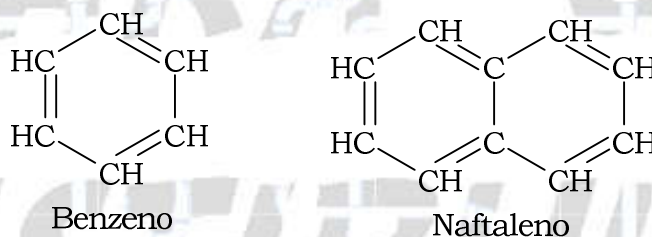
d) CSe₂ ou CS₂



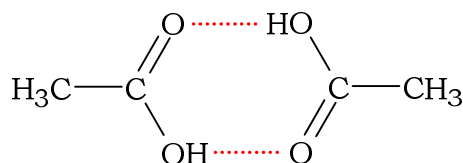
Resolução:

a) Ambos compostos são apolares e fazem interações do tipo dipolo-induzido.

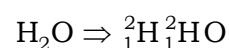
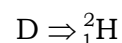
O Naftaleno apresenta maior ponto de fusão, pois possui maior área de contato ou massa.



b) O ácido etanoico apresenta maior ponto de fusão, pois faz ligações de hidrogênio devido à presença do grupo OH.

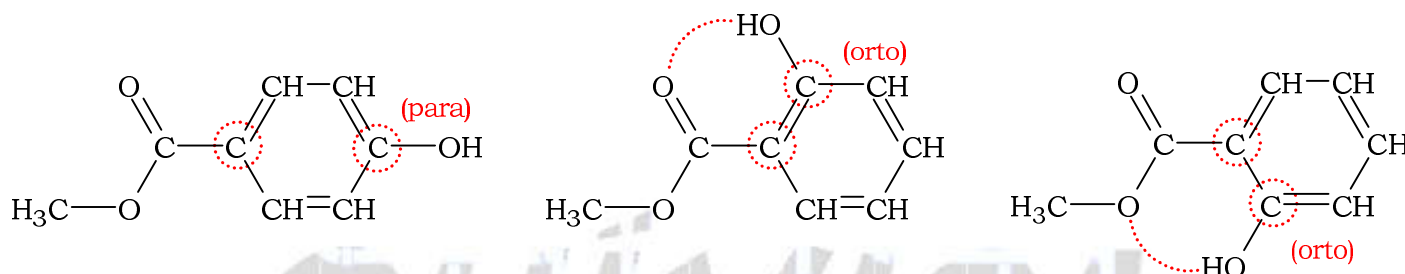


c) A água pesada (D₂O) apresenta maior ponto de fusão, pois sua massa é maior devido à presença do deutério ou hidrogênio-2 que possui um nêutron a mais do que o hidrogênio-1 (prótio).



d) O CSe_2 apresenta maior ponto de fusão, pois o raio do Selênio (Se; quarto período) é maior do que o raio do enxofre (S; terceiro período) na série analisada. Ou seja, o CSe_2 apresenta maior superfície de contato, logo interações intermoleculares mais intensas.

e) A primeira molécula representada (posições para) apresenta o maior ponto de ebulição, pois não forma ligações de hidrogênio intramoleculares e apresenta maior capacidade de empacotamento.



Questão 2. Considere as seguintes substâncias:

I. 2-metil-1-butanol

II. 3-metil-2-butanol

Escreva as equações químicas que descrevem as reações abaixo, apresentando a fórmula estrutural dos compostos orgânicos envolvidos, ou seja, reagentes, eventuais produtos intermediários e produtos finais.

a) I com excesso de agente oxidante.

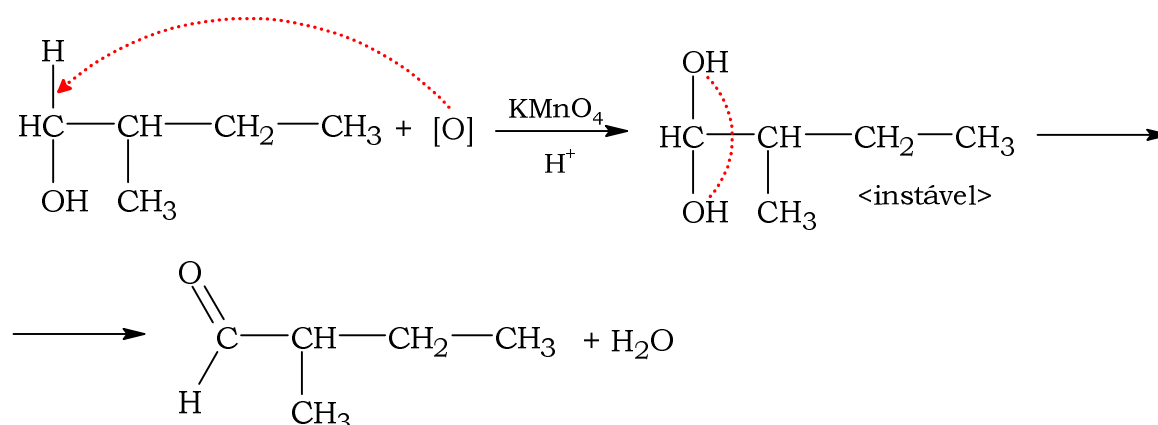
b) II com excesso de agente oxidante.

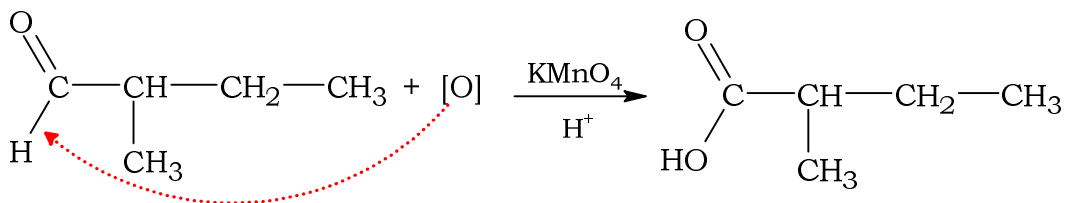
c) II com o produto final da reação do item a), em meio ácido.

d) Produto orgânico final do item b) com $\text{NaBH}_4(\text{aq})$, seguido de tratamento com ácido diluído.

