

COMENTÁRIO DA PROVA DE QUÍMICA

Reiterando o que destacamos na 1ª fase, sabemos que para manter a lisura da prova, ela deve passar pelo menor número de mãos possível. Porém, uma avaliação final técnica e criteriosa é indispensável para que não ocorram as imprecisões e erros como nas questões 1, 2 (itens b e c) e 5 (se não for admitido que em vez de etano é o eteno, não há resolução).

Apesar de sentirmos falta de alguns conteúdos importantes, o que é aceitável, a prova teve boa abrangência, com testes de diferentes graus de dificuldades e, por isso, permitirá a seleção dos candidatos realmente mais bem preparados.

Para nossa satisfação, vemos ano a ano uma prova em constante evolução. Esperamos, no entanto, que nas próximas edições, os erros comprometedores, presentes tanto na 1ª como na 2ª fase, não mais ocorram.

Nossos parabéns aos organizadores do exame vestibular de Química da UFPR.

Professores de Química do Curso Positivo.

PROVA COMENTADA PELOS PROFESSORES DO CURSO POSITIVO

Vestibular UFPR 2009/2010 - 2ª Fase

QUÍMICA



- 01 - Escreva a fórmula estrutural e classifique as diferentes ligações químicas presentes na molécula de formiato de sódio (CHO_2Na), de acordo com a teoria de Linus Pauling, considerando que o número atômico e a eletronegatividade dos átomos são, respectivamente: C = 6 e 2,5; H = 1 e 2,1; O = 8 e 3,5; Na = 11 e 0,9.

Comentário:

Formiato de sódio



De acordo com a teoria de **Linus Pauling**, quando a diferença de **eletronegatividade** entre os átomos dos elementos que participam da ligação é **maior** que **1,6**, a ligação é predominantemente **iônica** e se essa diferença for menor que **1,6** a ligação é predominantemente **covalente**.

Ligação hidrogênio x carbono – predominantemente **covalente**, pois a diferença de **eletronegatividade** é 0,4 ($\text{C}_{2,5} - \text{H}_{2,1}$)

Ligações carbono x oxigênio – predominantemente **covalentes**, pois a diferença de **eletronegatividade** é 1 ($\text{O}_{3,5} - \text{C}_{2,5}$)

Ligação oxigênio x sódio – predominantemente **iônica**, pois a diferença de **eletronegatividade** é 2,6 ($\text{O}_{3,5} - \text{Na}_{0,9}$)

Observação: O formiato de sódio é um composto **iônico** e por isso o termo **molécula**, como menciona o enunciado, é inadequado.

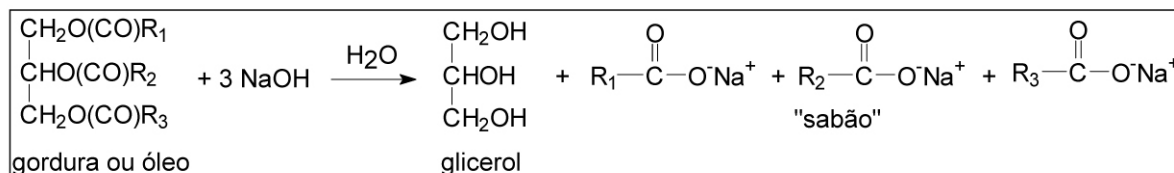
PROVA COMENTADA PELOS PROFESSORES DO CURSO POSITIVO

Vestibular UFPR 2009/2010 - 2ª Fase

QUÍMICA



02 - Por milhares de anos, o sabão foi preparado aquecendo-se a mistura de gordura animal com cinzas vegetais. As cinzas vegetais contêm carbonato de potássio, o que torna a solução básica. Os métodos comerciais modernos de fabricação de sabão envolvem aquecimento de gordura ou óleo em solução aquosa de hidróxido de sódio e adição de cloreto de sódio para precipitar o sabão, que depois de seco é prensado em barras. Esse processo é exemplificado abaixo:



Com base nessas informações e nos estudos químicos, responda as seguintes questões:

a) Qual o nome da reação de transformação de gordura ou óleo (triacilglicerídeos) em sabão?

