

# **QUÍMICA**

#### **CONSTANTES**

Constante de Avogadro =  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Constante de Faraday (F) =  $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ Volume molar de gás ideal= 22.4 L (CNTP)Carga elementar =  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 

Constante dos gases (R) =  $8.21 \times 10^{-2}$  atm L K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> =  $8.31 \text{ J K}^{-1}$  mol<sup>-1</sup> =  $62.4 \text{ mmHg L K}^{-1}$  mol<sup>-1</sup> =  $1.98 \text{ cal mol}^{-1}$  K<sup>-1</sup>

# **DEFINIÇÕES**

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

Condições ambientes: 25°C e 1 atm.

**Condições-padrão:** 25°C, 1 atm, concentração das soluções: 1 mol L<sup>-1</sup> (rigorosamente: atividade unitária das espécies), sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão.

(s) ou (c) = sólido cristalino; (l) =  $(\ell)$  = líquido; (g) = gás; (aq) = aquoso; (graf) = grafite; (CM) = circuito metálico; (conc) = concentrado; (ua) = unidades arbitrárias; [A] = concentração de espécie química A em mol  $L^{-1}$ .

#### MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar
		(g mol <sup>-1</sup> )			(g mol <sup>-1</sup> )
Н	1	1,01	Cr	24	52,00
C	6	12,01	Mn	25	54,94
N	7	14,01	Fe	26	55,85
O	8	16,00	Cu	29	63,55
F	9	19,00	Zn	30	65,37
Na	11	22,99	Br	35	79,91
Mg	12	24,31	Ag	47	107,87
Al	13	26,98	In	49	114,82
Si	14	28,09	Sb	51	121,75
P	15	30,97	I	53	126,90
S	16	32,06	Ba	56	137,34
Cl	17	35,45	Pt	78	195,09
Ar	18	39,95	Hg	80	200,59
K	19	39,10	Pb	82	207,21
Ca	20	40,08	Bi	83	208,98
Ti	22	47,88	Po	84	209,98

As questões de **01 a 20 NÃO devem ser resolvidas no caderno de soluções**. Para respondê-las, marque a opção escolhida para cada questão na **folha de leitura óptica** e na **reprodução da folha de leitura óptica** (que se encontra na última página do caderno de soluções).

- **1.** Qual das opções a seguir apresenta a equação química balanceada para a reação de formação de óxido de ferro (II) sólido nas condições-padrão?
  - A. ( )  $Fe(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow 3FeO(s)$ .
  - B. ( ) Fe(s) +  $1/2O_2(g) \rightarrow FeO(s)$ .
  - C. ( )  $Fe_2O_3(s) \rightarrow 2FeO(s) + 1/2O_2(g)$ .
  - D. ( )  $Fe(s) + CO(g) \rightarrow FeO(s) + C(graf)$ .
  - E. ( )  $Fe(s) + CO_2(g) \rightarrow FeO(s) + C(graf) + 1/2O_2(g)$ .

#### Alternativa: B

Reação de formação é aquela em que se parte de substâncias simples nas suas formas mais estáveis nas condições estabelecidas. No caso do ferro temos (Fe(s)) e no caso do oxigênio, (O<sub>2</sub>(g)). Portanto, Fe(s)+ $1/2O_2(g) \rightarrow$  FeO(s).



- **2.** Considere as reações representadas pelas seguintes equações químicas balanceadas:
  - I.  $C_{10}H_8(s) + 12O_2(g) \rightarrow 10CO_2(g) + 4H_2O(g)$ .
  - II.  $C_{10}H_8(s) + 9/2O_2(g) \rightarrow C_6H_4(COOH)_2(s) + 2CO_2(g) + H_2O(g)$ .
  - III.  $C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(g)$ .
  - $IV. \ C_2H_5OH(\ell) + O_2(g) \rightarrow 2C(s) + 3H_2O(g).$

Das reações representadas pelas equações acima, são consideradas reações de combustão

- A. ( ) apenas I e III.
- B. ( ) apenas I, II e III.
- C. ( ) apenas II e IV.
- D. ( ) apenas II, III e IV.
- E. ( ) todas.

#### Alternativa: Sem resposta

Considerando que reações de combustão são reações que liberam calor em quantidade e velocidade suficiente para sustentação de chama, não podemos classificar a reação de oxidação parcial do naftaleno (II) como reação de combustão.

Se o calor liberado na equação II não for removido do sistema, ocorrerá combustão completa e incompleta de parte do naftaleno com formação de C(s), CO(g),  $CO_2(g)$  e  $H_2O(g)$ .

As equações I e III são reações de combustão completa.

A equação IV é uma reação de combustão incompleta.

Ref.: Mc Murry, J.; Fay, R.C. Chemistry, New Jersey, Prentice-Hall, 1998.

- **3.** Qual das opções abaixo apresenta o material com maior concentração de carbono?
  - A. ( ) Negro de fumo.
  - B. ( ) Carvão.
  - C. ( ) Alcatrão.
  - D. ( ) Piche.
  - E. ( ) Óleo diesel.

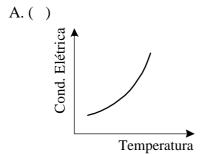
#### Alternativa: A

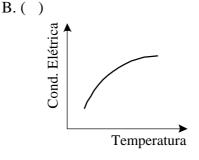
Alcatrão, carvão e piche contêm alta taxa de carbono. No entanto, apresentam também outros compostos como hidrocarbonetos, enxofre etc.

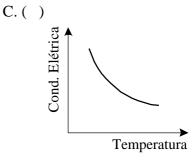
Óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos.

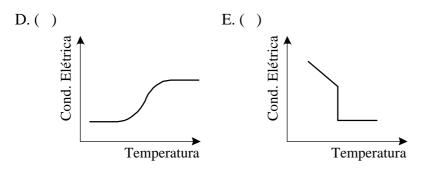
Portanto, **negro de fumo** (fuligem), proveniente de combustão incompleta, apresenta o maior teor de carbono.

**4.** Qual das opções a seguir apresenta o gráfico que mostra, esquematicamente, a variação da condutividade elétrica de um metal sólido com a temperatura?









#### Alternativa: C

A condutibilidade elétrica de um metal sólido diminui gradativamente com o aumento da temperatura (2ª Lei de Ohm).

**5.** Considere as reações representadas pelas seguintes equações químicas balanceadas:

a.  $C_2H_5OH(\ell) + O_2(g) \rightarrow 2C(s) + 3H_2O(g)$ ;

 $\Delta H_{\rm I}(T); \qquad \Delta E_{\rm I}(T),$ 

b.  $C_2H_5OH(\ell) + 2O_2(g) \rightarrow 2CO(g) + 3H_2O(\ell)$ ;

 $\Delta H_{II}(T); \qquad \Delta E_{II}(T),$ 

sendo  $\Delta H(T)$  e  $\Delta E(T)$ , respectivamente, a variação da entalpia e da energia interna do sistema na temperatura T. Assuma que as reações acima são realizadas sob pressão constante, na temperatura T, e que a temperatura dos reagentes é igual à dos produtos. Considere que, para as reações representadas pelas equações acima, sejam feitas as seguintes comparações:

I.  $|\Delta E_I| = |\Delta E_{II}|$ .

II.  $|\Delta H_{\rm I}| = |\Delta H_{\rm II}|$ .

III.  $|\Delta H_{II}| > |\Delta E_{II}|$ .

 $IV. \ |\Delta H_I| < |\Delta E_I|.$ 

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

A. ( ) apenas I.

B. ( ) apenas I e II.

C. ( ) apenas II.

D. ( ) apenas III.

E. ( ) apenas IV.

# Alternativa: E

Pela 1ª Lei da Termodinâmica:  $\Delta E=Q+w$ . Como p= constante,  $Q_p=\Delta H$  e, portanto, a relação entre  $\Delta E$  e  $\Delta H$  é:

 $\Delta E = \Delta H + w$  (em que w é o trabalho realizado)

Há maior liberação de calor na formação de  $CO_{(g)}$  do que  $C_{(s)}$ , bem como há maior liberação de calor na formação de  $H_2O_{(\ell)}$  do que  $H_2O_{(g)}$ .