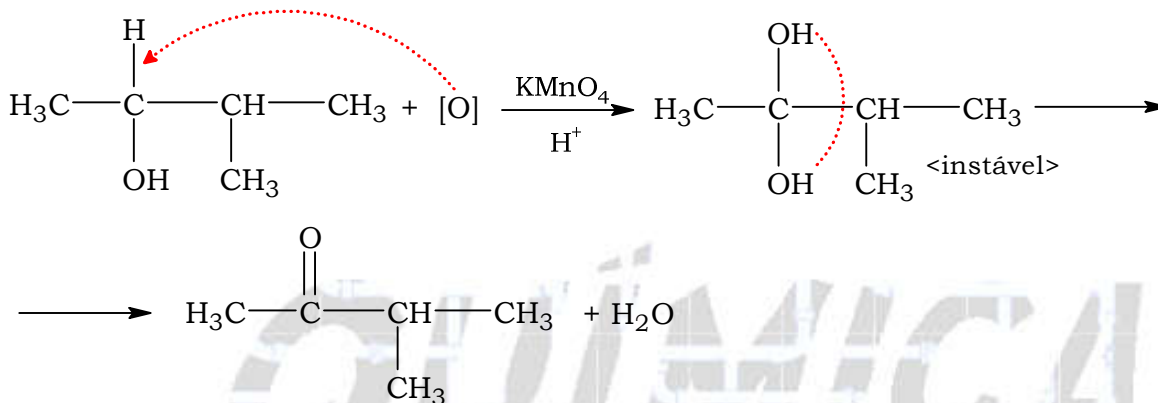
Resolução:

a) 2-metil-1-butanol com excesso de KMnO_4 (agente oxidante):

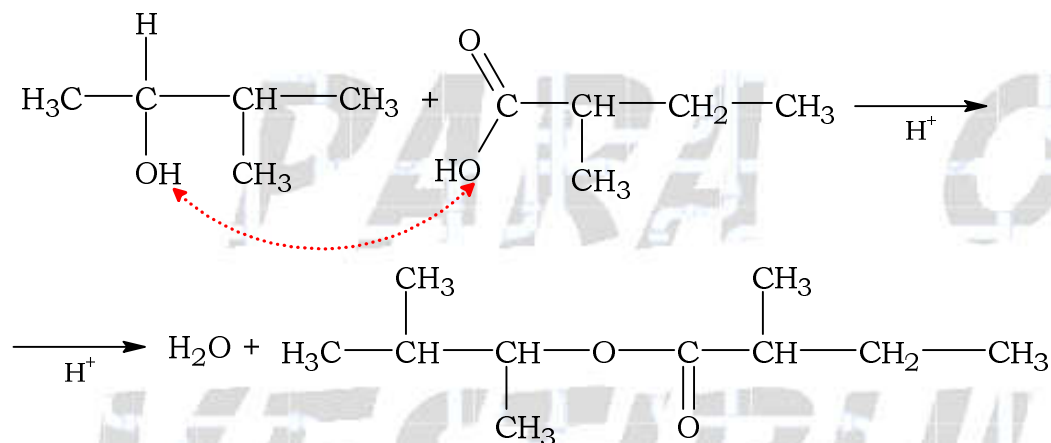




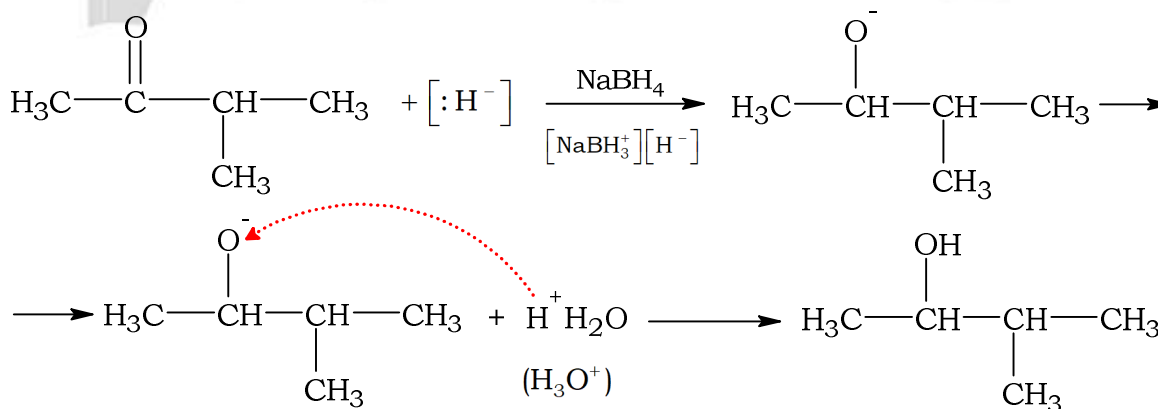
b) 3-metil-2-butanol com excesso de KMnO_4 (agente oxidante):



c) 3-metil-2-butanol com o produto final da reação do item a), em meio ácido (esterificação):



d) Produto orgânico final do item b) com $\text{NaBH}_4(\text{aq})$, seguido de tratamento com ácido diluído.



Questão 3. São descritos dois experimentos (Exp. 1 e Exp. 2) a respeito de uma solução aquosa de uma substância **A**, de massa molar igual a 50 g mol^{-1} , que não se dissocia e não se volatiliza. Os experimentos foram realizados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Exp. 1 – Em um béquer, foram dissolvidos 100 g da substância **A** em 360 mL de água pura.

