Estratégia
Militares

Prova Resolvida

ITA 2021 – 2ª Fase

Autor:
Prof. Thiago Cardoso

Sumário

Prova ITA 2021 – 2ª Fase 3

Olá, Alunos, sejam bem vindos, aqui é o Professor Thiago Cardoso. Estou aqui para comentar a prova do ITA – 2021. Na minha visão, foi a prova mais difícil que eu já vi na minha vida.

Além da dificuldade, havia muitas questões bastantes trabalhosas, o que dificultava bastante que a prova fosse completada em 2 horas, considerando que deveria sobrar cerca de 2 horas para fazer a prova de Matemática.

Eu fico imaginando o que seria uma prova no estilo das provas antigas do ITA (até 2019), em que havia 20 questões objetivas e 10 discursivas. Imagina o grau de dificuldade de uma prova, que tivesse 20 questões objetivas semelhantes à 1ª Fase e as 10 questões discursivas que forma cobradas nessa 2ª Fase.

Se você não se deu bem nessa prova, não se preocupe! Quem tirar 7 nessa prova, tenha certeza de que foi uma boa nota.

Prova ITA 2021 – 2ª Fase

Constantes

Constante de Avogadro (N_A) = $6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Constante de Faraday (F) = $9{,}65 \times 10^4$ C·mol^{-1} = $9{,}65 \times 10^4$ A·s·mol^{-1} = $9{,}65 \times 10^4$ J·V^{-1}·mol^{-1}
Carga elementar = $1{,}60 \times 10^{-19}$ C
Constante dos gases (R) = $8{,}21 \times 10^{-2}$ atm·L·K^{-1}·mol^{-1} = 8,31 J·K^{-1}·mol^{-1} = 1,98 cal·K^{-1}·mol^{-1}
Constante de Planck (h) = $6{,}63 \times 10^{-34}$ J·s
Velocidade da luz no vácuo = $3{,}0 \times 10^8$ m·s^{-1}
Número de Euler (e) = 2,72

Definições

Pressão: 1 atm = 760 mmHg = $1{,}01325 \times 10^5$ N·m^{-2} = 1,01325 bar
Energia: 1 J = 1 N·m = 1 kg·m^2·s^{-2} = $6{,}24 \times 10^{18}$ eV
Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0 °C e 1 atm
Condições ambientes: 25 °C e 1 atm
Condições padrão: 1 bar; concentração 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
EPH = eletrodo padrão de hidrogênio

Massas Molares

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g·mol^{-1})
H	1	1,01
C	6	12,01
N	7	14,01
O	8	16,00
Na	11	22,99
Mg	12	24,31
Al	13	26,98
Cl	17	35,45
S	16	32,06
K	19	39,10

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g·mol^{-1})
Ca	20	40,08
Cr	24	52,00
Fe	26	55,85
Ni	28	58,69
Cu	29	63,55
Ga	31	69,72
Ag	47	107,87
Au	79	196,97
Pb	82	207,19

1. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Sejam dados os seguintes pares redox e sus respectivos potenciais padrão de eletrodo, a 25°C.

Semirreação	E° (V *versus* EPH)
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	–2,37
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	–1,66
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	–0,74
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	–0,44
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	–0,13

Semirreação	E° (V *versus* EPH)
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0,34
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0,80
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	1,50

Com base nessas informações, responda aos itens abaixo sobre a tendência à corrosão de metais em diferentes meios.

a) Apresente os elementos metálicos listados na tabela em ordem decrescente (do maior para o menor) de tendência à corrosão.

b) Se esses elementos metálicos forem mergulhados em uma solução desaerada de H_2SO_4 a 0,5 mol-L^{-1}, quais deles sofrerão corrosão? Justifique.

c) Se a solução do item b) for aerada, a tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada? Se sim, quais sofrerão corrosão? Justifique.

d) Se os elementos metálicos forem mergulhados em uma solução aquosa desaerada de NaOH a 1 mol-L^{-1}, quais deles sofrerão corrosão? Justifique.

e) Se a solução do item d) for substituída por uma de NaOH a 0,1 mol-L^{-1} e aerada, a tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada? Se sim, quais sofrerão corrosão? Justifique.

Dado eventualmente necessário: log 2 = 0,3.

Comentários

a) A tendência à corrosão refere-se ao potencial de oxidação. Portanto, o elemento que tiver maior potencial de oxidação (ou seja, menor potencial de redução) é aquele que possui a maior tendência à corrosão. Portanto, olhando a tabela, podemos separar os elementos em ordem de tendência à corrosão:

$$Mg > Al > Cr > Fe > Pb > Cu > Ag > Au$$

b) A solução desaerada de H_2SO_4 é uma solução em que não há a presença de oxigênio atmosférico. Portanto, a semirreação de redução do hidrogênio é dada por:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \qquad E^0 = 0{,}00\ V$$

Aplicando a equação de Nernst para essa semirreação, temos:

$$E = E^0 - \frac{0{,}059}{n} \cdot \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

Utilizando os valores conhecidos, temos:

$$E = 0 - \frac{0{,}059}{2} \cdot \log \frac{1}{[H^+]^2} = -0{,}059 \cdot pH$$

Mas $pH = -\log(0{,}5) = \log 2 = 3$, portanto:

$$E = -0{,}059 \cdot (2) = -0{,}0177\ V$$

Portanto, sofrerão corrosão todos os elementos cujo potencial padrão de redução seja menor que -0,0177 V. Pela tabela, podemos descobrir quais são esses elementos:

$$Mg, Al, Cr, Fe\ e\ Pb$$

c) Sendo a solução aerada, teremos agora a presença de oxigênio atmosférico. Portanto, devemos utilizar uma outra semirreação de redução:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons H_2O \qquad E^0 = 0{,}00\ V$$

Repetindo o procedimento da alternativa anterior, vamos aplicar a equação de Nernst à semirreação acima:

$$E = 1{,}23 - \frac{0{,}059}{4} \cdot \log\left(\frac{1}{[H^+]^4}\right)$$

$$E = 1{,}23 - 0{,}059.pH$$

Mas $pH = -\log(0{,}5) = \log 2 = 3$, portanto:

$$E = 1{,}23 - 0{,}059.0{,}3 = 1{,}2123\ V$$

Portanto, apenas as espécies cujo potencial padrão for menor que 1,2123 V vão sofrer corrosão. Novamente, pela tabela, vemos que essas espécies são:

$$Mg, Al, Cr, Fe, Pb, Cu\ e\ Ag$$

Ou seja, **a tendência à corrosão é SIM alterada.**

d) Vamos repetir os procedimentos anteriores, agora para uma solução desaerada de NaOH 1 mol.L^{-1}:

Como a solução tem concentração de 1 mol.L^{-1}, sendo NaOH uma base forte, temos:

$$[OH^-] = 1\,mol.L^{-1} \therefore pOH = 0$$

Assim,

$$pH = 14$$

Utilizando novamente as equações do item B, temos:

$$E = 0 - \frac{0{,}059}{2} \cdot \log \frac{1}{[H^+]^2} = -0{,}059 \cdot pH$$

Logo,

$$E = -0{,}059 \cdot 14 = -0{,}826\,V$$

Portanto, apenas as espécies com potencial padrão de redução abaixo de -0,826 V sofrem corrosão. Estas são:

$$Mg\ e\ Al$$

e) Utilizando novamente as equações do item C (solução aerada) teremos:

$$E = 1{,}23 - 0{,}059.pH$$

Como $[OH^-] = 0{,}1\,mol.L^{-1}$,

$$pOH = 1 \rightarrow pH = 13$$

Logo,

$$E = 1{,}23 - 0{,}059.13 = 0{,}463\,V$$

Portanto, as espécies que sofrerão corrosão são agora:

$$Mg, Al, Cr, Fe, Pb\ e\ Cu$$

Gabarito: Discursiva

---

2. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Três regiões industrializadas apresentaram as seguintes concentrações (em partes por milhão em volume) de óxidos gasosos em suas atmosferas:

Região	Gás(es) presente(s)	Concentração (ppm_v)
R	CO_2	$5{,}00 \times 10^2$
S	NO_2	4,00
	NO	$1{,}45 \times 10^1$
T	SO_2	$2{,}00 \times 10^3$

Sabe-se que a chuva ácida se refere à água da chuva com pH menor que 5,6 (equivale a $[H^+] > 2{,}5x10^{-6}$ mol-L^{-1}). Considere a pressão atmosférica igual a 1 atm a formação apenas dos ácidos H_2CO_3, HNO_2 e H_2SO_3, na dissolução dos gases.

a) Determine a concentração molar de H^+ esperada para a água da chuva em casa uma das regiões.

b) Organize as regiões em ordem crescente de pH esperado da água da chuva.

c) Qual(is) região(ões) pode(em) sofrer os efeitos negativos de uma chuva ácida?

Dados eventualmente necessários: K_H = constante da lei Henry, K_a = constante de ionização da espécie ácida A formada na solubilidade do gás X.

Substância X	K_H (mol·atm^{-1}·L^{-1}) $X(g) \rightleftharpoons X(aq)$	K_{a1} $HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$	K_{a2} $HA^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^{2-}(aq)$
CO_2	0,04	$4{,}5 \times 10^{-7}$	$4{,}7 \times 10^{-11}$
NO_2	0,01	$7{,}0 \times 10^{-4}$	———
NO	0,002		
SO_2	0,04	$1{,}2 \times 10^{-2}$	$6{,}6 \times 10^{-8}$

Comentários

a) Vamos analisar as reações que provocam a chuva ácida nas três regiões:

- Região R:

Nessa região, ocorre a seguinte solubilização:

$$CO_2(g) \rightarrow CO_2(aq)$$

Utilizando a lei de Henry e os dados do enunciado, temos:

$$[CO_2(Aq)] = K_H.C$$

Sendo $C_{CO_2} = 1atm \cdot 5 \cdot 10^2 ppm_v \cdot 10^{-6} = 5 \cdot 10^{-4}\ atm$

$$[CO_2(Aq)] = 4.10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 20.10^{-6} = 2.10^{-5}\ mol/L$$

Agora que sabemos a concentração de CO_2 solubilizado, devemos calcular o valor da concentração de H^+ (aq) para a ionização dessa espécie, segundo a reação:

$$CO_2(aq) + H_2O \rightarrow H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

Para essa equação, temos o valor do K_{a_1}, fornecido pelo enunciado.

$$K_{a_1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

Como o H^+ e o HCO_3^- são produzidos na mesma proporção estequiométrica, podemos utilizar $[HCO_3^-] = [H^+]$. Logo, pela lei de Ostwald:

$$[H^+]^2 = K_{a_1} \cdot [CO_2] = 4{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 9 \cdot 10^{-12}$$

Portanto,

$$\boldsymbol{[H^+] = 3 \cdot 10^{-6}\ mol.L^{-1}}$$

Nesse ponto, é importante que se compare os valores do K_{a_1}e do K_{a_2} para todas as espécies apresentadas no enunciado. Apesar de alguns dos ácidos formados serem polipróticos (como o H_2CO_3, por exemplo), os valores das constantes para a segunda ionização são todos muito menores que os valores das constantes para a primeira ionização. Portanto, o H^+ produzido nas segundas ionizações pode ser desprezado nos cálculos.

- Região S:

Inicialmente, ocorrem as solubilizações:

$$NO_2(g) \rightarrow NO_2(aq)$$

$$NO(g) \rightarrow NO(aq)$$

De modo que, analogamente às contas realizadas para a região R, temos:

$$[NO_2(aq)] = 10^{-2}.4.10^{-6} = 4.10^{-8}\ mol/L$$

$$[NO(aq)] = 2.10^{-3}.1{,}45.10^{1}.10^{-6} = 2{,}9.10^{-8}\ mol/L$$

Nessa região, ocorre uma reação diferente da que estamos habituados na química inorgânica. Apesar de o NO ser um óxido neutro (ou seja, que não reage com a água), ele é capaz de reagir com o NO_2, formando ácido nitroso, segundo a reação:

$$NO_2(aq) + NO\ (aq) + H_2O(l)\ \rightarrow 2\ H^+(Aq) + 2\ NO_2^-(aq)$$

Para essa reação, utilizaremos o único valor de K_a fornecido na tabela do enunciado. De modo que:

$$K_A = \frac{[H^+]^2[NO_2^-]^2}{[NO_2][NO]}$$

Como o H^+ e o NO_2^- são produzidos na mesma proporção estequiométrica, podemos utilizar $[NO_2^-] = [H^+] = x$. Logo,

$$K_A = \frac{x^4}{4.10^{-8}.2{,}9.10^{-8}} = 7.10^{-4} \therefore x^4 = (7.4.2{,}9).10^{-4-8-8} = 81.10^{-20}$$

$$\boldsymbol{x = [H^+] = 3 \cdot 10^{-5}\ mol.L^{-1}}$$

- Região S:

Por fim, na região S, ocorre a seguinte solubilização:

$$SO_2(g) \rightarrow SO_2(aq)$$

De modo que, analogamente às regiões anteriores, calculamos:

$$[SO_2(aq)] = K_H.C = 4.10^{-2}.2.10^3.10^{-6} = 8.10^{-5}\ mol/L$$

Em seguida, temos a ionização da espécie:

$$SO_2(aq) + H_2O \rightarrow H^+ + HSO_3^-(aq)$$

Para essa reação, temos, da lei de Ostwald:

$$[H^+]^2 = K_a.M = 1{,}2.10^{-2}.8.10^{-5} = \frac{9{,}6.10^{-7} mol}{L} = 96.10^{-8}$$

Portanto,

$$\boldsymbol{[H^+] = \sqrt{96}.10^{-4}\frac{mol}{L} = 9{,}8.10^{-4}\ mol/L}$$

b) Podemos classificar as regiões em ordem crescente de pH a partir da análise das concentrações encontradas para o íon H^+ em cada uma delas. Lembrando que

$$pH = -\log[H^+]$$

Quanto maior a concentração de H^+, menor o valor do pH. Portanto, temos a seguinte ordem crescente:

$$Região\ R > Região\ S > Região\ T$$

c) Segundo o enunciado, apenas as chuvas cujo pH da água é menor que 5,6 ($[H^+] > 2{,}5 \cdot 10^{-6}\ mol.L^{-1}$) classificam-se como chuvas ácidas. Portanto**, todas as regiões apresentam chuva ácida**, uma vez que todos os valores de $[H^+]$ encontrados superam o valor explicitado.

Gabarito: Discursiva

---

3. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Um reator químico, projetado com uma válvula de alívio de pressão que é acionada a 8,5 atm, contém uma mistura gasosa composta por quantidade iguais de um reagente (A) e de uma substância inerte (B), a 10°C e 2 atm. AO elevar rapidamente a temperatura do reator para 293°C, o reagente A começa a se decompor de acordo com a seguinte equação estequiométrica genérica:

$$2A(g) \rightarrow 3C(g) + 4D(g) + E(g)$$

Sabendo que a velocidade de consumo de A nessa temperatura é dada por $V_A = -0{,}25 \times (PA)^o$ (em $atm \cdot h^{-1}$), onde P_A corresponde à pressão parcial da substância A, responda:

a) Após quanto tempo a reação a válvula de alívio é acionada?

b) Quais as pressões parciais de cada espécie (A, B, C, D e E) presente no reator no momento do acionamento da válvula de alívio?

c) Assumindo 100% de rendimento da reação, qual a quantidade máxima de mistura gasosa que pode ser adicionada ao reator sem que a válvula de alívio seja acionada?

Comentários

a) No princípio, tínhamos a pressão total do recipiente igual a 2 atm, em uma temperatura de 10°C. Nesse contexto, temos:

$$P_A + P_B = 2$$

Como os gases estão em iguais quantidades, podemos afirmar:

$$P_A = P_B$$

$$P_A + P_A = 2$$

$$2P_A = 2$$

$$P_A = 1\ atm$$

Rapidamente, a temperatura é elevada à 293°C. Assim, da lei de Charles, temos:

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_{A_0}}{T_{A_0}}$$

$$\frac{1}{10 + 273} = \frac{P_{A_0}}{293 + 273}$$

$$\frac{1}{283} = \frac{P_{A_0}}{566}$$

$$P_{A_0} = \frac{566}{283} = 2\ atm$$

Essa é a pressão parcial de A antes da reação química começar a acontecer. Ainda, lembre-se que a proporção da mistura gasosa não se altera, ou seja, A:B permanece 1:1 na nova temperatura. Então:

$$P_{A_0} = P_{B_0} = 2\ atm$$

Ao chegar em 293°C, a reação se inicia. Então, vamos escrever o andamento da reação em função da pressão parcial dos gases, seguindo a proporção estequiométrica. Desse modo, temos:

	$2A\ (g)$	$\rightarrow$	$3C\ (g)$	$+$	$4D\ (g)$	$+$	$E\ (g)$
$Início$:	2		0		0		0
Fim:	$2 - x$		$\frac{3}{2}x$		$2x$		$\frac{1}{2}x$

Como a válvula é acionada quando o sistema atinge 8,5 atm, vem:

$$P_{A_f} + P_B + P_C + P_D + P_E = 8{,}5$$

Aqui, lembre-se que B é inerte. Logo, P_B se mantém inalterada. Assim, temos:

$$2 - x + 2 + \frac{3}{2}x + 2x + \frac{1}{2}x = 8{,}5$$

$$-x + 4x = 8{,}5 - 4$$

$$3x = 4{,}5$$

$$x = \frac{4{,}5}{3} = 1{,}5\ atm$$

Logo, no momento do acionamento do alívio, temos:

$$P_{A_f} = 2 - x = 2 - 1{,}5 = 0{,}5\ atm$$

Da lei de velocidade à 293°C, vem:

$$V_A = -0{,}25 \cdot (P_A)^0 = -0{,}25 \cdot 1 = -0{,}25$$

Então, temos que a velocidade é de ordem zero em relação à A. Daí, vem:

$$\frac{P_{A_{final}} - P_{A_{inicial}}}{\Delta t} = V_A$$

$$\frac{0{,}5 - 2}{\Delta t} = -0{,}25$$

$$-\frac{1{,}5}{\Delta t} = -0{,}25$$

$$\Delta t = \frac{1{,}5}{0{,}25} = 6$$

$$\Delta t = 6\ horas$$

b) Ora, basta calcularmos as pressões que colocamos em função de x. Daí, podemos escrever:

$$P_A = 2 - x = 2 - 1{,}5 = 0{,}5\ atm$$

$$P_B = 2\ atm$$

$$P_C = \frac{3}{2}x = \frac{3}{2} \cdot 1{,}5 = 2{,}25\ atm$$

$$P_D = 2x = 2 \cdot 1{,}5 = 3\ atm$$

$$P_E = \frac{1}{2}x = \frac{1}{2} \cdot 1{,}5 = 0{,}75\ atm$$

c) Considerando 100% da reação química, temos que não haverá A na situação limite, ou seja, quando a válvula de alívio estiver na iminência de abrir, o que ocorre à 8,5 atm. Nesse caso, temos:

$$P_{A_f} = 0\ (após\ a\ reação)$$

Contudo, antes da reação, tínhamos A e B na mesma proporção. Logo, consideramos, naquele momento:

$$P_A = P_B$$

Agora, o quadro reacional fica:

	$2A\ (g)$	$\rightarrow$	$3C\ (g)$	$+$	$4D\ (g)$	$+$	$E\ (g)$
$Início$:	P_A		0		0		0
Fim:	$P_{A_f} = P_A - P_A = 0$		$\frac{3}{2}P_A$		$2P_A$		$\frac{1}{2}P_A$

Então, temos:

$$P_{A_f} + P_B + P_C + P_D + P_E \leq 8{,}5$$

$$0 + P_A + \frac{3}{2}P_A + 2P_A + \frac{1}{2}P_A \leq 8{,}5$$

$$5P_A \leq 8{,}5$$

$$P_A \leq \frac{8{,}5}{5}$$

$$P_A \leq 1{,}7\ atm$$

Logo, ao chegar em 293°C, teremos uma mistura gasosa de pressão P, tal que:

$$P_A + P_B = P$$

Aqui, lembre-se que $P_A = P_B$. Daí, vem:

$$P_A + P_A = P$$

$$P = 2P_A = 2 \cdot 1{,}7$$

$$P = 3{,}4\ atm$$

Contudo, a mistura gasosa é colocada no reator à 10°C. Então, concluímos:

$$\frac{P_{mistura}}{T_0} = \frac{P}{T_f}$$

$$\frac{P_{mistura}}{10 + 273} = \frac{3{,}4}{293 + 273}$$

$$\frac{P_{mistura}}{283} = \frac{3{,}4}{566}$$

$$P_{mistura} = \frac{283}{566} \cdot 3{,}4 = \frac{3{,}4}{2}$$

$$P_{mistura} = 1{,}7\ atm$$

Assim, devemos colocar uma mistura gasosa de 1,7 atm a 10°C para que não haja acionamento da válvula de alívio após a reação.

Gabarito: a) 6h; b) P_A =0,5 atm; c) 1,7 atm

---

4. (ITA 2021 – 2ª Fase)

O poder calorífico é um indicativo de potencial energético dos combustíveis, sendo que a diferença entre o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) equivale à energia necessária para a vaporização da água formada numa reação de combustão completa. Sabe-se que o PCS do metano é 55 $MJ \cdot kg^{-1}$ e do etanol é 30 $MJ \cdot kg^{-1}$ e que a entalpia de vaporização da água é $\Delta H_{vap,H2O}$ = 44 $kJ \cdot mol^{-1}$.

a) Calcule os valores do PCI do metano e do etanol, em $kJ \cdot mol^{-1}$.

b) Sabendo que o gás natural é composto principalmente por metano e que os outros componentes possuem PCS muito inferiores as deste gás, estime a porcentagem em massa de metano presente em um gás natural cujo PCS = 52 $MJ \cdot kg^{-1}$.

c) Explique por que o PCS do metano é muito superior ao do etanol.

Comentários

a) Aqui, temos por definição do enunciado:

$$PCS - PCI = n \cdot \Delta H_{vap,H_2O}$$

Nesse ponto, "n" é o número de mols liberados na combustão da espécie que estamos analisando. Como queremos em KJ·mol^{-1}, vamos converter o PCS do metano e do etanol. Daí, vem:

$$M_{CH_4} = 1 \cdot 12 + 4 \cdot 1 = 16\ g/mol$$

$$M_{etanol} = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 46\ g/mol$$

$$PCS_{CH_4} = 55 \cdot 10^3 \frac{KJ}{Kg} = 55 \frac{KJ}{g} = 55 \cdot 16 \frac{KJ}{mol} = 880\ KJ/mol$$

$$PCS_{etanol} = 30 \cdot 10^3 \frac{KJ}{Kg} = 30 \frac{KJ}{g} = 30 \cdot 46 \frac{KJ}{mol} = 1380\ KJ/mol$$

Então, temos para o CH_4:

$$CH_4\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g)$$

$$880 - PCI_{CH_4} = 2 \cdot 44$$

$$880 - PCI_{CH_4} = 88$$

$$PCI_{CH_4} = 792\ KJ/mol$$

Por outro lado, para o etanol, vem:

$$C_2H_6O + O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (g)$$

$$1380 - PCI_{etanol} = 3 \cdot 44$$

$$1380 - PCI_{etanol} = 132$$

$$PCI_{etanol} = 1248\ KJ/mol$$

b) Partindo de 1kg de CH_4, temos, da definição de poder calorífico:

$$PCS = \frac{Q}{m}$$

$$1\ kg\ de\ CH_4 \rightarrow Q_{CH_4} = m \cdot PCS_{CH_4} = 55\ MJ$$

$$m_{gas} \rightarrow Q_{gas} = m_{gas} \cdot PCS_{gas}$$

Faça $Q_{gas} = Q_{CH4}$, visando o cálculo da massa de gás necessária para alcançar o calor de 1kg de metano, temos:

$$m_{gas} \cdot PCS_{gas} = 55$$

$$m_{gas} \cdot 52 = 55$$

$$m_{gas} = \frac{55}{52} = 1{,}06\ kg$$

Dessa forma, como $PCS_{metano} >> PCS_{gases}$, temos que em 1,06 kg de gás natural, teremos 1 kg de metano. Logo, o teor de metano em massa é:

$$\sigma_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{m_{gas}} = \frac{1}{1{,}06} = 0{,}943 = 94{,}3\ \%$$

c) Note que o etanol já é parcialmente oxidado, visto que apresenta oxigênios em sua estrutura orgânica, estando em um estado de oxidação mais elevado que o metano.