Logo:  $|\Delta H_{II}| > |\Delta H_{I}|$ 

Na reação (b):

$$\Delta E_{II} = \Delta H_{II} + w$$

Como 
$$\Delta n(g) = 0 : \Delta V = 0 : w = 0 : |\Delta E_{II}| = |\Delta H_{II}|$$

Na reação (a):

$$\Delta E_I = \Delta H_I + w$$

Como 
$$\Delta n(g) = 2 : \Delta V > 0 : w < 0 : |\Delta E_T| > |\Delta H_T|$$

I. Incorreto. Como não podemos afirmar que w em (a) é igual a  $\Delta H_{II} - \Delta H_{I}$ , também não podemos afirmar que  $|\Delta E_{I}| = |\Delta E_{II}|$ .

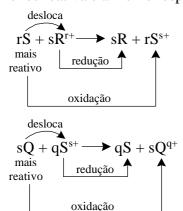
- II. Incorreto, pois  $|\Delta H_{II}| > |\Delta H_{I}|$ .
- III. Incorreto, pois  $|\Delta E_{II}| = |\Delta H_{II}|$ .
- IV. Correto.
- **6.** Considere os metais P, Q, R e S e quatro soluções aquosas contendo, cada uma, um dos íons P<sup>p+</sup>, Q<sup>q+</sup>, R<sup>r+</sup>, S<sup>s+</sup> (sendo p, q, r, s números inteiros e positivos). Em condições-padrão, cada um dos metais foi colocado em contato com uma das soluções aquosas e algumas das observações realizadas podem ser representadas pelas seguintes equações químicas:
  - $qP + pQ^{q+} \rightarrow n\tilde{a}o$  ocorre reação.
  - II.  $rP + pR^{r+} \rightarrow n\tilde{a}o$  ocorre reação.
  - III.  $rS + sR^{r+} \rightarrow sR + rS^{s+}$ .
  - IV.  $sQ + qS^{s+} \rightarrow qS + sQ^{q+}$ .

Baseado nas informações acima, a ordem crescente do poder oxidante dos íons P<sup>p+</sup>, Q<sup>q+</sup>, R<sup>r+</sup> e S<sup>s+</sup> deve ser disposta da seguinte forma:

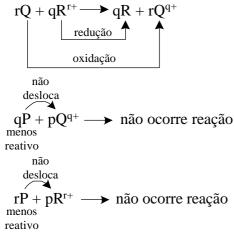
- $\begin{array}{ll} A.\left( \phantom{x} \right) R^{r+} < Q^{\hat{q+}} < P^{p+} < S^{\hat{s+}}. \\ C.\left( \phantom{x} \right) S^{s+} < Q^{q+} < P^{p+} < R^{r+}. \end{array}$
- B. ( )  $P^{p+} < R^{r+} < S^{s+} < Q^{q+}$ .
- D. ( )  $R^{r+} < S^{s+} < Q^{q+} < P^{p+}$ .
- E. ( )  $O^{q+} < S^{s+} < R^{r+} < P^{p+}$

#### Alternativa: E

Mais reativa é a melhor espécie redutora, portanto, aquela que oxida mais facilmente. Menos reativa é a melhor espécie oxidante, portanto, aquela que reduz mais facilmente.

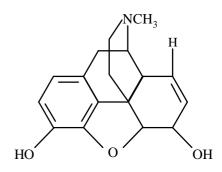


Q é mais reativo que R dando:

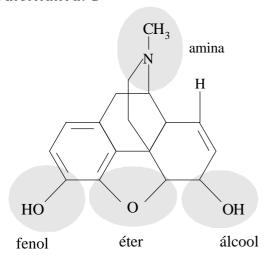


Logo a ordem crescente de reatividade é: P < R < S < Qe a ordem crescente de poder oxidante é:  $Q^{q+} < S^{s+} < R^{r+} < P^{p+}$ .

- **7.** A estrutura molecular da morfina está representada ao lado. Assinale a opção que apresenta dois dos grupos funcionais presentes nesta substância.
  - A. ( ) Álcool e éster.
  - B. ( ) Amina e éter.
  - C. ( ) Álcool e cetona.
  - D. ( ) Ácido carboxílico e amina.
  - E. ( ) Amida e éster.



#### Alternativa: B



- **8.** Qual das opções abaixo apresenta a comparação **ERRADA** relativa aos raios de átomos e de íons?
  - A. ( ) raio do Na<sup>+</sup> < raio do Na.
  - B. ( ) raio do Na<sup>+</sup> < raio do F<sup>-</sup>.
  - C. ( ) raio do  $Mg^{2+}$  < raio do  $O^{2-}$ .
  - D. ( ) raio do  $F^-$  < raio do  $O^{2-}$ .
  - $E.~(~~)~raio~do~F^- < raio~do~Mg^{2+}.$

#### Alternativa: E

 $F^-$  e  $Mg^{2\scriptscriptstyle+}$  são isoeletrônicos. Como o Mg tem maior número de prótons, terá raio atômico menor.

**9.** Considere as seguintes configurações eletrônicas e respectivas energias da espécie atômica (A), na fase gasosa, na forma neutra, aniônica ou catiônica, no estado fundamental ou excitado:

I. 
$$ns^2 np^5 (n+1)s^2$$
;  $E_I$ .  
II.  $ns^2 np^6 (n+1)s^1 (n+1)p^1$ ;  $E_{II}$ .

V. 
$$ns^2 np^0 (n+1)s^2$$
;

I. 
$$ns^2 np^3 (n+1)s^2$$
;  
II.  $ns^2 np^6 (n+1)s^1 (n+1)p^1$ ;  
III.  $ns^2 np^4 (n+1)s^2$ ;

$$\frac{1}{2}$$
 VII.  $\frac{1}{2}$  np

$$\begin{array}{lll} V. & ns^2\,np^6\,(n+1)s^2; & E_V. \\ VI. & ns^2\,np^6; & E_{VI.} \\ VII. & ns^2\,np^5\,(n+1)s^1\,(n+1)p^1; & E_{VII.} \\ VIII. & ns^2\,np^6\,(n+1)s^1; & E_{VIII.} \end{array}$$

IV. 
$$ns^2 np^5$$
;

VIII. 
$$ns^2 np^6 (n+1)s^1$$
;

$$E_{VIII}$$
.

Sabendo que  $|E_I|$  é a energia, em módulo, do primeiro estado excitado do átomo neutro (A), assinale a alternativa **ERRADA**.

### **ITA 2004**



- A. ( )  $|E_{III} E_{VI}|$  pode representar a energia equivalente a uma excitação eletrônica do cátion
- B. ( )  $|E_{II}-E_{V}|$  pode representar a energia equivalente a uma excitação eletrônica do ânion
- C. ( )  $|E_{IV} E_{VI}|$  pode representar a energia equivalente à ionização do cátion (A<sup>+</sup>).
- D. ( )  $\mid E_{II} E_{VIII} \mid$  pode representar a energia equivalente à afinidade eletrônica do átomo neutro (A).
- E. ( )  $|E_{VII}-E_{VIII}|$  pode representar a energia equivalente a uma excitação eletrônica do átomo neutro (A).

#### Alternativa: D

- Para n ≥ 2, a representação em VIII constitui a configuração eletrônica da espécie atômica (A) neutra no estado fundamental.
- I e VII representam configurações excitadas de A neutro.
- II representa o ânion monovalente de A no estado excitado.
- IV representa o ânion monovalente de A no estado fundamental.

Portanto,  $\left|E_{II}-E_{VIII}\right|$  representa a afinidade eletrônica do átomo neutro A  $(ns^2np^6(n+1)s^1+1)$  $1e^- \rightarrow ns^2np^6(n+1)s^2$ ), acrescida da energia para excitar  $A^-$  da configuração V para a configuração II.

10. Na temperatura de 25°C e pressão igual a 1 atm, a concentração de H<sub>2</sub>S numa solução aquosa saturada é de aproximadamente 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Nesta solução, são estabelecidos os equilíbrios representados pelas seguintes equações químicas balanceadas:

I. 
$$H_2S(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HS^-(aq);$$
  $K_1(25^{\circ}C) = 9.1 \times 10^{-8}.$ 

$$K_1(25^{\circ}C) = 9.1 \times 10^{-8}$$
.