A seguir, colocou-se o béquer em um recipiente que foi fechado.

Exp. 2 – Em um béquer denominado I, preparou-se a mesma solução descrita no Exp.1, e em outro béquer denominado II, adicionou-se 360 mL de água pura. Em seguida, os béqueres I e II foram colocados em um recipiente que foi fechado.

Considere que a solução aquosa de **A** se comporte idealmente, a massa específica da água seja 1 g cm^{-3} e a pressão de vapor da água seja 23,8 Torr a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A partir das informações acima:

- determine os valores numéricos das frações molares da substância A e da água na solução do Exp. 1;
- determine o valor numérico da fração molar da água na fase de vapor no Exp.1;
- determine o valor numérico da pressão de vapor da água, em Torr, no Exp. 1;
- desconsiderando o efeito causado pelo volume do recipiente no Exp. 2, descreva sucintamente e de forma qualitativa o que acontecerá com o volume do líquido no béquer I após o equilíbrio ter sido atingido.

Resolução:

a) Determinação os valores numéricos das frações molares da substância A (X_A) e da água ($X_{\text{água}}$) na solução do Exp. 1:

$$\left. \begin{array}{l} m_A = 100 \text{ g} \\ M_A = 50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \right\} n_A = \frac{m_A}{M_A} \Rightarrow n_A = \frac{100 \text{ g}}{50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2 \text{ mol}$$

$$V_{\text{água}} = 360 \text{ mL}; d_{\text{água}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \Rightarrow m_{\text{água}} = 360 \text{ g}$$

$$M_{\text{água}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{água}} = \frac{m_{\text{água}}}{M_{\text{água}}} \Rightarrow n_{\text{água}} = \frac{360 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 20 \text{ mol}$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_{\text{água}}} \Rightarrow X_A = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ mol} + 20 \text{ mol}} = \frac{2}{22} \Rightarrow X_A = \frac{1}{11}$$

$$X_A + X_{\text{água}} = 1 \Rightarrow X_{\text{água}} = 1 - X_A$$

$$X_{\text{água}} = 1 - \frac{1}{11} \Rightarrow X_{\text{água}} = \frac{10}{11}$$

b) Determinação do valor numérico da fração molar da água na fase de vapor no Exp.1:

De acordo com o texto do enunciado, a substância A não se volatiliza, então:

$$X_{(v)Água} + \underbrace{X_{(v)A}}_0 = 1 \Rightarrow X_{(v)Água} = 1$$

c) Determinação do valor numérico da pressão de vapor da água, em Torr, no Exp. 1:

$$P_{(água\ pura)} = 23,8\ \text{Torr};\ X_{água} = \frac{10}{11}$$

$$X_{água} = \frac{P_{V(água)}}{P_{(água\ pura)}} \Rightarrow \frac{10}{11} = \frac{P_{V(água)}}{23,8\ \text{Torr}}$$

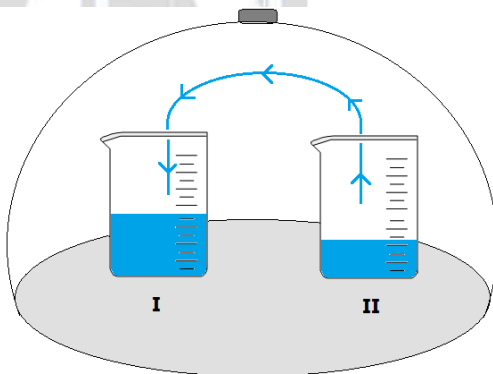
$$P_{V(água)} = \frac{10}{11} \times 23,8\ \text{Torr} = 21,636\ \text{Torr}$$

$$P_{V(água)} = 21,64\ \text{Torr}$$

d) Descrição do que acontecerá com o volume do líquido no béquer I após o equilíbrio ter sido atingido: o volume aumentará.

$$\left. \begin{array}{l} P_{V(\text{béquer I})} = 21,64\ \text{atm} \\ P_{V(\text{béquer II})} = 23,8\ \text{atm} \end{array} \right\} 23,8\ \text{atm} > 21,64\ \text{atm}$$

Como a pressão de vapor no béquer II é maior do que no béquer I, a água migrará (“destilará”) de II para I e, conseqüentemente, o volume da solução em I aumentará.



Questão 4. Considere as semicélulas descritas e os respectivos potenciais do elemento galvânico em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Semicélula A: $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ em meio básico; $E^\circ = 0,342\ \text{V}$;

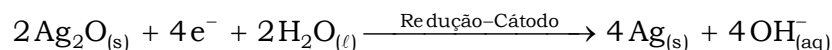
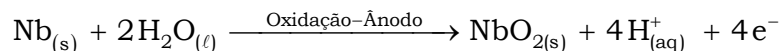
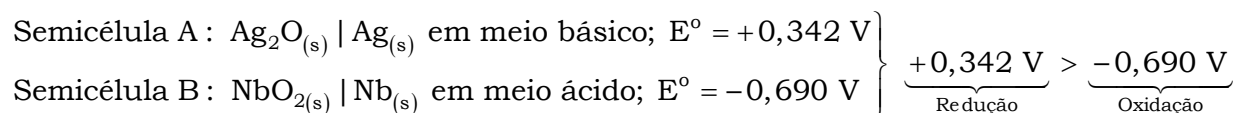
Semicélula B: $\text{NbO}_2(\text{s}) | \text{Nb}(\text{s})$ em meio ácido; $E^\circ = -0,690\ \text{V}$.

Com base nas informações fornecidas, apresente:

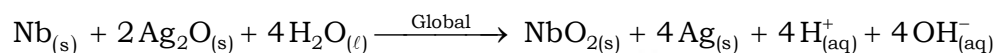
- As equações químicas balanceadas que representam as semirreações, especificando o catodo e o anodo.
- A equação química que representa a reação global.
- O valor numérico da força eletromotriz.