Comentário:

Reação de saponificação (hidrólise alcalina do lipídio).

b) A que função orgânica pertencem as moléculas representando o "sabão" na equação acima?

Comentário:

Sal orgânico (de ácido carboxílico) ou sal orgânico (de ácido graxo)

Observação: Seria melhor não ter utilizado a palavra "moléculas", pois o próprio enunciado apresentou claramente a ligação iônica do sabão.

c) Se partíssemos de óleo de amendoim (considere que a fórmula molecular do óleo de amendoim é $\text{C}_{46}\text{H}_{86}\text{O}_6$ e que $\text{R}_1/\text{R}_2/\text{R}_3$ são iguais), qual seria a fórmula molecular do sabão obtido quando o óleo é hidrolisado?

Comentário:

ERRO! Com a fórmula $\text{C}_{46}\text{H}_{86}\text{O}_6$, os radicais R_1 , R_2 e R_3 não podem ser iguais (como pede o enunciado) pois haveria 40 átomos de carbono para serem divididos entre os 3 radicais (40 não é múltiplo de 3).

Observação: No óleo de amendoim são encontrados, principalmente, o ácido oleico ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) e o ácido linoleico ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$). Se, por exemplo, fosse considerado apenas o ácido oleico, o lipídio deveria ter uma fórmula molecular $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$ e, assim, este sabão teria a fórmula $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-\text{Na}^+$ ou, simplesmente, $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2 \text{Na}$.

03 - Com base nas propriedades periódicas, discuta, justificando, a veracidade ou falsidade das seguintes afirmativas:

- a) Os elementos dos grupos 1 e 2, quando se associam com elementos dos grupos 16 e 17, tendem a formar compostos iônicos.

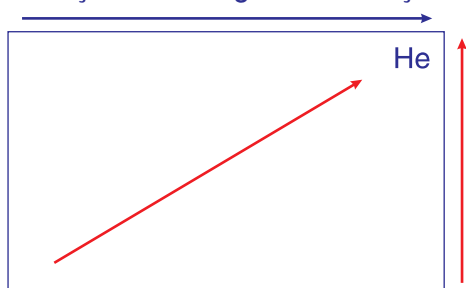
Comentário:

Verdadeiro, pois os elementos dos grupos 1 e 2 apresentam alta **eletropositividade** (e baixa **energia de ionização**) e tendência de formar **cátions**. Já os elementos dos grupos 16 e 17 têm alta **eletronegatividade** e, portanto, tendência de formar **ânions**.

- b) Dentro de um mesmo período, a energia de ionização tende a diminuir da esquerda para a direita da tabela periódica.

Comentário:

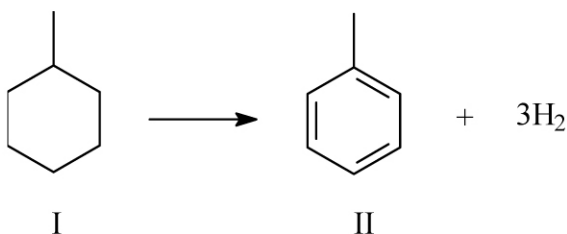
Varição da Energia de Ionização



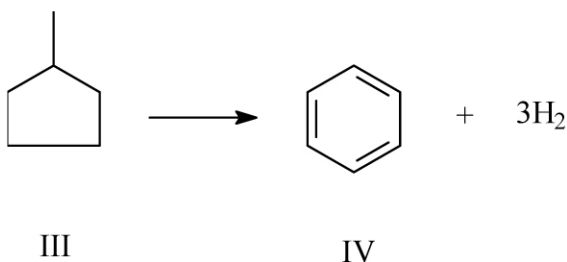
Falso. Dentro de um **mesmo período** (mesmo número de camadas eletrônicas), da esquerda para a direita, ocorre o **aumento da carga nuclear**, requerendo maior energia para a retirada de um elétron do átomo neutro no estado gasoso, ou seja, nesse sentido há um **aumento da energia de ionização**.