Desse modo, parte da energia necessária para levar o hidrocarboneto correspondente a sua combustão completa já foi utilizada, pois o etanol poderia funcionar como um estado intermediário desse processo.

Outro ponto importante é que o etanol tem massa molar superior à do metano. Desse modo, embora a energia liberada por mol seja superior, o poder calorífico por quilograma pode ser inferior.

Gabarito: a) 792 kJ/mol e 1248 kJ/mol; b) 94,3%; c) discursiva

---

5. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Sulfeto de níquel é pouco solúvel em água, apresentando a constante do produto de solubilidade igual a $K_{ps} = 4. \times 10^{-19}$. Ao adicionar 18,15g desse sal a 1L de água e, em seguida, ajustar o pH do meio com adição de ácido sulfúrico, observou-se a solubilidade do sal com formação de ácido sulfídrico. Desprezando-se a variação de volume do meio reacional pela adição do ácido e dadas as constantes de ionização do ácido sulfídrico $K_{a1} = 1 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 1 \times 10^{-14}$, determine:

a) A constante de equilíbrio K da reação de solubilização do sulfeto de níquel em meio ácido.

b) A faixa de valores de pH na qual todo o sulfeto de níquel é solubilizado.

c) A porcentagem de sulfeto de níquel solubilizado quando o pH do meio for 3.

Comentários

a) Segundo o sulfeto de níquel pode ser dissolvido em uma solução ácida, com formação do ácido sulfídrico. Trata-se, portanto, da seguinte reação.

$$\boldsymbol{NiS\ (s) + 2H^{+}}(aq) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + \boldsymbol{H_2S\ (aq)} \quad K = \frac{[Ni^{2+}][H_2S]}{[H^+]^2}$$

Podemos trabalhar a constante de equilíbrio da equação da seguinte forma, escrevendo-a em função das constantes de equilíbrio fornecidas no enunciado.

$$K = \frac{[Ni^{2+}][H_2S]}{[H^+]^2} = \underbrace{\boxed{\frac{[Ni^{2+}].[S^{2-}]}{1}}}_{\boldsymbol{K_{PS}}} \underbrace{\boxed{\frac{[HS^-]}{[H^+][S^{2-}]}}}_{\boldsymbol{K_{a1}^{-1}}} \cdot \underbrace{\boxed{\frac{[H_2S]}{[HS^-][H^+]}}}_{\boldsymbol{K_{a2}^{-1}}} = \frac{K_{PS}}{Ka_1 Ka_2}$$

Outra forma de chegar a essa conclusão seria trabalhando diretamente as definições das constantes de equilíbrio das reações fornecidas no enunciado.

$$NiS\ (s) \leftrightarrows Ni^{2+}(aq) + S^{2-}\ (aq) \quad K_{PS} = [Ni^{2+}][S^{2-}]$$

$$H_2S\ (s) \leftrightarrows H^+(aq) + HS^-\ (aq) \quad Ka_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

$$HS^-\ (s) \leftrightarrows H^+(aq) + S^{2-}\ (aq) \quad Ka_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

Podemos inverter as duas últimas equações e somar tudo.

$$NiS\ (s) \leftrightarrows Ni^{2+}(aq) + S^{2-}\ (aq) \qquad K_{PS} = [Ni^{2+}][S^{2-}]$$

$$H^+(aq) + HS^-\ (aq) \leftrightarrows H_2S\ (s) \qquad Ka_1^{-1} = \frac{[H_2S]}{[H^+][HS^-]}$$

$$H^+(aq) + S^{2-}\ (aq) \leftrightarrows HS^-\ (s) \qquad Ka_2 = \frac{[HS^-]}{[H^+][S^{2-}]}$$

$$NiS\ (s) + 2H^+(aq) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + H_2S\ (aq) \qquad K = \frac{K_{PS}}{Ka_1.Ka_2}$$

Dessa forma, a constante de equilíbrio para essa reação pode ser obtida:

$$K = \frac{K_{PS}}{Ka_1.Ka_2} = \frac{4.10^{-19}}{1.10^{-7}.1.10^{-14}} = 4.10^{-19+7+14} = 4.10^{-19+21} = 4.10^2 = 400$$

$$\therefore K = \frac{[Ni^{2+}][H_2S]}{[H^+]^2} = 400$$

b) O número de mols de sulfeto de níquel (NiS) que se deseja dissolver pode ser obtido como a razão entre a massa da amostra e a massa molar da substância.

$$M = 58{,}7 + 32 = 90{,}7\ g/mol$$

$$n_{NiS} = \frac{m_{NiS}}{M_{NiS}} = \frac{18{,}15}{90{,}7} \cong 0{,}2\ mol$$

Como o volume total da solução é igual a 1 L e a estequiometria do sal envolve os íons na proporção 1:1, a concentração de íons níquel final será:

$$[Ni^{2+}] = \frac{0{,}2}{1} = 0{,}2\ mol/L$$

Agora, voltemo-nos para a reação de dissolução do sulfeto de níquel pela

	$NiS\ (s)$	$+$	$2\ H^+(aq)$	$\rightarrow$	$Ni^{2+}(aq)$	$+$	$H_2S\ (aq)$
início	$0{,}2\ mol$		?		$0\ mol$		$0\ mol$
reage	$0{,}2\ mol$		$0{,}4\ mol$		$0{,}2\ mol$		$0{,}2\ mol$
equilíbrio	$0\ mol$		?		$0{,}2\ mol$		$0{,}2\ mol$

Portanto, considerando que o sal é completamente dissolvido, as concentrações finais de íons níquel e moléculas de H_2S são iguais a 0,2 mol/L. Substituindo esses valores na constante de equilíbrio da reação de dissolução, teremos:

$$K = \frac{[Ni^{2+}][H_2S]}{[H^+]^2} = 400$$

Como queremos que o sulfeto de níquel seja completamente dissolvido, a razão das concentrações deve ser menor ou igual a 400. Menor, porque a solução pode ser insaturada. A igualdade representaria uma solução saturada de sulfeto de níquel.