Resolução:

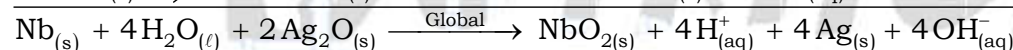
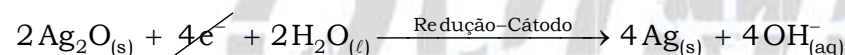
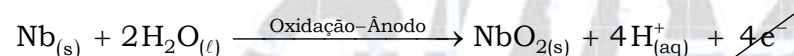
a) Equações químicas balanceadas que representam as semirreações, especificando o catodo e o anodo:



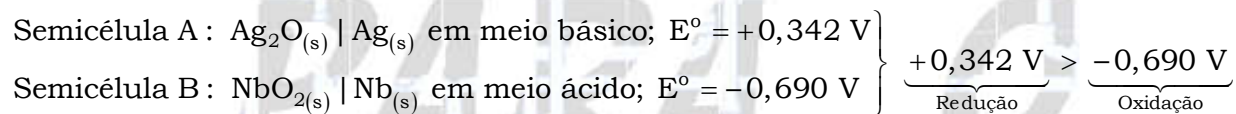
b) Equação química que representa a reação global:



Observe:



c) Valor numérico da força eletromotriz (f.e.m): +1,032 V .



$$\Delta E (\text{f.e.m}) = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$$

$$\Delta E (\text{f.e.m}) = +0,342 \text{ V} - (-0,690 \text{ V})$$

$$\Delta E (\text{f.e.m}) = +1,032 \text{ V}$$

Questão 5. Os dados da tabela abaixo foram obtidos em um estudo de determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação hipotética e irreversível do tipo $A + B \rightarrow C + D$.

Experimento	[A] (mol L ⁻¹)	[B] (mol L ⁻¹)	T (K)	v (mol L ⁻¹ min ⁻¹)
1	0,50	0,50	400	1,25 · 10 ⁻²
2	0,50	0,25	400	6,25 · 10 ⁻³
3	1,00	0,25	400	2,50 · 10 ⁻²
4	0,50	0,50	500	1,25 · 10 ⁻¹

Não havendo mudança no mecanismo da reação no intervalo de temperatura considerado, determine os seguintes valores numéricos:

- a) Ordem da reação em relação ao reagente A.
 b) Ordem da reação em relação ao reagente B.
 c) Ordem global da reação.
 d) Constante de velocidade da reação a 400 K, com sua respectiva unidade de medida.
 e) Constante de velocidade da reação a 500 K, com sua respectiva unidade de medida.
 f) Energia de ativação da reação, em kcal mol⁻¹.

Resolução:

- a) Ordem da reação em relação ao reagente A: dois (2) ou segunda ordem.

$$v = k[A]^a \times [B]^b$$

$$\frac{\text{Exp. 3}}{\text{Exp. 2}} = \frac{2,50 \times 10^{-2}}{6,25 \times 10^{-3}} = \frac{k \times (1,00)^a \times (0,25)^b}{k \times (0,50)^a \times (0,25)^b}$$

$$4 = 2^a \Rightarrow 2^2 = 2^a \Rightarrow a = 2 \text{ (ordem 2 ou segunda ordem)}$$

- b) Ordem da reação em relação ao reagente B: um (1) ou primeira ordem.

$$v = k[A]^a \times [B]^b$$

$$\frac{\text{Exp. 1}}{\text{Exp. 2}} = \frac{1,25 \times 10^{-2}}{6,25 \times 10^{-3}} = \frac{k \times (0,50)^a \times (0,50)^b}{k \times (0,50)^a \times (0,25)^b}$$

$$2 = 2^b \Rightarrow b = 1 \text{ (ordem 1 ou primeira ordem)}$$

- c) Ordem global da reação: três (3).

$$v = k[A]^a \times [B]^b \Rightarrow v = k[A]^2 \times [B]^1$$

$$\text{Ordem global} = a + b = 2 + 1 \Rightarrow \text{Ordem global} = 3$$

- d) Constante de velocidade da reação a 400 K, com sua respectiva unidade de medida:

$$0,1 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Exp. 1: } v_1 = k_1 \times [A]^2 \times [B]^1$$

$$1,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = k_1 \times (0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \times (0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^1$$

$$k_1 = \frac{1,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{(0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \times (0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^1} \Rightarrow k_1 = 0,1 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

- e) Constante de velocidade da reação a 500 K, com sua respectiva unidade de medida:

$$1 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Exp. 4: } v_4 = k_4 \times [A]^2 \times [B]^1$$

$$1,25 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = k_4 \times (0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \times (0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^1$$

$$k_4 = \frac{1,25 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{(0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \times (0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^1} \Rightarrow k_4 = 1 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

f) Energia de ativação da reação, em kcal mol⁻¹ : 9,108 kcal.