04 - As reações de reforma catalítica e isomerização dos produtos destilados do petróleo são utilizadas para aumentar a octanagem e formar compostos aromáticos para a indústria química. A nafta obtida no processo de refino do petróleo é convertida em uma mistura de compostos conhecida como reformato, que contém alcanos, cicloalcanos e aromáticos. Os aromáticos assim obtidos formam uma mistura de benzeno (16%), tolueno (47%) e dimetilbenzenos (37%), como exemplificado no esquema abaixo:

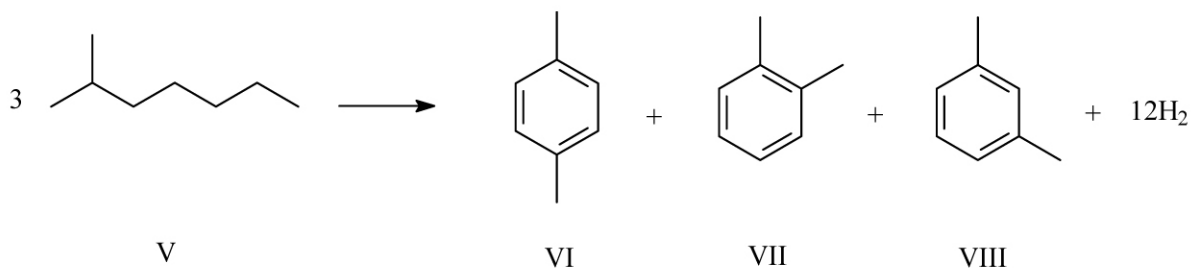
Desidrogenação de cicloalcanos a aromáticos



Desidroisomerização de ciclopentanos a aromáticos



Desidrociclicização de alcanos



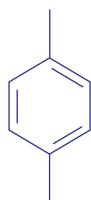
Com base no texto:

a) Indique o tipo de isomeria existente entre os compostos VI, VII e VIII.

Comentário:

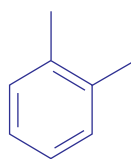
a) Isomeria estrutural (plana) de posição

VI –



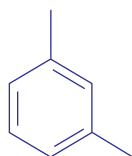
paradimetilbenzeno

VII –



ortodimetilbenzeno

VIII –

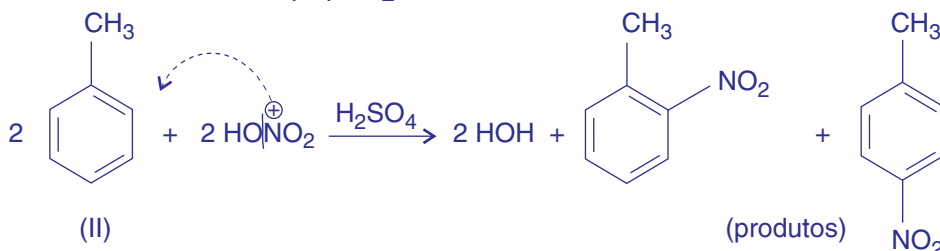


metadimetilbenzeno

b) Dê a fórmula molecular do produto da reação de mononitração do composto II.

Comentário:

Fórmula Molecular: $C_7H_7NO_2$

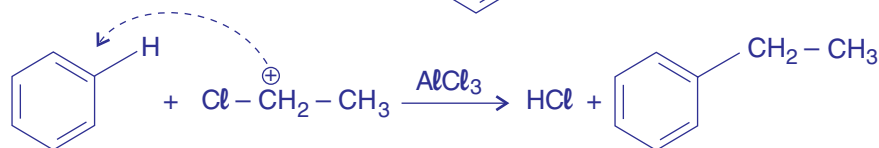
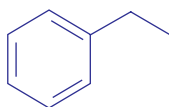


A mononitração do composto II pode originar uma mistura de ortonitrotolueno e paranitrotolueno. Como esses dois compostos são isômeros de posição, possuem a mesma fórmula molecular ($C_7H_7NO_2$).

c) Represente a estrutura em bastão do produto da reação de um mol do composto IV com um mol de cloreto de etila em presença de $AlCl_3$ (Reação de Friedel-Crafts).