II. 
$$HS^{-}(aq) \rightleftharpoons H^{+}(aq) + S^{2-}(aq);$$
  $K_{II}(25^{\circ}C) = 1.2 \times 10^{-15}.$ 

$$K_{II}(25^{\circ} C) = 1,2x10^{-15}.$$

Assinale a informação **ERRADA** relativa a concentrações aproximadas (em mol L<sup>-1</sup>) das espécies presentes nesta solução.

A. ( ) 
$$[H^+]^2 [S^{2-}] \simeq 1 \times 10^{-23}$$
.

B. ( ) 
$$[S^{2-}] \simeq 1 \times 10^{-15}$$
.

C. ( ) 
$$[H^+] \simeq 1 \times 10^{-7}$$
.

D. ( ) 
$$[HS^-] \approx 1 \times 10^{-4}$$
.

E. ( ) 
$$[H_2S] \simeq 1 \times 10^{-1}$$
.

#### Alternativa: C

$$H_2S = \frac{\alpha \text{ pequeno}}{} \qquad H^+ + HS^- \qquad K_I = 9.1 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{I} = \frac{[H^{+}] \cdot [HS^{-}]}{[H_{2}S]} \Rightarrow 9,1 \cdot 10^{-8} = \frac{x \cdot x}{0,1} \Rightarrow x = [H^{+}] = [HS^{-}] \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$
 (I)

A 2ª etapa da ionização do ácido possui uma constante muito baixa, podendo considerar desprezível a concentração de íons H<sup>+</sup> provenientes dessa etapa. Com isso, a alternativa C está **errada**, pois  $[H^+] \approx 1.10^{-4} \text{ mol/L}.$ 

A alternativa A está correta, pois:

$$\begin{split} &H_2 S \rightleftharpoons H^+ + H S^- \qquad K_I = 9, 1 \cdot 10^{-8} \\ &\underline{H} S^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad K_{II} = 1, 2 \cdot 10^{-15} \\ &H_2 S \rightleftharpoons 2 H^+ + S^{2-} \qquad K = K_I \cdot K_{II} = 10, 9 \cdot 10^{-23} \\ &\frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2 S]} = 10, 9 \cdot 10^{-23} \\ &\frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{0.1} = 10, 9 \cdot 10^{-23} \quad \therefore \quad [H^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 1, 09 \cdot 10^{-23} \pmod{L}^3 \end{split}$$

A alternativa B está correta, pois:

$$\frac{[H^{+}]^{2} \cdot [S^{2-}]}{[H_{2}S]} = 10,9 \cdot 10^{-23}$$

$$\frac{[1 \cdot 10^{-4}]^{2} \cdot [S^{-2}]}{0,1} = 10,9 \cdot 10^{-23}$$

$$[S^{-2}] \cong 1 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$$

A alternativa D está **correta** pela Equação I.

A alternativa E está <u>correta</u>, pois o ácido é muito fraco:  $[H_2S]_{eq} \approx 0, 1 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}.$ 

11. Uma mistura de 300 mL de metano e 700 mL de cloro foi aquecida no interior de um cilindro provido de um pistão móvel sem atrito, resultando na formação de tetracloreto de carbono e cloreto de hidrogênio. Considere todas as substâncias no estado gasoso e temperatura constante durante a reação. Assinale a opção que apresenta os volumes CORRETOS, medidos nas mesmas condições de temperatura e pressão, das substâncias presentes no cilindro após reação completa.

	Volume metano (mL)	Volume cloro (mL)	Volume tetracloreto de carbono (mL)	Volume cloreto de hidrogênio (mL)
A. ( )	0	0	300	700
B. ( )	0	100	300	600
C. ( )	0	400	300	300
D. ( )	125	0	175	700
E. ( )	175	0	125	700

#### Alternativa: D

Pela Lei de Gay-Lussac e por estequiometria, gases nas mesmas condições de temperatura e pressão apresentam uma relação direta entre número de mols e volume. Portanto, temos:

Química

- **12.** Considere as seguintes radiações eletromagnéticas:
  - I. Radiação Gama.
  - II. Radiação visível.
  - III. Radiação ultravioleta.
  - IV. Radiação infravermelho.
  - V. Radiação microondas.

Dentre estas radiações eletromagnéticas, aquelas que, via de regra, estão associadas a transições eletrônicas em moléculas são

A. ( ) apenas I, II e III.

B. ( ) apenas I e IV.

C. ( ) apenas II e III.

D. ( ) apenas II, III e IV.

E. ( ) todas.

### Alternativa: C

Via de regra, temos:

- Radiação gama → causa ionização de átomos e moléculas.
- II. Radiação visível

- IV. Radiação infravermelho → aumenta a vibração das ligações químicas.
- V. Radiação microondas → aumenta o movimento vibracional, rotacional e translacional das moléculas.
- **13.** Considere os eletrodos representados pelas semi-equações químicas seguintes e seus respectivos potenciais na escala do eletrodo de hidrogênio (Eº) e nas condições-padrão:
  - $\operatorname{In}^+(\operatorname{aq}) + \operatorname{e}^-(\operatorname{CM}) \rightleftharpoons \operatorname{In}(\operatorname{s});$
- $E_{\rm I}^0 = -0.14 \text{ V}.$
- $In^{2+}(aq) + e^{-}(CM) \rightleftharpoons In^{+}(aq);$   $E_{II}^{0} = -0.40 \text{ V}.$
- III.  $\ln^{3+}(aq) + 2e^{-}(CM) \rightleftharpoons \ln^{+}(aq);$   $E_{III}^{0} = -0,44 \text{ V}.$
- IV.  $\ln^{3+}(aq) + e^{-}(CM) \rightleftharpoons \ln^{2+}(aq);$   $E_{IV}^{0} = -0.49 \text{ V}.$

Assinale a opção que contém o valor **CORRETO** do potencial-padrão do eletrodo representado pela semi-equação  $In^{3+}(aq) + 3e^{-}(CM) \rightleftharpoons In(s)$ .

- A. ( ) -0,30 V.
- B. ( ) -0,34 V.
- C. ( ) -0.58 V.

- D. ( ) -1.03 V.
- E. ( ) -1,47 V.

# Alternativa: B

Baseado nos potenciais apresentados, temos:

- II.  $\ln^{2+}_{(aq)} + e^{-}(CM) \rightleftharpoons \ln^{+}_{(aq)}$   $E_{II}^{o} = -0,40V$ IV.  $\ln^{3+}_{(aq)} + e^{-}(CM) \rightleftharpoons \ln^{2+}_{(aq)}$   $E_{IV}^{o} = -0,49V$
- $\overline{\text{III.}} \quad \text{In}^{3+}_{(aq)} + 2e^{-}(\text{CM}) \iff \overline{\text{In}^{+}_{(aq)}} \qquad E^{\text{o}}_{\text{III}} = -0,44\text{V} \cong \frac{E^{\text{o}}_{\text{II}} + E^{\text{o}}_{\text{IV}}}{2}$

Portanto concluímos:

- I.  $In^{+}_{(aq)} + e^{-}(CM) \rightleftharpoons In_{(s)}$   $E_{I}^{o} = -0.14V$ II.  $In^{2+}_{(aq)} + e^{-}(CM) \rightleftharpoons In^{+}_{(aq)}$   $E_{II}^{o} = -0.40V$
- IV.  $\ln^{3+}_{(aq)} + e^{-}(CM) \iff \ln^{2+}_{(aq)} = -0.49V$ 

  - $In^{3+}_{(aq)} + 3e^{-}(CM) \iff In_{(s)}$   $E^{o} = \frac{E_{I}^{o} + E_{II}^{o} + E_{IV}^{o}}{3} = \frac{-1,03}{3} \cong -0,34V$



**14.** Quatro copos (I, II, III e IV) contêm, respectivamente, soluções aquosas de misturas de substâncias nas concentrações especificadas a seguir:

I. Acetato de sódio  $0.1 \text{ mol } L^{-1}$  + Cloreto de sódio  $0.1 \text{ mol } L^{-1}$ .

II. Ácido acético  $0,1 \text{ mol } L^{-1}$  + Acetato de sódio  $0,1 \text{ mol } L^{-1}$ 

III. Ácido acético  $0,1 \text{ mol } L^{-1}$  + Cloreto de sódio  $0,1 \text{ mol } L^{-1}$ .

IV. Ácido acético  $0,1 \text{ mol } L^{-1}$  + Hidróxido de amônio  $0,1 \text{ mol } L^{-1}$ .

Para uma mesma temperatura, qual deve ser a seqüência **CORRETA** do pH das soluções contidas nos respectivos copos?