Observe a relação entre as constantes de velocidade (k) em temperaturas diferentes:

$$2,3 \log \left(\frac{k_4}{k_1} \right) = \frac{E_{at}}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_4} \right) \quad (\text{Arrhenius})$$

$$R = 1,98 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_4 = 1 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}; \quad k_1 = 0,1 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$T_4 = 500 \text{ K}; \quad T_1 = 400 \text{ K}$$

$$2,3 \log \left(\frac{k_4}{k_1} \right) = \frac{E_{at}}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_4} \right)$$

$$E_{at} = \frac{2,3 \log \left(\frac{k_4}{k_1} \right) \times R}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_4} \right)} \Rightarrow E_{at} = \frac{2,3 \log \left(\frac{1}{10^{-1}} \right) \times 1,98 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{\left(\frac{1}{400 \text{ K}} - \frac{1}{500 \text{ K}} \right)}$$

$$E_{at} = \frac{2,3 \log 10 \times 1,98 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{\left(\frac{500}{200000} - \frac{400}{200000} \right) \text{K}^{-1}} = 9108 \text{ cal} = 9,108 \times 10^3 \text{ cal}$$

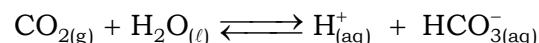
$$E_{at} = 9,108 \text{ kcal}$$

Questão 6. Considere que a água destilada esteja em equilíbrio com a atmosfera, em dois ambientes distintos (I e II), nos quais a pressão parcial de CO₂ foi medida em p_{CO₂,I} = 300 × 10⁻⁶ atm e p_{CO₂,II} = 600 × 10⁻⁶ atm. Com base nessas informações e considerando apenas a primeira dissociação do ácido carbônico,

- escreva a equação química que representa o equilíbrio entre a água e o CO₂;
- escreva uma expressão matemática para o pH da amostra de água em função da pressão parcial de CO₂;
- determine o valor numérico da diferença de pH (pH_{II} - pH_I) entre as duas amostras de água.

Resolução:

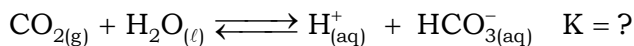
a) Equação química que representa o equilíbrio entre a água e o CO₂:



b) Possível expressão matemática para o pH da amostra de água em função da pressão parcial de

$$\text{CO}_2: \text{pH} = -\frac{\log K + \log p_{\text{CO}_2}}{2}.$$

Observe uma das possibilidades:



$$p_{\text{CO}_2} \quad \text{---} \quad \mathfrak{M} \quad \mathfrak{M}$$

$$K = \frac{[\text{H}_{(aq)}^+] \times [\text{HCO}_{3(aq)}^-]}{p_{\text{CO}_2}} \Rightarrow K = \frac{\mathfrak{M}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$\mathfrak{M} = [\text{H}_{(aq)}^+]$$

$$K = \frac{[\text{H}_{(aq)}^+]^2}{p_{\text{CO}_2}} \Rightarrow [\text{H}_{(aq)}^+]^2 = K \times p_{\text{CO}_2}$$

$$-\log [\text{H}_{(aq)}^+]^2 = -\log (K \times p_{\text{CO}_2}) \Rightarrow 2 \underbrace{(-\log [\text{H}_{(aq)}^+])}_{\text{pH}} = -\log K - \log p_{\text{CO}_2}$$

$$2 \times \text{pH} = -\log K - \log p_{\text{CO}_2}$$

$$\text{pH} = -\frac{\log K + \log p_{\text{CO}_2}}{2}$$

c) Determinação do valor numérico da diferença de pH ($\text{pH}_{\text{II}} - \text{pH}_{\text{I}}$) entre as duas amostras de água:

$$p_{\text{CO}_{2,\text{I}}} = 300 \times 10^{-6} \text{ atm}; \quad p_{\text{CO}_{2,\text{II}}} = 600 \times 10^{-6} \text{ atm}; \quad \text{pH} = -\frac{\log K + \log p_{\text{CO}_2}}{2}$$

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{II}} - \text{pH}_{\text{I}}$$

$$\Delta \text{pH} = \left(-\frac{\log K + \log p_{\text{CO}_{2,\text{II}}}}{2} \right) - \left(-\frac{\log K + \log p_{\text{CO}_{2,\text{I}}}}{2} \right) \Rightarrow \Delta \text{pH} = \frac{\log p_{\text{CO}_{2,\text{II}}} - \log p_{\text{CO}_{2,\text{I}}}}{2}$$

$$\Delta \text{pH} = \frac{\log \left(\frac{p_{\text{CO}_{2,\text{II}}}}{p_{\text{CO}_{2,\text{I}}}} \right)}{2} \Rightarrow \Delta \text{pH} = \frac{\log \left(\frac{600 \times 10^{-6}}{300 \times 10^{-6}} \right)}{2}$$

$$\Delta \text{pH} = \frac{\log 2}{2}; \quad \log 2 = 0,30$$

$$\Delta \text{pH} = \frac{0,30}{2} \Rightarrow \Delta \text{pH} = 0,15$$

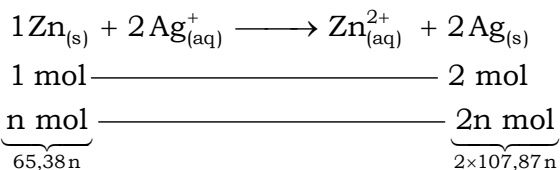
Questão 7. Uma solução foi preparada por meio da dissolução de 1,330 g de uma mistura de $\text{NaCl}(s)$ e $\text{KCl}(s)$ em água. A essa solução, foram adicionados 10 mL de uma solução $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em AgNO_3 para precipitar todo cloreto na amostra. Posteriormente, o sólido foi removido e uma placa de zinco foi adicionada à solução sobrenadante. Após um tempo suficiente para a reação completa, verificou-se uma variação de massa de 1,506 g na placa de zinco. Com base nessas informações, determine as quantidades, em mol, de:

- zinc consumido na placa;
- cloreto na solução inicial;
- $\text{NaCl}(s)$ e $\text{KCl}(s)$ na mistura inicial.