Comentário:

Fórmula em bastão do produto:



IV

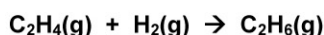
PROVA COMENTADA PELOS PROFESSORES DO CURSO POSITIVO

Vestibular UFPR 2009/2010 - 2ª Fase

QUÍMICA



05 - A hidrogenação do eteno, C_2H_4 , na presença de um catalisador de platina leva à formação de etano, C_2H_6 , segundo a equação:



Em um recipiente de volume desconhecido, uma mistura de gás hidrogênio (em excesso) e etano tem uma pressão de 52 torr. Depois de a mistura ter passado por um catalisador de platina, sua pressão diminui para 34 torr no mesmo volume e à mesma temperatura. Considerando que todo o etileno tenha sido consumido, responda:

Comentário:

Admitindo que a mistura inicial é H_2 e ETENO (e não etano) temos:

$$n_{C_2H_4} + n_{H_2} = n_{total}$$

vai reagir completamente $(n_{H_2} + n_{H_2})$ reage excéssu

$$P_A = n_A \cdot \frac{RT}{V}$$

$$P_{C_2H_4} = n_{C_2H_4} \cdot \left(\frac{RT}{V}\right) \rightarrow \text{cte}$$

$$P_{H_2 \text{ reage}} = n_{H_2 \text{ reage}} \cdot \left(\frac{RT}{V}\right) \rightarrow \text{cte} \Rightarrow P_{C_2H_4} + P_{H_2 \text{ reage}} + P_{H_2 \text{ exc.}} = 52$$

$$P_{H_2 \text{ exc.}} = n_{H_2 \text{ exc.}} \cdot \left(\frac{RT}{V}\right)$$

$$P_{C_2H_6} = n_{C_2H_6} \cdot \left(\frac{RT}{V}\right) \rightarrow \text{cte}$$

Como a reação ocorre na proporção em mols de 1:1:1;

$$P_{C_2H_4 \text{ reage}} = P_{H_2 \text{ reage}} = P_{C_2H_6 \text{ formado}}$$

$$\text{INÍCIO } P_{C_2H_4} + P_{C_2H_4} + P_{H_2 \text{ exc.}} = 52 \quad (\text{subtraindo})$$

$$\text{FINAL } P_{C_2H_4} + P_{H_2 \text{ exc.}} = 34$$

$$P_{C_2H_4} = 18 \text{ torr}$$

$$P_{C_2H_4 \text{ reage}} = P_{H_2 \text{ reage}} = P_{C_2H_6 \text{ formado}} = 18 \text{ torr}$$

$$P_{H_2 \text{ exc.}} = 16 \text{ torr}$$

a) Qual a fração molar de etileno na mistura gasosa antes da reação?

$$\text{início} \quad P_{\text{C}_2\text{H}_4} + P_{\text{H}_2 \text{ reage}} + P_{\text{H}_2 \text{ exc.}} = 52 \Rightarrow X_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{P_{\text{total}}} = \frac{18}{52}$$

$$X_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,346$$

b) Qual a fração molar de gás hidrogênio na mistura gasosa após a reação?

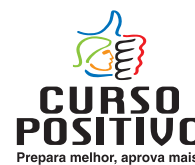
$$\text{final} \quad P_{\text{C}_2\text{H}_4} + P_{\text{H}_2 \text{ exc.}} = 34 \Rightarrow X_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{total}}} = \frac{16}{34}$$

$$X_{\text{H}_2} = 0,47$$

PROVA COMENTADA PELOS PROFESSORES DO CURSO POSITIVO

Vestibular UFPR 2009/2010 - 2ª Fase

QUÍMICA



06 - Considere as equações abaixo e os respectivos valores das constantes de equilíbrio, medidos a 823 K:

1. $\text{CoO(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Co(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ $K_1 = 67$
2. $\text{CoO(s)} + \text{CO(g)} \rightarrow \text{Co(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$ $K_2 = 490$
3. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ $K_3 = ?$

a) Escreva a expressão da constante de equilíbrio para as três reações em função das pressões parciais.