Dados eventualmente necessários:

Constante de dissociação do ácido acético em água a 25°C:  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ .

Constante de dissociação do hidróxido de amônio em água a 25°C:  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ .

A. ( )  $pH_I > pH_{IV} > pH_{II} > pH_{III}$ .

B. ( )  $pH_I \simeq pH_{IV} > pH_{III} > pH_{II}$ .

C. ( )  $pH_{II} \simeq pH_{III} > pH_I > pH_{IV}$ .

D. ( )  $pH_{III} > pH_{I} > pH_{II} > pH_{IV}$ .

E. ( )  $pH_{III} > pH_{I} > pH_{IV} > pH_{II}$ .

#### Alternativa: A

Calculando separadamente cada pH, temos:

I. 
$$\begin{array}{c} CH_{3}COO^{-}_{(aq)} + H_{2}O_{(\ell)} \xrightarrow{\alpha \ pequeno} CH_{3}COOH_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} \\ EQ \quad 0.1 \ mol/L \qquad \qquad x \qquad x \\ K_{h} = \frac{K_{W}}{K_{a}} \Rightarrow \frac{\left[CH_{3}OOH\right]\left[OH^{-}\right]}{\left[CH_{3}COO^{-}\right]} = \frac{K_{W}}{K_{a}} \Rightarrow \frac{x.x}{0.1} = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow \\ x^{2} = 0.55 \cdot 10^{-10} \Rightarrow x = \left[OH^{-}\right] = 7.45 \cdot 10^{-6} \ mol/L \\ mas \ pOH = -log\left[OH^{-}\right] \Rightarrow pOH = -log\left(7.45 \cdot 10^{-6}\right) \Rightarrow \\ 5 < pOH < 6. \ Como \ pH + pOH = 14 \Rightarrow 8 < pH_{I} < 9 \end{array}$$

II. Pela fórmula de Handersen Hasselbach, temos:

$$pH = pK_a + log \frac{\left[sal\right]}{\left[\acute{a}cido\right]} \Rightarrow pH = -log\left(1, 8 \cdot 10^{-5}\right) + log \frac{0, 1}{0, 1} \Rightarrow 4 < pH_{II} < 5$$

III. 
$$CH_3COOH_{(aq)} \xleftarrow{\alpha \text{ pequeno}} H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$
EQ 0,1 mol/L x x

Como K<sub>a</sub> = 
$$\frac{\left[H^{+}\right]\left[CH_{3}COO^{-}\right]}{\left[CH_{3}COOH\right]}$$
  $\Rightarrow 1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0.1} \Rightarrow$ 

$$x = [H^+] = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Mas pH = 
$$-\log[H^+]$$
  $\Rightarrow$  pH =  $-\log(1.34 \cdot 10^{-3})$   $\Rightarrow$  2 < pH<sub>III</sub> < 3

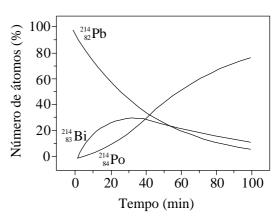
IV. Como monoácido e monobase têm a mesma força ( $K_a=K_b$ ), então  $pH_{IV}=7$  Portanto,  $pH_I>pH_{II}>pH_{III}$ 

# **ITA 2004**



**15.** O  $^{214}_{82}$ Pb desintegra-se por emissão de partículas

Beta, transformando-se em  $^{214}_{83}$ Bi que, por sua vez, se desintegra também por emissão de partículas Beta, transformando-se em  $^{214}_{84}$ Po . A figura ao lado mostra como varia, com o tempo, o número de átomos, em porcentagem de partículas, envolvidos nestes processos de desintegração. Admita  $\ell$ n 2 = 0,69. Considere que, para estes processos, sejam feitas as seguintes afirmações:



Química

- I. O tempo de meia-vida do chumbo é de aproximadamente 27 min.
- II. A constante de velocidade da desintegração do chumbo é de aproximadamente 3 x 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>.
- III. A velocidade de formação de polônio é igual à velocidade de desintegração do bismuto.
- IV. O tempo de meia-vida do bismuto é maior que o do chumbo.
- V. A constante de velocidade de decaimento do bismuto é de aproximadamente 1 x 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>.

Das informações acima, estão CORRETAS

- A. ( ) apenas I, II e III.
- B. ( ) apenas I e IV.
- C. ( ) apenas II, III e V.
- D. ( ) apenas III e IV.
- E. ( ) apenas IV e V.

#### Alternativa: A

O problema trata de dois fenômenos, a saber:

$$_{82}\text{Pb}^{214} \rightarrow _{-1}\beta^0 + _{83}\text{Bi}^{214}$$
 (I

$$_{83}\text{Bi}^{214} \rightarrow _{-1}\beta^0 + _{84}\text{Po}^{214}$$
 (II)

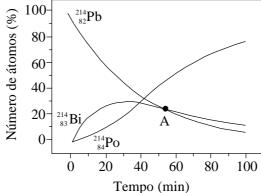
- I. Correta: Pelo gráfico, para porcentagem de  $_{82}$  Pb $^{214}$  de 50%,  $t = t_{1/2} \cong 27$  min.
- II. Correta: Sabendo que  $m = m_0 e^{-kt}$ , quando  $m = \frac{1}{2} m_0$ ,  $t = t_{1/2}$ .

Substituindo, temos:  $\frac{1}{2} m_0 = m_0 e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow -\ell n \ 2 = \ell n \ e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow \ell n \ 2 = kt_{1/2}.$ 

Portanto,  $0.69 = k \cdot 27 \text{ min} \Rightarrow k = 2.56 \cdot 10^{-2} \text{ min} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

III. Correta: Levando-se em conta somente o fenômeno (II), a afirmação está correta, pois para cada Bi desintegrado, forma-se um Po.

IV. Incorreta: Analisando-se o gráfico dado no ponto A, temos:





Neste ponto,  $m_{Pb} = m_{Bi}$ . Pelo fenômeno (I), cada Pb desintegrado se transforma em Bi. Pelo fenômeno (II), cada Bi desintegrado se transforma em Po. Como a derivada do número de átomos de Bi com relação ao tempo em A é negativa, significa que neste instante perde-se mais Bi em (II) do que se ganha em (I). Como  $v_{II} > v_I \Rightarrow \left(t_{1/2}\right)_{Bi} < \left(t_{1/2}\right)_{Po}$ .

V. Incorreta: Se  $k \cdot t_{1/2} = \ln 2$  e  $(t_{1/2})_{Bi} < 27$  min  $\Rightarrow k > 2,56 \cdot 10^{-2}$  min<sup>-1</sup>.

**16.** Uma massa de 180 g de zinco metálico é adicionada a uma erlenmeyer contendo solução aquosa de ácido clorídrico. Ocorre reação com liberação de gás que é totalmente coletado em um Balão **A**, de volume igual a 2 L. Terminada a reação, restam 49 g de zinco metálico no erlenmeyer. A seguir, por meio de um tubo provido de torneira, de volumes desprezíveis, o Balão **A** é conectado a um Balão **B**, de volume igual a 4 L, que contém gás nitrogênio sob pressão de 3 atm. Considere que a temperatura é igual em ambos os balões e que esta é mantida constante durante todo o experimento. Abrindo-se a torneira do tubo de conexão entre os dois balões, ocorre a mistura dos dois gases. Após estabelecido o equilíbrio, a pressão nos dois balões pode ser expressa em função da constante dos gases (R) e da temperatura absoluta (T) por

A. ( ) 
$$\frac{1}{2}$$
RT. B. ( )  $\frac{1}{2}$ RT+1. C. ( )  $\frac{3}{2}$ RT. D. ( )  $\frac{1}{3}$ RT+2. E. ( ) RT+3.