Resolução:

a) Quantidade de zinco consumido na placa (em mol): 0,01 mol.

$$Zn = 65,38; Ag = 107,87$$



$$\Delta m = 1,506 \text{ g (variação de massa)}$$

$$\Delta m = \underbrace{-m_{Zn(s)}}_{\text{(deixa a placa)}} + \underbrace{m_{Ag(s)}}_{\text{(deposita na placa)}}$$

$$\Delta m = m_{Ag(s)} - m_{Zn(s)}$$

$$1,506 \text{ g} = (2 \times 107,87n - 65,38n) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1,506 \text{ g} = 150,36n \Rightarrow n = \frac{1,506}{150,36} \text{ mol} \Rightarrow n = 0,01 \text{ mol}$$

b) Quantidade de cloreto na solução inicial: 0,02 mol.

$$[AgNO_3] = 4,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}; V = 10 \text{ mL} = 0,01 \text{ L}$$

$$[AgNO_3] = [Ag^+] = \frac{n_{Ag^+}}{V} \Rightarrow n_{Ag^+} = [Ag^+] \times V$$

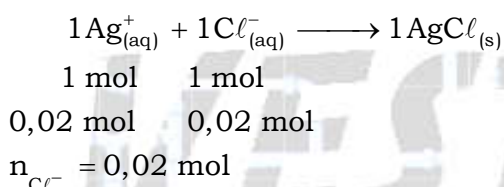
$$n_{Ag^+} = 4,0 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 0,01 \text{ L} \Rightarrow n_{Ag^+} = 0,04 \text{ mol}$$

$$n_{Ag^+ \text{ (consumido)}} = 2 \times n_{Zn \text{ (fornecido)}}$$

$$n_{Ag^+ \text{ (consumido)}} = 2 \times 0,01 \text{ mol} = 0,02 \text{ mol}$$

$$\Delta(Ag^+) = n_{Ag^+} - n_{Ag^+ \text{ (consumido)}}$$

$$\Delta(Ag^+) = 0,04 \text{ mol} - 0,02 \text{ mol} = 0,02 \text{ mol}$$



c) Quantidade de NaCl(s) e KCl(s) na mistura inicial: 0,01 mol e 0,01 mol, respectivamente.

$$M_{NaCl} = 58,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M_{KCl} = 74,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{(NaCl)} = n_{(NaCl)} \times M_{(NaCl)}$$

$$m_{(NaCl)} = 58,44 n_{(NaCl)}$$

$$m_{(KCl)} = n_{(KCl)} \times M_{(KCl)}$$

$$m_{(KCl)} = 74,55 n_{(KCl)}$$

$$m_{(NaCl)} + m_{(KCl)} = 1,330$$

$$58,44 n_{(NaCl)} + 74,55 n_{(KCl)} = 1,330 \text{ (I)}$$

$$n_{Cl^{-} \text{ (total)}} = \underbrace{n_{(NaCl)}}_{n_{Cl^{-}}} + \underbrace{n_{(KCl)}}_{n_{Cl^{-}}}$$

$$n_{(NaCl)} + n_{(KCl)} = 0,01 \text{ mol} + 0,01 \text{ mol} \Rightarrow n_{(NaCl)} + n_{(KCl)} = 0,02 \text{ (II)}$$

De (I) e (II):

$$\begin{cases} 58,44 n_{(\text{NaCl})} + 74,55 n_{(\text{KCl})} = 1,330 \\ n_{(\text{NaCl})} + n_{(\text{KCl})} = 0,02 \end{cases}$$

$$n_{(\text{NaCl})} = 0,02 - n_{(\text{KCl})}$$

$$58,44(0,02 - n_{(\text{KCl})}) + 74,55 n_{(\text{KCl})} = 1,330$$

$$16,11 n_{(\text{KCl})} = 0,1612 \Rightarrow n_{(\text{KCl})} = \frac{0,1612}{16,11}$$

$$n_{(\text{KCl})} = 0,01 \text{ mol}$$

$$n_{(\text{NaCl})} + n_{(\text{KCl})} = 0,02 \Rightarrow n_{(\text{NaCl})} + 0,01 = 0,02$$

$$n_{(\text{NaCl})} = 0,01 \text{ mol}$$

Questão 8. As resinas epoxídicas contêm pelo menos dois grupos epóxidos terminais por molécula e reagem com um agente de cura para a formação de um polímero por meio de uma reação de cura (ou reticulação). Uma forma comum de se obter resina epoxídica envolve a reação entre epícloridrina (1-cloro-2,3-epoxipropano) e bisfenol-A (4,4' dihidroxi-2,2-difenilpropano).

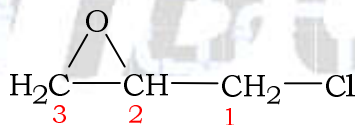
a) Apresente a fórmula estrutural da epícloridrina e do bisfenol-A.

b) Escreva a equação química balanceada entre as substâncias do item a) para a formação de uma resina epoxídica.

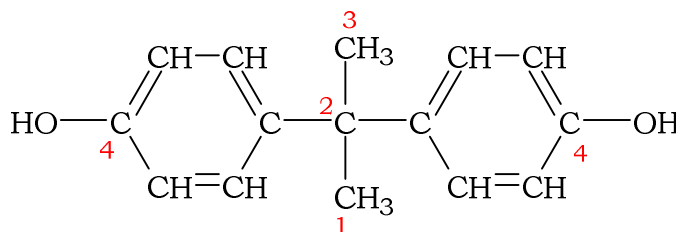
c) Escreva a equação química entre um anel epóxido e o agente de cura 4,4' Diaminodifenilmetano (DDM).