Comentário: (em todas as equações deveria constar a representação do equilíbrio pelas duas setas \rightleftharpoons)

$$K_1 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \qquad K_2 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \qquad K_3 = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}$$

b) Escreva a relação matemática entre K_1 , K_2 e K_3 e calcule o valor de K_3 a 823 K.

Comentário: A relação matemática entre K_1 , K_2 e K_3 é:

$$\begin{array}{ccc} K_1 & \cdot & \frac{1}{K_2} & = & K_3 \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} & \cdot & \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} & = & K_3 \\ \downarrow & & \downarrow & & \\ 67 & \cdot & \frac{1}{490} & = & K_3 \end{array}$$

$$K_3 \cong 0,137$$

07 - Qual é a massa de cobre que é depositada no cátodo de uma célula eletrolítica quando por ela passa uma corrente de 1A durante 420 segundos?

Dados: massa atômica Cu = 64 g.mol⁻¹; constante de Faraday = 96485 C.mol⁻¹; Cu²⁺(aq) + 2e⁻ → Cu(s) (reação no cátodo).

Comentário:

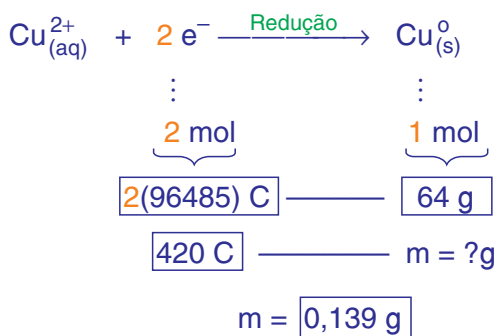
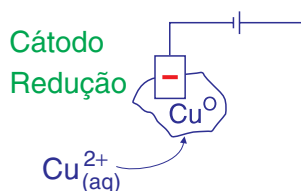
dados: M_{Cu} = 64 g . mol⁻¹

1 F = 96485 C . mol⁻¹
(faraday)



$$Q = i \cdot \Delta t$$

$$Q = 1 \cdot 420 = \boxed{420 \text{ C}}$$



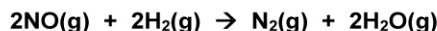
PROVA COMENTADA PELOS PROFESSORES DO CURSO POSITIVO

Vestibular UFPR 2009/2010 - 2ª Fase

QUÍMICA



08 - A reação entre NO e H₂, a uma dada temperatura, é descrita pela equação:



Como ocorre redução da pressão no decorrer da reação, a variação $\Delta P(\text{N}_2)/\Delta t$ pode ser medida pela diminuição da pressão total.

Expressão que descreve a lei de velocidade para essa reação:

$$\frac{\Delta P(\text{N}_2)}{\Delta t} = k \cdot P(\text{H}_2)^a \cdot P(\text{NO})^b$$

	P ₀ (H ₂) / (torr)	P ₀ (NO) / (torr)	ΔP(N ₂)/Δt / (torr.s ⁻¹) (velocidades iniciais)
1	289	400	1,60
2	147	400	0,77
3	400	300	1,03
4	400	152	0,25

Com base nessas informações, determine:

- a) Os valores inteiros que melhor descrevam as ordens de reação a e b.

Comentário:

	p ₀ (H ₂)/torr	p ₀ (NO)/(torr)	Δp(N ₂) / Δt / torr . s ⁻¹ (velocidades iniciais)
1	289	400	1,60
2	147	400	0,77
3	400	300	1,03
4	400	152	0,25

(Handwritten annotations: Blue arrows and circled numbers indicate comparisons between rows. For example, between rows 1 and 2, p(H₂) is halved and the rate is halved, leading to a circled '2'. Between rows 3 and 4, p(NO) is halved and the rate is quartered, leading to a circled '4'. 'cte' is written where a value remains constant.)