#### Alternativa: D

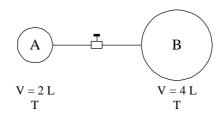
A reação do problema pode ser equacionada por:

$$Zn(s) + 2HC\ell(aq) \rightarrow ZnC\ell_2(aq) + H_2(g)$$

$$Mas (m_{Zn})_{reagiu} = 180 g - 49 g \Rightarrow (m_{Zn})_{reagiu} = 131 g e (n_{Zn})_{reagiu} = \frac{(m_{Zn})_{reagiu}}{m_{Zn}}.$$

Substituindo valores, temos  $(n_{Zn})_{reagiu} = \frac{131 \text{ g}}{65,37 \text{ g/mol}} \Rightarrow (n_{Zn})_{reagiu} \cong 2 \text{ mol}.$ 

Estequiometricamente,  $n_{H_2} \cong 2 \text{ mol.}$ 



Supondo-se vácuo inicialmente em A, temos:

$$P_A \cdot V_A = n_A RT \Rightarrow P_A \cdot 2 = 2 \cdot RT \Rightarrow P_A = RT \quad (I)$$

Para B, temos:

$$P_B.V_B = 3.4 \Rightarrow P_B.V_B = 12$$
 (II)

Na interligação, temos:

$$\begin{aligned} n_{final} &= n_A + n_B \Rightarrow \frac{P_f V_f}{RT} = \frac{P_A V_A}{RT} + \frac{P_B V_B}{RT}. \text{ Como } T = \text{cte}, \ P_f V_f = P_A V_A + P_B V_B. \text{ Substituindo I e II:} \\ P_f \cdot 6 &= RT \cdot 2 + 12 \Rightarrow \boxed{P_f = \frac{RT}{3} + 2} \end{aligned}$$

17. Considere as seguintes equações químicas:

Das reações representadas pelas equações acima, aquela(s) que ocorre(m) nas condições-padrão é (são)

A. ( ) apenas I.

B. ( ) apenas I, II e IV.

C. ( ) apenas II e III.

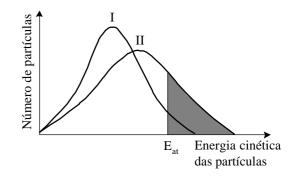
D. ( ) apenas III e IV.

E. ( ) todas.

#### Alternativa: B

A reação III não ocorre nas condições-padrão. Ao contrário da substituição eletrofílica aromática, a substituição nucleofílica aromática só ocorre quando o anel aromático possui grupos fortemente retiradores de elétrons.

18. A figura ao lado representa o resultado de dois experimentos diferentes (I) e (II) realizados para uma mesma reação química genérica (reagentes → produtos). As áreas hachuradas sob as curvas representam o número de partículas reagentes com energia cinética igual ou maior que a energia de ativação da reação (E<sub>at</sub>).

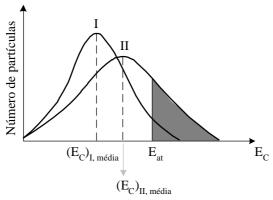


Baseado nas informações apresentadas nesta figura, é **CORRETO** afirmar que

- A. ( ) a constante de equilíbrio da reação nas condições do experimento I é igual à da reação nas condições do experimento II.
- B. ( ) a velocidade medida para a reação nas condições do experimento I é maior que a medida nas condições do experimento II.
- $C.\ (\ )\ a$  temperatura do experimento I é menor que a temperatura do experimento II.
- D. ( ) a constante de velocidade medida nas condições do experimento I é igual à medida nas condições do experimento II.
- E. ( ) a energia cinética média das partículas, medida nas condições do experimento I, é maior que a medida nas condições do experimento II.

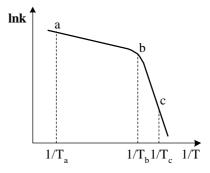
#### Alternativa: C

A figura mostrada representa as curvas de Maxwell-Boltzmann, de onde podem ser levantados alguns dados, a saber:



- $1^{\text{o}}) \ (E_C)_{I, \text{ m\'edia}} < (E_C)_{II, \text{ m\'edia}} \text{ e, portanto, } T_I < T_{II}.$
- 2°) Em II, há maior número de partículas com energia suficiente para o choque efetivo do que em I. Portanto,  $v_{II} > v_{I}$ .
- 3°) Se  $T_I \neq T_{II}$ , então  $k_I \neq k_{II}$  e  $(K_C)_I \neq (K_C)_{II}$ .
- 19. A figura ao lado mostra como o valor do logaritmo da constante de velocidade (k) da reação representada pela equação química A → R varia com o recíproco da temperatura.

Considere que, em relação às informações mostradas na figura, sejam feitas as afirmações seguintes:



- I. O trecho a b da curva mostra a variação de ln k da reação direta  $(A \to R)$  com o recíproco da temperatura, enquanto o trecho b c mostra como varia ln k da reação inversa  $(R \to A)$  com o recíproco da temperatura.
- II. Para temperaturas menores que  $T_b$ , o mecanismo controlador da reação em questão é diferente daquele para temperaturas maiores que  $T_b$ .
- III. A energia de ativação da reação no trecho a b é menor que a no trecho b c.
- IV. A energia de ativação da reação direta (A  $\rightarrow$  R) é menor que a da reação inversa (R  $\rightarrow$  A).

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

- A. ( ) apenas I e IV.
- B. ( ) apenas I, II e IV.
- C. ( ) apenas II.

- D. ( ) apenas II e III.
- E. ( ) apenas III.

# Alternativa: D

Pela equação de Arrhenius,  $\,k=Ae^{-E_A\,/R\,T}$ . Com aplicação de  $\,\ell n$  em ambos os membros, temos:

$$\ell n \, k = \ell n \, \left( A \cdot e^{-E_A/RT} \right) \Longrightarrow \ell n \, k = \ell n \, A + \ell n \, e^{-E_A/RT} \\ \Longrightarrow \ell n \, k = \ell n \, A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (I).$$

 $\text{Esta última equação (I) \'e an\'aloga a } y = b + ax, \text{ em que } y = \ell n \text{ k, b} = \ell n \text{ A, a} = -\frac{E_A}{R} \text{ e } x = \frac{1}{T}.$ 

Portanto, o gráfico  $\ell$ nk x  $\frac{1}{T}$  é uma reta, cujo módulo do coeficiente angular, para cada mecanismo,

vale 
$$\frac{E_A}{R}$$
.

# Resolução ITA 2004



Analisando o gráfico, pode-se detectar dois mecanismos distintos (cada trecho reto representa um mecanismo).

- I. Incorreta: Os dois trechos se referem à mesma reação, no sentido direto, mas ocorrendo por mecanismos distintos.
- II. Correta: A temperatura T<sub>b</sub> representa a transição entre um e outro mecanismo.

III. Correta: Se 
$$-\frac{\Delta y}{\Delta x} = -\frac{E_A}{R}$$
, e sendo  $\left(-\frac{\Delta y}{\Delta x}\right)_{a-b} < \left(-\frac{\Delta y}{\Delta x}\right)_{b-c}$  então  $(E_A)_{a-b} < (E_A)_{b-c}$ .