$$\frac{0{,}2.0{,}2}{[H^+]^2} \leq 400$$

$$\therefore [H^+]^2 \geq \frac{0{,}2.0{,}2}{400} = \frac{0{,}04}{400} = \frac{4.10^{-2}}{4.10^2} = 10^{-4}$$

$$\therefore [H^+] \geq \sqrt{10^{-4}} = 10^{-2}$$

$$\therefore pH \leq 2$$

Portanto, todo o sulfeto de níquel pode ser dissolvido em pH menor ou igual a 2.

c) Vamos voltar à constante de equilíbrio da reação de dissolução do sulfeto de níquel.

$$K = \frac{[Ni^{2+}][H_2S]}{[H^+]^2} = 400$$

Como vimos, a formação de íons Ni^{2+} e de molécula H_2S acontece na proporção 1:1 durante a dissolução do sal. Portanto, as duas concentrações são iguais.

$$K = \frac{x.x}{(10^{-3})^2} = 400$$

$$x^2 = 400.(10^{-3})^2 = 4.10^2.10^{-6} = 4.10^{-4}$$

$$\therefore x = \sqrt{4.10^{-4}} = 2.10^{-2}\ mol/L$$

$$[Ni^{2+}] = 2.10^{-2} = 0{,}02\ mol/L$$

Considerando que o total que poderia ser dissolvido é igual a 0,2 mol/L, teremos:

$$\%dissolvido = \frac{0{,}02}{0{,}2} = 0{,}10 = 10\%$$

Gabarito: a) 400; b) pH ≤ 2; c) 10%

---

6. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Considere a combustão de um determinado alceno com uma quantidade definida de ar em excesso. Considere, ainda, que o ar é composto apenas por nitrogênio e oxigênio numa proporção molar de 3,76 e que o nitrogênio não sofre oxidação durante a combustão. Para esta reação, determine a porcentagem do(s) gás(es) em casa uma das situações descritas abaixo.

a) Na combustão incompleta do alceno com ar em excesso, além dos produtos esperados numa combustão completa, há a formação do monóxido de carbono na proporção molar de 1 para 8 em relação ao dióxido de carbono. Além disso, a quantidade em mol de O_2 que sobrou após a reação é igual à de carbono no início da reação. Com base nessas informações, determine a composição percentual aproximada dos gases resultantes da reação, considerando a remoção prévia da água.

b) Determine o percentual de ar em excesso na reação de combustão completa do alceno.

Comentários

a) A fórmula molecular dos alcenos é C_nH_{2n}. O número de átomos de carbono nesse composto é igual a **n.** Segundo o enunciado, a proporção molar de CO para CO_2 é de 1 para 8. Sendo assim, são produzidos **n/9** mols de CO e **8n/9** mols de CO_2.

$$C_nH_{2n} + w\ O_2(g) \rightarrow \frac{n}{9}\ CO\ (g) + \frac{8n}{9}\ CO_2(g) + n\ H_2O\ (l)$$

Vamos, então, balancear o número de mols de oxigênio na equação.

$$2.w = \frac{n}{9} + 2 \cdot \frac{8n}{9} + n.1 = \frac{n + 16n + 9n}{9} = \frac{26n}{9}$$

$$\therefore w = \frac{26n}{9.2} = \frac{13n}{9}$$

Segundo o enunciado, o excesso de número de mols de O_2 é igual ao número de mols de carbono nos reagentes. Nos reagentes, temos **n** átomos presentes na espécie C_nH_{2n}.

$$n_{O_2}^{excesso} = n$$

Portanto, o número de mols de O_2 total inserido no sistema reacional é:

$$n_{O_2}^{total} = w + n_{O_2}^{excesso} = \frac{13n}{9} + n = \frac{22n}{9}$$

Como a proporção molar de N_2 para O_2 é igual a 3,76, temos que o número de mols de N_2 é:

$$n_{N_2} = 3{,}76 \cdot \frac{22n}{9} \cong 9{,}2.n$$

Dessa forma, o número de mols de gases no total da reação pode ser obtido como a soma do número de mols de CO, CO_2, excesso de O_2 e N_2, tendo em vista que o N_2 não reagiu.

$$n_{gases} = n_{CO} + n_{CO_2} + n_{O_2}^{excesso} + n_{N_2} = \frac{n}{9} + \frac{8n}{9} + n + 9{,}2.n = 11{,}2.n$$

Portanto, as proporções molares finais dos gases presentes na reação são:

$$\%CO = \frac{n_{CO}}{n_{gases}} = \frac{n/9}{11{,}2.n} = \frac{1}{9.11{,}2} \cong 0{,}01 = 1\%$$

$$\%CO_2 = \frac{n_{CO_2}}{n_{gases}} = \frac{8n/9}{11{,}2.n} = \frac{8}{9.11{,}2} \cong 0{,}08 = 8\%$$

$$\%O_2 = \frac{n_{O_2}^{excesso}}{n_{gases}} = \frac{n}{11{,}2.n} = \frac{1}{11{,}2} \cong 0{,}09 = 9\%$$

$$\%N_2 = \frac{n_{N_2}}{n_{gases}} = \frac{9{,}2.n}{11{,}2.n} = \frac{9{,}2}{11{,}2} \cong 0{,}82 = 82\%$$

b) Devemos calcular o percentual de excesso de oxigênio como a razão entre o número de mols de O_2 em excesso pelo total.

$$\%excesso = \frac{n_{O_2}^{excesso}}{n_{O_2}^{total}} = \frac{n}{\frac{22}{9} \cdot n} = \frac{9}{22} \cong 0{,}409 = 40{,}9\%$$

Portanto, o excesso de oxigênio corresponde a 40,9% do que foi adicionado no sistema reacional.