Do experimento ① p/ ②:

Com pressão do (NO) constante, a pressão do (H₂) (aproximadamente) dividiu por ② e a velocidade da reação também (aproximadamente) dividiu por ②, logo ordem 1

Do experimento ③ p/ ④:

Com pressão do (H₂) constante, a pressão do (NO) (aproximadamente) dividiu por ② e a velocidade (aproximadamente) dividiu por ④, logo, ordem 2

Portanto: os valores que descrevem as ordens são: a = 1 e b = 2

- b) A unidade da constante de velocidade, k.

Comentário:

$$k = \frac{V}{p_{\text{H}_2} \cdot (p_{\text{NO}})^2} \rightarrow k = \frac{\text{torr} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{torr} \cdot (\text{torr})^2}$$

$$\rightarrow \boxed{K = \text{torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}}$$

09 - Óxidos metálicos podem ter caráter ácido, básico ou anfótero. O caráter do óxido depende da sua posição na tabela periódica e do estado de oxidação do íon metálico. Sobre esse assunto, responda:

a) O que é *caráter anfótero*?

Comentário:

Caráter anfótero é a característica química de uma substância que, em presença de um ácido, comporta-se como uma base e, em presença de uma base, comporta-se como um ácido.

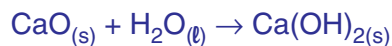
Exemplos: ZnO, Al₂O₃

b) O óxido de cálcio, CaO, é um óxido ácido, básico ou anfótero? Escreva reação(ões) que demonstre(m) o caráter do CaO.

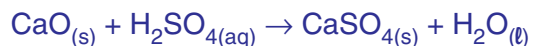
Comentário:

O óxido de cálcio (CaO) é um óxido básico, pois o cálcio apresenta elevado caráter metálico.

Em água forma uma base:



Reage com ácido, formando sal e água:



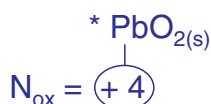
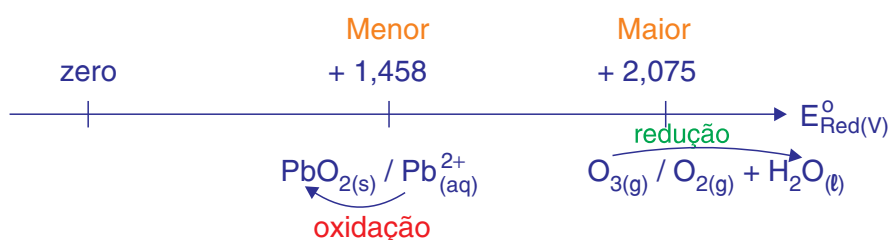
10 - Num dado experimento, é necessário que Pb^{2+} seja removido da solução.

Semirreação de redução	E° /(V)
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	1,458
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	1,360
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,236
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	2,075
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 4e^- \rightarrow H_2O(l)$	1,229

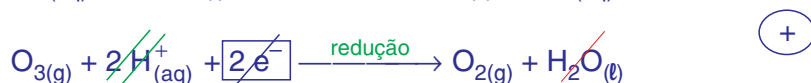
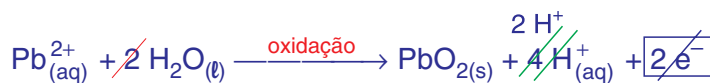
Com base nos dados apresentados na tabela:

a) Escreva as semirreações e a reação global balanceada para o processo espontâneo que promova a remoção do Pb^{2+} .

Comentário:



A remoção do Pb^{2+} vai ocorrer com a precipitação do $PbO_{2(s)}$ de acordo as equações a seguir:



b) Determine o valor da diferença de potencial para a reação espontânea.

Comentário:

$$\Delta E^\circ_{\text{d.d.p.}} = \left(E^\circ_{\text{Red, Maior}} \right) - \left(E^\circ_{\text{Red, Menor}} \right) = (+2,075) - (+1,458)$$

Processo
Espontâneo



$$\Delta E^\circ_{\text{d.d.p.}} = \boxed{+0,617 \text{ V}}$$

$$\Delta E^\circ > 0$$