- IV. Incorreta: Não há como determinar se a reação direta é endo ou exotérmica, e portanto, não há como determinar a relação de desigualdade entre as energias de ativação das reações direta e inversa.
- **20.** Considere os dois eletrodos (I e II) seguintes e seus respectivos potenciais na escala do eletrodo de hidrogênio (E°) e nas condições-padrão:

I. 
$$2F^{-}(aq) \rightleftharpoons 2e^{-}(CM) + F_{2}(g);$$
  $E_{L}^{0} = 2,87V.$ 

II. 
$$Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(\ell) \rightleftharpoons 5e^-(CM) + 8H^+(aq) + MnO_4^-(aq);$$
  $E_{II}^o = 1,51V.$ 

A força eletromotriz de um elemento galvânico construído com os dois eletrodos acima é de

C. ( ) 0,68 V.

# Alternativa: D

Para potenciais de redução nas condições-padrão, a força eletromotriz é dada por:

$$\Delta E^{o} = E^{o}_{oxidante} - E^{o}_{redutor}$$

Mas o oxidante é o eletrodo I (pois tem maior potencial de redução). Portanto:

$$\Delta E^{\circ} = (2.87 \text{ V}) - (1.51 \text{ V}) \Rightarrow \Delta E^{\circ} = +1.36 \text{ V}$$

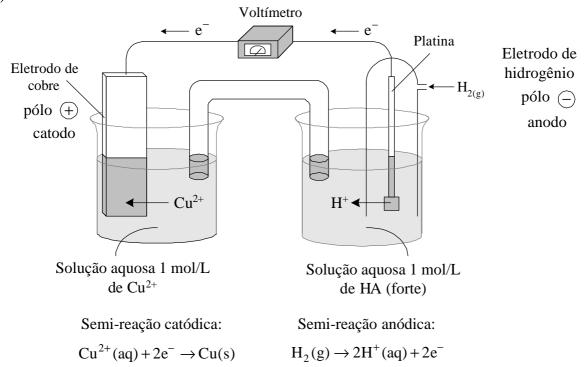
# AS QUESTÕES DISSERTATIVAS, NUMERADAS DE 21 A 30, DEVEM SER RESPONDIDAS NO CADERNO DE SOLUÇÕES.

- **21.** Descreva os procedimentos utilizados na determinação do potencial de um eletrodo de cobre Cu(s) | Cu<sup>2+</sup>(aq). De sua descrição devem constar:
  - a) A listagem de todo o material (soluções, medidores etc.) necessário para realizar a medição do potencial do eletrodo em questão.
  - b) O desenho esquemático do elemento galvânico montado para realizar a medição em questão. Deixe claro nesse desenho quais são os pólos positivo e negativo e qual dos eletrodos será o anodo e qual será o catodo, quando corrente elétrica circular por esse elemento galvânico. Neste último caso, escreva as equações químicas que representam as reações anódicas e catódicas, respectivamente.
  - c) A explicação de como um aumento do valor das grandezas seguintes afeta o potencial do eletrodo de cobre (Aumenta? Diminui? Não altera?): área do eletrodo, concentração de cobre no condutor metálico, concentração de íons cobre no condutor eletrolítico e temperatura.

a) Duas cubas eletrolíticas, uma ponte salina, uma placa de cobre, uma placa de platina, um tubo emborcado com saída lateral, um voltímetro, um fio metálico condutor.

Uma solução aquosa 1 mol/L de um sal de cobre II, uma solução ácida 1 mol/L e gás hidrogênio a 1 atm a 25°C.

b)



c) Para a explicação de como um aumento do valor das grandezas afeta ou não o potencial do eletrodo de cobre, utiliza-se a equação de Walther Nernst:

$$E = E^{o} - \frac{RT}{nF} lnQ \text{ ou } E = E^{o} - \frac{2,303RT}{nF} log Q$$
 A 25°C,  $\frac{2,303RT}{F}$  vale 0,0592 V, logo  $E = E^{o} - \frac{0,0592}{n} log Q$ 

#### Dessa forma:

- O aumento da área do eletrodo <u>não</u> <u>altera</u> o potencial do eletrodo de cobre, pois Q é constante numa temperatura fixa.
- O aumento da concentração de cobre no condutor metálico também <u>não altera</u> o potencial do eletrodo de cobre pelo mesmo motivo anterior.
- O aumento da concentração de íons cobre no condutor eletrolítico <u>altera</u> o potencial do eletrodo de cobre:

Equação de reação:  $H_2(g) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow 2H^+(aq) + Cu^o(s)$ 

$$Q = \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}] \cdot P_{H_2}} = \frac{1}{[Cu^{2+}] \cdot 1} = \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

Pela equação de Nernst:

$$E = E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0,0592V}{2} log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

Se aumentar a [Cu<sup>2+</sup>] <u>aumenta</u> o valor de E.



• O aumento da temperatura altera o potencial:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 \text{ RT}}{\text{nF}} \log Q$$

Neste caso diminui o valor de E.

- **22.** Deseja-se preparar 57 gramas de sulfato de alumínio [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] a partir de alumínio sólido (Al), praticamente puro, e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). O ácido sulfúrico disponível é uma solução aquosa 96% (m/m), com massa específica de 1,84 g cm<sup>-3</sup>.
  - a) Qual a massa, em gramas, de alumínio necessária para preparar a quantidade de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> especificada? Mostre os cálculos realizados.
  - b) Qual a massa, em gramas, de ácidos sulfúrico necessária para preparar a quantidade de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> especificada? Mostre os cálculos realizados.
  - c) Nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), qual é o volume, em litros, de gás formado durante a preparação da quantidade de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> especificada? Mostre os cálculos realizados.
  - d) Caso a quantidade especificada de  $Al_2(SO_4)_3$  seja dissolvida em água acidulada, formando 1 L de solução, qual a concentração de íons  $Al^{3+}$  e de íons  $SO_4^{2-}$  existentes nesta solução?

# Resolução:

Equacionando, temos:  $2 \text{ A}\ell_{(s)} + 3 \text{ H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{A}\ell_2(\text{SO}_4)_{3(aq)} + 3 \text{ H}_{2(g)}$ 

a) 
$$n_{A\ell_2(SO_4)_3} = \frac{m_{A\ell_2(SO_4)_3}}{M_{A\ell_2(SO_4)_3}} \Rightarrow n_{A\ell_2(SO_4)_3} = \frac{57 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}} = \frac{1}{6} \text{ mol}$$

Portanto, 
$$n_{A\ell} = 2 n_{A\ell_2(SO_4)_3} \Rightarrow n_{A\ell} = \frac{1}{3} \text{mol. Mas } n_{A\ell} = \frac{m_{A\ell}}{M_{A\ell}} \Rightarrow \frac{1}{3} = \frac{m_{A\ell}}{27} \Rightarrow \boxed{m_{A\ell} = 9 \text{ g}}$$

b) Como 
$$n_{H_2SO_4} = 3n_{A\ell_2(SO_4)_3} \Rightarrow n_{H_2SO_4} = 0,5 \text{ mol.}$$

Mas 
$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \Rightarrow 0.5 = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{98} \Rightarrow \boxed{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 49 \text{ g}}$$

c) Como 
$$n_{H_2} = n_{H_2SO_4} = 0.5 \text{ mol e } V_{molar} = 22.4 \text{ L/mol} \Rightarrow$$

$$V_{H_2} = 0.5 \text{ mol} \cdot 22.4 \text{ L/mol} \Rightarrow V_{H_2} = 11.2 \text{ L}$$

d) Dissociando o sal, temos:

$$A\ell_2(SO_4)_{3(aq)} \rightarrow 2 A\ell_{(aq)}^{3+} + 3 SO_{4(aq)}^{2-}$$

Portanto, 
$$[A\ell^{3+}] = \frac{2 \cdot \frac{1}{6} \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \frac{1}{3} \text{ mol/L} \text{ e } [SO_4^{2-}] = \frac{3 \cdot \frac{1}{6} \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,5 \text{ mol/L}.$$

**23.** Uma solução aquosa foi preparada em um balão volumétrico de capacidade igual a 1 L, adicionando-se um massa correspondente a 0,05 mol de dihidrogenofosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) sólido a 300 mL de uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 mol L<sup>-1</sup> e completando-se o volume do balão com água destilada.

Dado eventualmente necessário:  $pK_a = -\log K_a = 7,2$ , em que  $K_a = constante de dissociação do <math>H_2PO_4^-$  em água a  $25^{\circ}C$ .