Gabarito: a) 1%; 8%; 9%; 82%; b) 40,9%

---

7. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Responda às seguintes questões:

a) Sabe-se que a primeira afinidade eletrônica do oxigênio é exotérmica (-141 kJ·mol^{-1}) e a segunda é altamente endotérmica (+798 kJ·mol^{-1}). Justifique a razão pela qual a maioria dos compostos iônicos contendo oxigênio são encontrados na forma do ânion O^{2-}.

b) A primeira energia de ionização para o oxigênio (1313,9 kJ·mol^{-1}) é menor do que a primeira energia de ionização para o nitrogênio (1402,3 kJ·mol^{-1}), enquanto um comportamento oposto

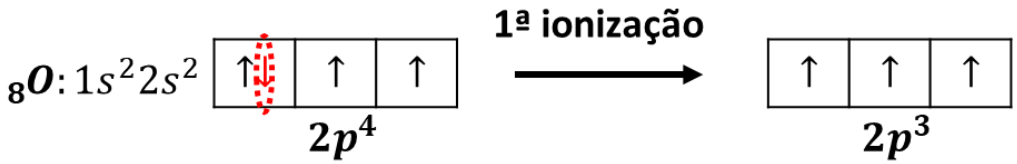
é observado para a segunda energia de ionização para oxigênio (3388,3 kJ·mol^{-1}) e nitrogênio (2856 kJ·mol^{-1}). Justifique esse comportamento.

c) A primeira energia de ionização para o sódio (495,8 kJ·mol^{-1}) é consideravelmente maior que a do potássio (418,8 kJ·mol^{-1}). Um comportamento semelhante pode ser observado para o magnésio (737,7 kJ·mol^{-1}) e para o cálcio (589,8 kJ·mol^{-1}). No entanto, essa tendência não é observada para os elementos alumínio (577,5 kJ·mol^{-1}) e gálio (578,8 kJ·mol^{-1}). Justifique esses comportamentos.

Comentários

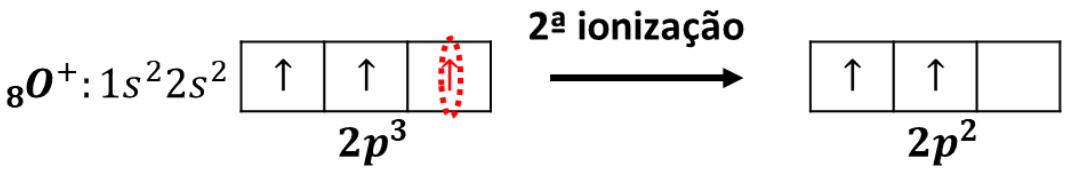
a) O íon óxido (O^{2-}) apresenta uma carga elevada e um raio iônico pequeno. Desse modo, a energia reticular dos seus compostos iônicos tende a ser bastante elevada. Como a energia reticular favorece a estabilidade dos compostos iônicos, esse fato contribui para a estabilidade dos compostos formados por esse íon.

b) Na configuração eletrônica do estado fundamental, o átomo de oxigênio possui dois elétrons emparelhados em um de seus orbitais **2p**, o que gera uma repulsão nesses orbitais. Dessa forma, a primeira ionização do átomo de oxigênio provoca um alívio nessa repulsão, atingindo uma configuração eletrônica semiestável.



Por esse motivo, a primeira energia de ionização do oxigênio é anormalmente baixa, sendo até mesmo inferior à do nitrogênio.

Por outro lado, na segunda ionização, não existe mais esse efeito, de modo que, para a segunda ionização, o átomo de oxigênio segue a regra geral da tabela periódica, que preconiza que a energia de ionização cresce para a direita.



c) A principal diferença entre as famílias I-A e II-A e a família III-A é que, nessa última família, há a blindagem dos orbitais **d**, que é mais fraca que as blindagens dos orbitais **s** e **p.**

$\boldsymbol{Na}: [Ne]3s^1$ $\boldsymbol{Al}: [Ne]3s^2 3p^1$

$\boldsymbol{K}: [Ne]3s^2 3p^6 4s^1$ $\boldsymbol{Ga}: [Ne]\mathbf{3s^2 3p^6} 4s^2 \mathbf{3d^{10}} 4p^1$

Gabarito: discursiva

---

8. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Considere a reação de oxirredução não balanceada de um mol de sulfato de chumbo com ácido hipocloroso, a 25°C.

$$1PbSO_4(s) + HOC\ell(aq) \longrightarrow C\ell_2(g) + PbO_2(s) + HSO_4^-(aq) + H^+(aq)$$

Para esta reação, a variação de entalpia padrão é ΔH_r^o = +19,9 kJ. Sabe-se que o potencial de eletrodo padrão da espécie que sofre oxidação é +1,63 V e o da espécie que sofre redução é +1,61 V.

a) Escreva as semirreações, a reação global balanceada e o potencial padrão da reação global.

b) Determine a variação de energia interna da reação (ΔU_r^o), considerando comportamento ideal das espécies.

c) Justifique termodinamicamente a diferença entre os valores de ΔH_r^o e ΔU_r^o para a reação acima.

Comentários

Utilizando os dados do enunciado, vamos resolver essa questão por alternativas.

a) As semirreações e a reação global, bem como seus respectivos potenciais padrão, são dados por:

Reação **Potenciais**

$$2HOCl(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2H_2O(l) \qquad E^0 = +1{,}61\,V$$

$$PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons PbO_2(s) + 3H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2e^- \qquad E^0 = -1{,}63\,V$$

$$PbSO_4(s) + 2HOCl(aq) \rightleftharpoons PbO_2(s) + Cl_2(g) + HSO_4^-(aq) + H^+(aq) \qquad E^0 = -0{,}02\,V$$

b) Do enunciado, temos:

$$\Delta H_r^0 = +19{,}9\,kJ$$

Mas também sabemos que a variação de entalpia da reação pode ser calculada da seguinte forma:

$$\Delta H_r^0 = \Delta U_r^0 + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Sendo Δn a variação da quantidade, em mols, de moléculas gasosas, dos reagentes para os produtos. Observando a reação global, vemos que $\Delta n = 1$. Portanto, sendo $R = 8{,}31\,J.mol^{-1}.K^{-1}$ e $T = 25 + 273 = 298\,K$, temos:

$$19{,}9 \cdot 10^3 = \Delta U_r^0 + 1 \cdot 8{,}31 \cdot 298$$

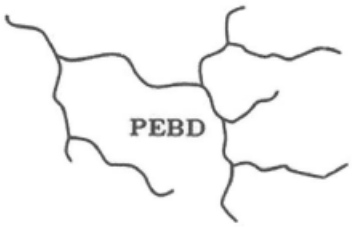
$$\therefore\ \Delta U_r^0 = +17{,}423\,kJ$$

c) Do item anterior, vemos que $|\Delta U_r^0| < |\Delta H_r^0|$. Isso ocorre devido à formação do $C\ell_2$. Uma parte do calor recebido pela reação ($\Delta H_r^0 > 0$) é utilizado para realização do trabalho de expansão das moléculas gasosas.