Resolução:

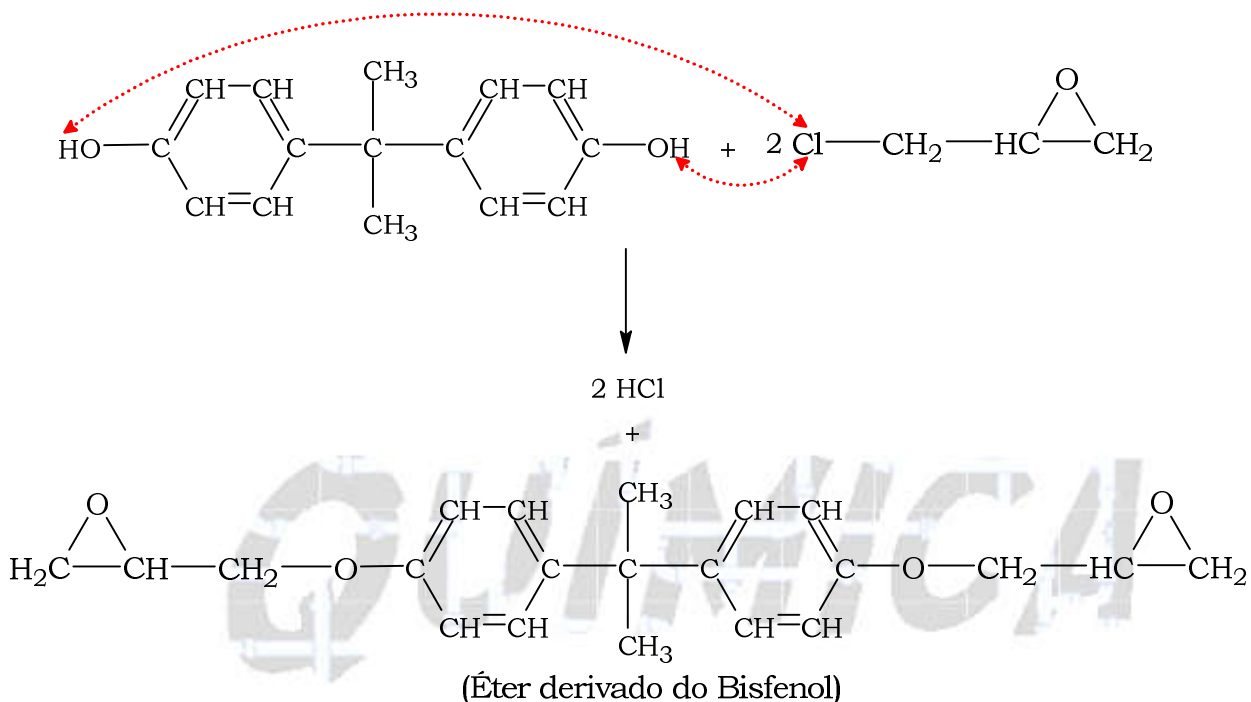
a) Fórmula estrutural da epícloridrina (1-cloro-2,3-epoxipropano):



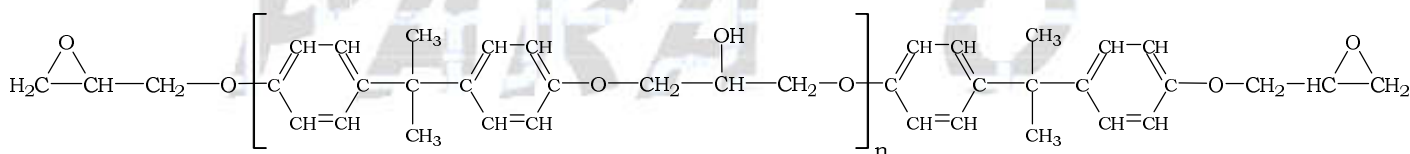
Fórmula estrutural e do bisfenol-A (4,4' dihidroxi-2,2-difenilpropano):



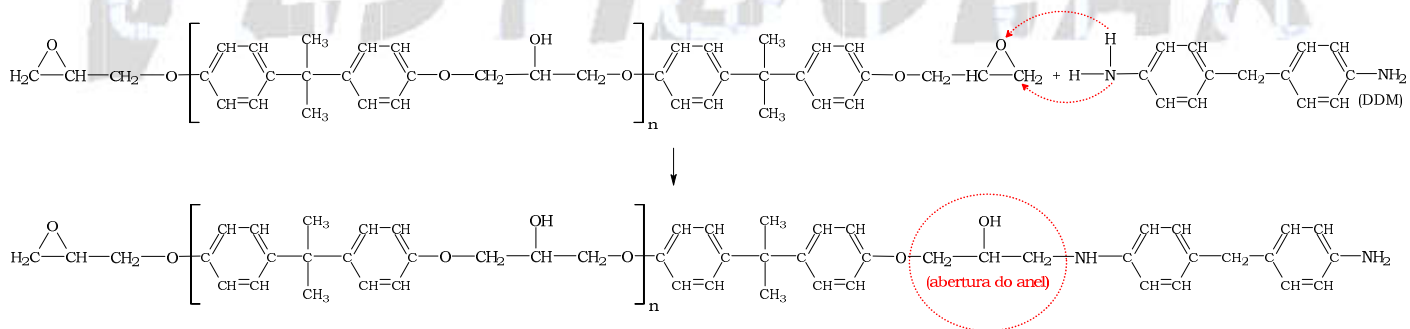
b) Equação química balanceada entre as substâncias do item a) para a formação de uma resina epoxídica:



Da polimerização a partir da utilização de catalisador, vem:



c) Equação química entre um anel epóxido da resina e o agente de cura 4,4´Diaminodifenilmetano (DDM):



Questão 9. Seja a reação $A \xrightarrow{k_1} B$, que apresenta lei de velocidade de primeira ordem (em relação a A) e constante de velocidade k_1 igual a $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 300 K. A reação reversa, $B \xrightarrow{k_2} A$, também é de primeira ordem (em relação a B) e, a 300 K, tem uma constante de velocidade k_2 igual a um milésimo de k_1 . A constante de velocidade total em direção ao equilíbrio é dada pela soma das constantes de velocidade direta e reversa, e para cada aumento de 10 K na temperatura, os valores de k_1 são duplicados e os de k_2 são quadruplicados.