- a) Escreva a equação química referente à reação que ocorre no balão quando da adição do KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> à solução de KOH.
- b) Determine o pH da solução aquosa preparada, mostrando os cálculos realizados.
- c) O que ocorre com o pH da solução preparada (Aumenta? Diminui? Não altera?) quando a 100 mL desta solução for adicionado 1 mL de solução aquosa de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>? Justifique sua resposta.
- d) O que ocorre com o pH da solução preparada (Aumenta? Diminui? Não altera?) quando  $100~\rm mL$  desta solução for adicionado  $1~\rm mL$  de solução aquosa de KOH  $0,1~\rm mol~L^{-1}$ ? Justifique sua resposta.

### Resolução:

a) 
$$KH_2PO_{4(aq)} + KOH_{(aq)} \rightarrow K_2HPO_{4(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$
 ou  $H_2PO_{4(aq)}^- + OH_{(aq)}^- \rightleftharpoons HPO_{4(aq)}^{2-} + H_2O_{(\ell)}$  b)  $KH_2PO_{4(aq)} + KOH_{(aq)} \rightarrow K_2HPO_{4(aq)} + H_2O_{(\ell)}$   $\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$  0,05 mol [KOH] = 0,1 mol/L 0,03 mol  $V = 0,3$  L  $\downarrow$  0,03 mol (limitante)

Portanto, há um excesso de 0,02 mol de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Assim, temos:

$$KH_{2}PO_{4} \rightleftharpoons K^{+} + H_{2}PO_{4}^{-}$$

$$H_{2}PO_{4}^{-} \rightleftharpoons H^{+} + HPO_{4}^{2-} (I)$$

$$0,02 \text{ mol/L}$$

$$Ka = \frac{\left[H^{+}\right] \cdot \left[HPO_{4}^{2-}\right]}{\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]}$$

$$-\log Ka = -\log \left[H^{+}\right] - \log \frac{\left[HPO_{4}^{2-}\right]}{\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]}$$

$$pKa = pH - \log \frac{\left[HPO_{4}^{2-}\right]}{\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]}$$

$$pH = pKa + \log \frac{\left[HPO_{4}^{2-}\right]}{\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]} (II)$$

$$pH = 7,2 + \log \frac{0,03}{0,02}$$

$$pH = 7,2 + \log 1,5$$

$$pH \cong 7,38$$



c) Com o acréscimo de H<sup>+</sup> na solução e considerando o deslocamento de equilíbrio máximo em (I), então:

$$\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]_{m\acute{a}x} = \left(0.02 + 10^{-3}\right) mol/L \ e \ \left[HPO_{4}^{2-}\right]_{m\acute{n}n} = \left(0.03 - 10^{-3}\right) mol/L$$

Substituindo em (II), temos:

pH = 7,2 + log 
$$\frac{0.03 - 10^{-3}}{0.02 + 10^{-3}}$$

$$pH \cong 7, 2 + log 1,38$$

$$pH \cong 7,34$$

d) Com o acréscimo de OH<sup>-</sup> na solução e considerando o deslocamento de equilíbrio máximo em (I), temos:

$$\left[H_{2}PO_{4}^{-}\right]_{m\acute{n}} = \left(0.02 - 10^{-3}\right) mol/L \ e\left[H_{2}PO_{4}^{2-}\right]_{m\acute{a}x} = \left(0.03 + 10^{-3}\right) mol/L$$

Substituindo em (II):

pH = 7,2 + log 
$$\frac{0.03 + 10^{-3}}{0.02 - 10^{-3}}$$

$$pH \cong 7, 2 + \log 1,63$$

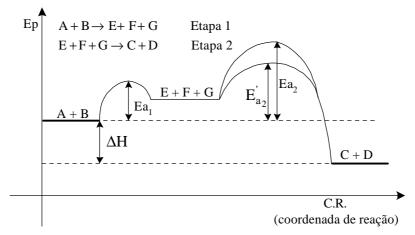
$$pH \cong 7,41$$

Como nota-se variação de pH desprezível, mesmo com pequena adição de ácido e base fortes, conclui-se que a solução é tamponada.

**24.** Certa reação química exotérmica ocorre, em dada temperatura e pressão, em duas etapas representadas pela seguinte sequência das equações químicas:

$$A + B \rightarrow E + F + G$$
  
 $E + F + G \rightarrow C + D$ 

Represente, em um único gráfico, como varia a energia potencial do sistema em transformação (ordenada) com a coordenada da reação (abscissa), mostrando claramente a variação de entalpia da reação, a energia de ativação envolvida em cada uma das etapas da reação e qual destas apresenta a menor energia de ativação. Neste mesmo gráfico, mostre como a energia potencial do sistema em transformação varia com a coordenada da reação, quando um catalisador é adicionado ao sistema reagente. Considere que somente a etapa mais lenta da reação é influenciada pela presença do catalisador.



 $\Delta H$  = variação de entalpia

Ea<sub>1</sub> = Energia de ativação da etapa 1

Ea<sub>2</sub> = Energia de ativação da etapa 2

E<sub>a2</sub> = Energia de ativação da etapa 2 com catalisador

A etapa 2 é a mais lenta pois o choque entre três componentes é mais difícil do que entre os dois componentes (A + B) da etapa 1.

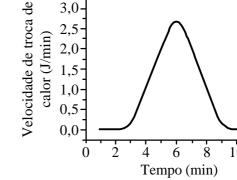
**25.** São preparadas duas misturas: uma de água e sabão e a outra de etanol e sabão. Um feixe de luz visível incidindo sobre essas duas misturas é visualizado somente através da mistura de água e sabão. Com base nestas informações, qual das duas misturas pode ser considerada uma solução? Por quê?

# Resolução:

As moléculas de sabão em água constituem uma dispersão coloidal pela formação de micelas. Desta forma, pelo efeito Tyndall, há visualização do feixe de luz.

Em soluções verdadeiras, com a mistura etanol e sabão não observaremos tal efeito.

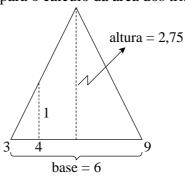
**26.** O gráfico ao lado mostra a variação, com o tempo, da velocidade de troca de calor durante uma reação química. Admita que 1 mol de produto tenha se formado desde o início da reação até o tempo t = 11 min. Utilizando as informações contidas no gráfico, determine, forma aproximada, o valor das quantidades abaixo, mostrando os cálculos realizados.



3,0

- a) Quantidade, em mols, de produto formado até t = 4 min.
- b) Quantidade de calor, em kJ  $\text{mol}^{-1}$ , liberada na reação até t = 11 min.

Admitindo-se valores aproximados para o cálculo da área dos triângulos abaixo:



a) área Δ maior:

$$\frac{\text{base · altura}}{2} = \frac{6\text{min · 2,75 J/min}}{2} = 8,25 \text{ J}$$

área  $\Delta$  menor:

$$\frac{(4\min - 3\min) \cdot 1 \text{ J/min}}{2} = 0,50 \text{ J}$$

8,25 J — 1 mol 
$$0,50$$
 J —  $x$   $\Rightarrow x = 0,06$  ou  $6.10^{-2}$  mol

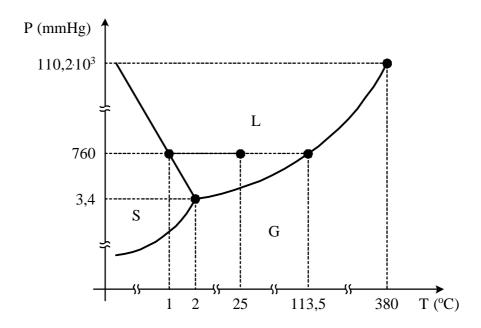
- b) Como 1 kJ =  $10^3$  J, então 8,25 J =  $8,25 \cdot 10^{-3}$  kJ
- **27.** Um dos sistemas propelentes usados em foguetes consiste de uma mistura de hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Sabendo que o ponto triplo da hidrazina corresponde à temperatura de 2,0°C e à pressão de 3,4 mmHg, que o ponto crítico corresponde à temperatura de 380°C e à pressão de 145 atm e que na pressão de 1 atm as temperaturas de fusão e de ebulição são iguais a 1,0 e 113,5°C, respectivamente, pedem-se:
  - a) Um esboço do diagrama de fases da hidrazina para o intervalo de pressão e temperatura considerados neste enunciado.
  - b) A indicação, no diagrama esboçado no item a), de todos os pontos indicados no enunciado e das fases presentes em cada região do diagrama.
  - c) A equação química completa e balanceada que descreve a reação de combustão entre hidrazina e peróxido de hidrogênio, quando estes são misturados numa temperatura de 25°C e pressão de 1 atm. Nesta equação, indique os estados físicos de cada substância.
  - d) O cálculo da variação de entalpia da reação mencionada em c).

Dados eventualmente necessários: variação de entalpia de formação ( $\Delta H^{o}_{f}$ ), na temperatura de  $25^{\circ}$ C e pressão de 1 atm, referem-se a:

$$N_2 H_4(g): \Delta H^o_{\ f} = 95,4 \ kJ \ mol^{-1}. \qquad \qquad N_2 H_4(\ell): \Delta H^o_{\ f} = 50,6 \ kJ \ mol^{-1}.$$

$$H_2O_2(\ell): \Delta H^o{}_f = -187,8 \text{ kJ mol}^{-1}. \\ H_2O(g): \Delta H^o{}_f = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

a e b)



c) 
$$N_2H_{4(\ell)} + 2 H_2O_{2(\ell)} \rightarrow N_{2(g)} + 4 H_2O_{(g)}$$

d) 
$$\Delta H = H_p - H_r$$
  
 $\Delta H = \left(H_{N_{2(g)}} + 4 H_{H_2O_{(g)}}\right) - \left(H_{N_2H_{4(\ell)}} + 2 H_{H_2O_{2(\ell)}}\right)$   
 $\Delta H = (0 + 4 \cdot (-241,8)) - (50,6 + 2 \cdot (-187,8))$   
 $\Delta H = -642,2 \text{ kJ/mol}$ .

- **28.** Um recipiente aberto, mantido à temperatura ambiente, contém uma substância A(s) que se transforma em B(g) sem a presença de catalisador. Sabendo-se que a reação acontece segundo uma equação de velocidade de ordem zero, responda com justificativas às seguintes perguntas:
  - a) Qual a expressão algébrica que pode ser utilizada para representar a velocidade da reação?
  - b) Quais os fatores que influenciam na velocidade da reação?
  - c) É possível determinar o tempo de meia-vida da reação sem conhecer a pressão de B(g)?

# Resolução:

a) 
$$V = k[A]^0 :: V = k$$

- b) Temperatura e catalisador
- c) Não é possível calcular o tempo de meia-vida para reações de ordem zero.
   O tempo de meia-vida só é constante para reações de 1ª ordem.

- **29.** Uma mistura gasosa é colocada a reagir dentro de um cilindro provido de um pistão móvel, sem atrito e sem massa, o qual é mantido à temperatura constante. As reações que ocorrem dentro do cilindro podem ser genericamente representadas pelas seguintes equações químicas:
  - I.  $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 3C(g)$ .
  - II.  $C(g) \rightleftharpoons C(\ell)$ .

O que ocorre com o valor das grandezas abaixo (Aumenta? Diminui? Não altera?), quando o volume do cilindro é duplicado? Justifique suas respostas.

- a) Quantidade, em mols, da espécie B.
- b) Quantidade, em mols, da espécie C líquida.
- c) Constante de equilíbrio da equação I.
- d) Razão  $[C]^3/[B]^2$ .

# Resolução:

Equacionando as constantes de equilíbrio de ambos os processos, temos:

$$K_{C, I} = \frac{[C(g)]^3}{[A(g)][B(g)]^2} e K_{C, II} = \frac{1}{[C(g)]}$$

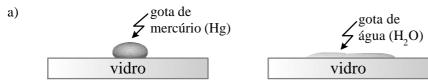
Como T = cte,  $K_{C, I}$  = cte e  $K_{C, II}$  = cte.

Como  $K_{C, II} = cte = \frac{V}{n_{C(g)}}$ , a duplicação do volume faz  $n_{C(g)}$  duplicar.

$$\text{Mas } K_{C, \, I} = \frac{\left(\frac{n_{C(g)}}{V}\right)^3}{\left(\frac{n_{A(g)}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{B(g)}}{V}\right)^2} = \text{cte} \Rightarrow \frac{n_{c(g)}^3}{n_{A(g)} \cdot n_{B(g)}^2} = \text{cte. Se } n_{C(g)} \text{ duplica, então } n_{A(g)} \text{ e } n_{B(g)}$$

devem duplicar.

- a)  $n_{B(g)}$  deve duplicar.
- b)  $n_{C(\ell)}$  deve diminuir, porque  $n_{C(g)}$  duplica.
- c)  $\ K_{C,\;I}$  não se altera, porque a temperatura permanece constante.
- d) Como  $K_{C, I} = \frac{\left[C_{(g)}\right]^3}{\left[A_{(g)}\right]\left[B_{(g)}\right]^2} \Rightarrow \frac{\left[C_{(g)}\right]^3}{\left[B_{(g)}\right]^2} = \underbrace{K_{C, I}}_{\text{cte}} \cdot \underbrace{\left[A_{(g)}\right]}_{\text{cte}} = \text{cte, considerando [C] a concentração molar de C na fase gasosa.}$
- **30.** Dois substratos de vidro, do tipo comumente utilizado na fabricação de janelas, foram limpos e secos. Nas condições ambientes, depositaram-se cuidadosamente uma gota (0,05 mL) de mercúrio sobre um dos substratos e uma gota (0,05 mL) de água sobre o outro substrato. Considere os líquidos puros.
  - a) Desenhe o formato da gota de líquido depositada sobre cada um dos substratos.
  - b) Justifique a razão de eventuais diferenças nos formatos das gotas dos líquidos depositadas sobre cada um dos substratos de vidro.
  - c) Qual a influência do volume do líquido no formato das gotas depositadas sobre os substratos?



- b) O formato esférico da gota de mercúrio deve-se à forte ligação metálica e ao fato de não ocorrerem interações entre os átomos metálicos de mercúrio e a composição química dos silicatos poliméricos presentes no vidro.
  - O formato laminar e circular da água deve-se ao fato de existirem interações do tipo pontes de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio da água e os átomos de oxigênio do vidro.
- c) O aumento do volume de mercúrio aumenta o diâmetro do círculo projetado sobre o vidro sem, no entanto, aumentar sua altura.
  - O aumento do volume de água aumentará o diâmetro da lâmina formada.



#### **Comentários**

Mais uma vez o vestibular de Química do ITA não conseguiu um bom índice de discriminação (tão necessário a um processo adequado de seleção) satisfatório em cada uma de suas questões. Ou são fáceis demais, como as questões 1, 7, 8, 11 e 20, ou bastante difíceis como as questões 12, 15, 17 e 19, sendo que a questão 12 trata do assunto transição eletrônica por absorção de radiação, que não pertence à programação que consta no próprio manual do vestibular. Além disso, a questão 2 não tem resposta devido a um problema conceitual. Com relação à parte dissertativa, o índice de discriminação conseguiu ser ainda pior. Urgência nas mudanças.

# Comentário geral do vestibular

Encerrados os 4 dias de Vestibular do ITA, lamentamos que a discriminação entre os alunos mais bem preparados e os menos preparados não tenha sido maior, uma vez que questões confusas e imprecisas como algumas de Física e de Português, bem como questões fáceis como as de Matemática não permitem que o resultado dos bons alunos seja efetivamente percebido.

Esperamos que estes fatos sejam observados na elaboração dos próximos exames de admissão ao ITA para que então os melhores candidatos realmente sejam selecionados.

#### Professores responsáveis:

Augusto Henrique Echeverria Caio Eduardo Azevedo Gonçalves Guilherme Aulicino Bastos Jorge Homero Galvão Marcelo Miguel Martins Pelisson

#### Coordenação:

Alex Sander Schroeder de Barros André Oliveira de Guadalupe Nicolau Arbex Sarkis

#### Digitação e diagramação:

Anderson Flávio Correia Antonio José Domingues da Silva Kleber de Souza Portela Márcio Antonio Ferreira Lima