Gabarito: a) – 0,02 V; b) 17,4 kJ/mol; c) trabalho

9. (ITA 2021 – 2ª Fase)

O polietileno é um polímero largamente utilizado devido às suas características estruturais e às suas propriedades. Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, diferentes tipos de polietileno podem ser produzidos. Dois dos principais tipos de polietileno são: polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD), ilustrados abaixo:



a) Escreva a fórmula estrutural do monômero do polietileno e também do produto de polimerização com três unidades repetitivas do monômero. Qual é o nome dessa reação de polimerização?

b) Como a linearidade da cadeia do polímero afeta sua rigidez? Pelo critério de linearidade, qual dos dois polímeros (PEBD ou PEAD) seria mais rígido?

c) Como a cristalinidade de um polímero afeta sua transparência/opacidade? Pelo critério da cristalinidade, qual dos dois polímeros (PEBD ou PEAD) teria maior transparência?

Comentários

a) As fórmulas estruturais dos monômeros serão exibidas a seguir:

Etileno:

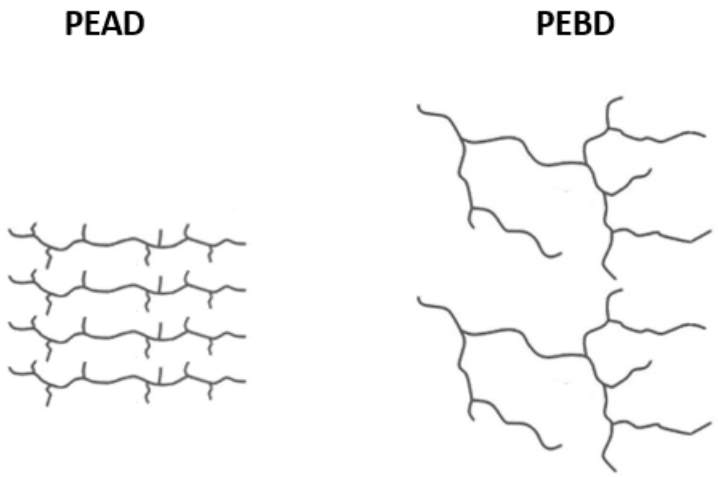
$$H_2C{=}CH_2$$

Polietileno:

$$\left[CH_2-CH_2\right]_n \quad \text{ou} \quad \left[\ \right]_n$$

Essa polimerização chama-se “Polimerização de adição”.

b) Quanto mais linear uma cadeia polimérica, mais fácil é para as moléculas agruparem-se entre elas, favorecendo o aumento das forças intermoleculares na cadeia.



Portanto, como o PEAD é mais linear, suas moléculas ficam mais agrupadas, de modo que ele representa o polímero mais rígido.

c) Da mesma forma que explicada no item B, quanto mais compacto for o polímero, maior a sua opacidade, porque cada uma das camadas de polímeros filtra a luz. Quanto mais camadas, maior será a dificuldade de a luz atravessar a estrutura do polímero. Portanto, o PEAD também será o polímero mais opaco.

Dessa forma, quanto mais linearizada for a cadeia do polímero, maior será a sua rigidez e maior será a sua opacidade.

Gabarito: discursiva

---

10. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Considere o composto 2,4-pentanodiona.

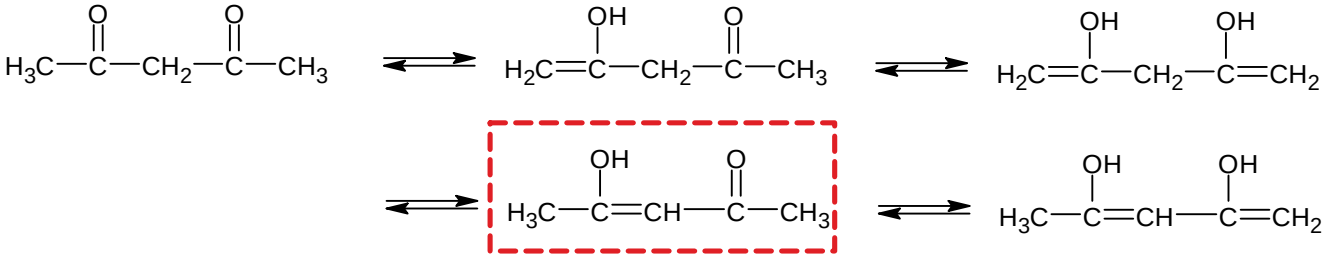
a) Escreva, utilizando fórmulas estruturais, a equação química que representa o equilíbrio tautomérico deste composto com a sua forma enólica.

b) Desenhe as estruturas de ressonância da forma enólica do item a).

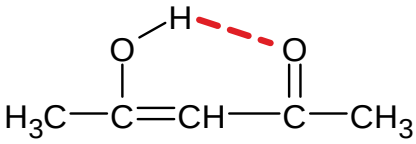
c) Explique por que a 2,4-pentanodiona é um composto ácido.

Comentários

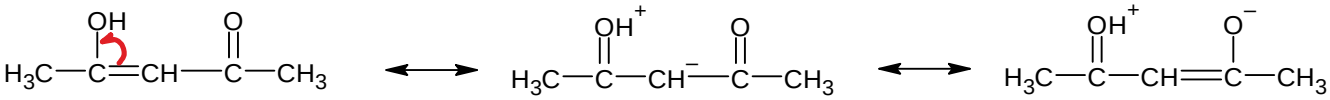
a) A dicetona em apreço apresenta várias estruturas tautoméricas.



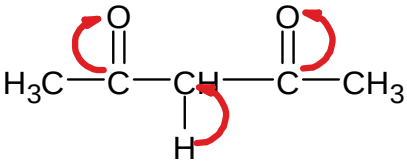
A estrutura em destaque é especialmente estável, porque há ressonância entre as ligações duplas e também porque o hidrogênio do enol se estabiliza por ligações de hidrogênio com a carbonila.



b) É importante observar as estruturas de ressonância característica das cetonas.



c) Como as carbonilas são fortes grupos removedores de elétrons, o hidrogênio alfa a ambas as carbonilas apresenta um relativo caráter ácido.



Gabarito: discursiva