Deseja-se realizar essa reação buscando a máxima constante de velocidade total possível, mas utilizando um reator limitado a uma temperatura de trabalho de até 500 K, e mantendo um

rendimento mínimo de 24,41%, representado por $\frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} \geq \frac{1}{4,096}$. Com base nessas restrições,

determine:

- qual das propriedades constitui o limitante para a operação do reator, a temperatura ou o rendimento;
- o valor numérico da temperatura de operação;
- o valor numérico do rendimento de operação;
- se a constante de velocidade total na condição de operação supera o valor de 10 s^{-1} .

Resolução:

a) Propriedade que constitui o limitante para a operação do reator: rendimento.

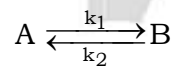
$$k_1 = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}; T_1 = 300 \text{ K}$$

$$k_2 = \frac{1}{1000} \times 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}; T_2 = 300 \text{ K}$$

$$T = 300 + 10x \quad (\text{I})$$

$$k_1 = 5 \times 10^{-4} \times 2^x \quad (\text{dobra})$$

$$k_2 = 5 \times 10^{-7} \times 4^x \quad (\text{quadruplica})$$



$$\left. \begin{array}{l} v_1 = k_1 [A]_{\text{eq}} \\ v_2 = k_2 [B]_{\text{eq}} \end{array} \right\} v_1 = v_2 \Rightarrow k_1 [A]_{\text{eq}} = k_2 [B]_{\text{eq}}$$

$$\frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} \geq \frac{1}{4,096} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} \geq \frac{1}{4,096}$$

$$\frac{5 \times 10^{-4} \times 2^x}{5 \times 10^{-7} \times 4^x} \geq \frac{1}{4,096} \Rightarrow 2^x = 4096$$

$$4096 = 2^{12}$$

$$2^x = 2^{12} \Rightarrow x = 12$$

Substituindo em (I), vem:

$$T = 300 + 10 \times 12 = 420 \text{ K}$$

420 K < 500 K, logo a temperatura não é o limitante para a operação do reator.

Conclui-se que o limitante é o rendimento de 24,41 %.

b) Valor numérico da temperatura de operação: 420 K.

c) Valor numérico do rendimento de operação: o mesmo do enunciado, ou seja, 24,41 % (rendimento mínimo).

d) A constante de velocidade total na condição de operação supera o valor de 10 s^{-1} .

$$k_1 = 5 \times 10^{-4} \times 2^{12}; \quad k_2 = 5 \times 10^{-7} \times 4^{12}$$

$$k_{\text{total}} = k_1 + k_2$$

$$k_{\text{total}} = 5 \times 10^{-4} \times 2^{12} + 5 \times 10^{-7} \times 4^{12}$$

$$k_{\text{total}} = 5 \times 10^{-4} \times 4096 + 5 \times 10^{-7} \times 4096 \times 4096$$

$$k_{\text{total}} = 2,048 + 8,388608 = 10,436608$$

$$k_{\text{total}} = 10,44 \text{ s}^{-1} > 10 \text{ s}^{-1}$$

Questão 10. Sejam as substâncias simples na forma alotrópica mais estável nas condições padrão dos elementos de números atômicos Z, (Z-2) e (Z-3). Considere que 96,0 g da substância simples gasosa de um calcogênio de número atômico Z reage estequiometricamente com

I. a substância simples sólida do elemento de número atômico (Z-2), formando aproximadamente 132,0 g de um gás;

II. a substância simples sólida do elemento de número atômico (Z-3), formando aproximadamente 139,2 g de um sólido.

Responda as questões abaixo, utilizando as informações fornecidas.

a) Identifique os elementos químicos de números atômicos Z, (Z-2) e (Z-3).

b) Apresente a equação química balanceada que representa a reação entre as substâncias simples dos elementos de números atômicos Z e (Z-2).

c) Apresente a equação química balanceada que representa a reação entre as substâncias simples dos elementos de números atômicos Z e (Z-3).

Resolução:

a) Identificação dos elementos químicos de números atômicos Z, (Z-2) e (Z-3): Oxigênio, Carbono e Boro, respectivamente.

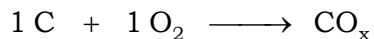
O único calcogênio gasoso, nas condições padrão, é o oxigênio (O). Logo, Z = 8.

$$Z' = Z - 2 \Rightarrow Z' = 8 - 2 = 6 \Rightarrow \text{Carbono (C)}$$

$$Z'' = Z - 3 \Rightarrow Z'' = 8 - 3 = 5 \Rightarrow \text{Boro (B)}$$

b) Equação química balanceada que representa a reação entre as substâncias simples dos elementos de números atômicos Z (O) e (Z-2) (C): $C + O_2 \longrightarrow CO_2$.

$$"(Z-2)" + "Z" \longrightarrow ?$$

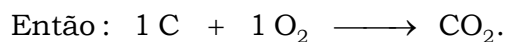


$$12 \text{ g} \text{---} 32 \text{ g} \text{---} (12+16x) \text{ g}$$

$$96 \text{ g} \text{---} 132 \text{ g}$$

$$(12+16x) = \frac{32 \times 132}{96}$$

$$12+16x = 44 \Rightarrow x = 2$$



c) Equação química balanceada que representa a reação entre as substâncias simples dos elementos de números atômicos Z (O) e (Z-3) (B): $4B + 3O_2 \longrightarrow 2B_2O_3$.

$$139,2 \text{ g} - 96 \text{ g} = 43,2 \text{ g (Lavoisier)}$$



$$10,81 \text{ g} \text{---} 32m \text{ g} \text{---} (10,81n + 32m)$$

$$\underbrace{43,2 \text{ g}} \text{---} \underbrace{96 \text{ g}} \text{---} 139,2 \text{ g}$$

$$\underbrace{4 \times 10,81}_{(n=4 \text{ mol})} \quad \underbrace{3 \times 32}_{(m=3 \text{ mol})}$$

Então:

