



DISCIPLINA: Química

Professores: Herval Fabrício Ferreira e Thiago Cristófoli

Comentário Geral

A equipe de Química do Curso Domínio lamenta que a Comissão do Processo Seletivo da UFPR tenha deixado passar erros na versão final da prova, como ocorreu com o número atômico do elemento químico astato. É nítida a predileção por tópicos de físico-química como nos anos anteriores e, deploramos a ausência de alguns assuntos relevantes como: aspectos macroscópicos da química, ácidos e bases e estudo dos gases. Temos certeza que o aluno Domínio teve um excelente desempenho, pois a prova privilegiou o aluno que se dedicou aos estudos.

Questões

01 - O mais novo elemento químico, de símbolo Uus, da tabela periódica foi descoberto em 2010 por uma equipe internacional de cientistas. No experimento, o novo elemento foi sintetizado através do bombardeamento de berquélio com íons cálcio. Mas apenas em 2014 foi comprovada a sua existência, que fecha o sétimo período da tabela na família dos halogênios (grupo 17), logo abaixo do astato, cujo número atômico é igual a 75.

- a) Qual é o número atômico de Uus? Mostre como chegou a esse valor.
- b) No experimento de 2010, apenas seis átomos de dois isótopos de Uus foram sintetizados. Um deles foi preparado pela fusão nuclear ilustrada pela equação:



Qual é o número de massa (A) desse isótopo de Uus?

Comentário:

A resolução da questão necessitava de conhecimentos sobre radioatividade (fusão nuclear) e tabela periódica. A informação fornecida pela Universidade Federal do Paraná a respeito do número atômico do elemento químico astato estava incorreta (75), devendo-se considerar o número atômico igual a 85 (${}_{85}\text{At}$). Assim a resolução fornecida a seguir, baseia-se no valor correto de número atômico.

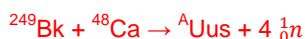
Resposta esperada:

a) Para determinar o número atômico do elemento químico Uus, é necessária a informação fornecida no enunciado de que este pertence ao 7º período do grupo 17, portanto possui configuração eletrônica genérica em seu nível de valência igual a $7s^2 7p^5$, assim:



Somando o total de elétrons distribuídos chega-se ao valor 117. Como a quantidade de elétrons em um átomo neutro corresponde ao seu número de prótons ou número atômico, é correto dizer que o elemento químico Uus possui número atômico (Z) igual a 117.

b) Para resolução deste item, é necessário saber que a partícula emitida durante a fusão nuclear (n) possui massa igual a 1 (${}_0^1\text{n}$) e que durante a fusão, ocorre conservação de massa nuclear. Portanto é possível estabelecer uma igualdade das massas no processo de fusão nuclear:



$$249 + 48 = A + 4 \cdot 1$$

$$A = 293$$



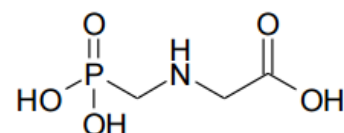
02 - Mais de 2 mil crianças e adolescentes sofreram intoxicação por agrotóxicos no Brasil nos últimos sete anos.

Cancerígeno, o glifosato não é detectado por testes da Anvisa em alimentos.

Em março passado, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), vinculada à Organização Mundial da Saúde (OMS), classificou o glifosato como provável cancerígeno para seres humanos. O método rápido, utilizado em outros países, analisa simultaneamente diferentes ingredientes ativos de agrotóxicos em uma mesma amostra. Porém esse método não se aplica à análise de alguns ingredientes ativos, como o glifosato, o 24D e o etefon, entre outros, que demandam metodologias específicas e onerosas.

(Disponível em <<http://operamundi.uol.com.br/>>. Acessado em 09/09/2015. Adaptado.)

O glifosato (estrutura mostrada ao lado) é um aminofosfonato análogo à glicina. Como herbicida, é comercializado em solução 360 g.L⁻¹, recomendando-se diluição de 2 mL do produto para 1 L de água.



glifosato

- a) Com base na informação do texto, a molécula de glifosato é similar a qual classe de biomoléculas?

- b) A concentração letal média do glifosato para peixes é de 22 mg.L⁻¹. Em um tanque de 360 L, um agricultor despejou o conteúdo de uma bomba de 20 L, na qual o herbicida foi preparado seguindo a recomendação do fornecedor. A concentração de glifosato no tanque excedeu a concentração letal? Mostre o cálculo.

Comentário:

Para a resolução da questão seriam necessários conhecimentos sobre identificação das classes de biomoléculas e de diluição das soluções aquosas.

Resposta esperada:

- a) O glifosato é análogo a glicina, portanto pertence a classe das biomoléculas conhecidas como aminoácidos.
b) De acordo com os dados do produto comercializado (2 mL da solução de 360 g.L⁻¹, diluído em 1 L (1 000 mL) de água), é possível calcular a diluição:

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

$$360 \cdot 2 = C_f \cdot 1\,000$$

$$C_f = 0,720 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ou } 720 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

Considerou-se que o volume final da solução seja de 1 L, visto que a adição de 2 mL do produto resulta em um volume final de 1 002 mL.

Para a adição do conteúdo da bomba preparada, 20 L com concentração de 720 mg.L⁻¹, ao tanque de 360 L, tem-se uma nova diluição (considerou-se o volume final de 380 L, ou seja, 20 L da bomba + 360 L do tanque):

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

$$720 \cdot 20 = C_f \cdot 380$$

$$C_f = 37,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

É possível afirmar que a concentração final do tanque ultrapassa a dose letal para os peixes, que é de 22 mg.L⁻¹.



03 - O limão é a mais cítrica das frutas, ou seja, é a que contém o maior teor de ácido cítrico ($M = 192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). O ácido cítrico é um ácido orgânico tricarbóxico e é utilizado como acidulante e conservante de bebidas, participando do metabolismo da maioria dos seres vivos. No suco de limão, a porcentagem de ácido cítrico varia de 5 a 7% (m/m).

a) Calcule a concentração de ácido cítrico, em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, no suco de maior porcentagem. Mostre o cálculo.

b) Considerando apenas a primeira constante ácida do ácido cítrico ($K_a = 7 \times 10^{-4}$), qual é o valor do pH desse suco? Mostre o cálculo.

Utilize apenas uma casa decimal nos cálculos. Considere a densidade do suco igual a $1 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$. Dados: $(2,1)^{1/2} = 1,4$; $(2,6)^{1/2} = 1,6$; $(2,8)^{1/2} = 1,7$; $\log(1,4) = 0,1$; $\log(1,6) = 0,2$; $\log(1,7) = 0,2$; $\log(3,1) = 0,5$; $\log(3,6) = 0,6$; $\log(3,7) = 0,6$.

Comentário:

Para a resolução da questão seriam necessários conhecimentos a respeito de cálculos de densidade e de concentração de soluções (concentração em quantidade de matéria), reação de ionização de ácidos carboxílicos, equilíbrio iônico (constante de ionização de ácidos), lei da diluição de Ostwald e cálculo de pH de soluções.

Resposta esperada:

a) Sabendo que a densidade do suco mencionado é de $1 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$, tem-se que 1 L de suco corresponde a 1 kg (1 000 g), logo:

1 000 g ----- 100%

x g ----- 7% (maior porcentagem)

$x = 70 \text{ g}$ (ácido cítrico) presente em 1 L de suco.

Considerando a massa molar do ácido cítrico ($M = 192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

192 g ----- 1 mol

70 g ----- y mol

$y = 0,36 \text{ mol} \approx 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

b) Considerando o ácido cítrico (tricarbóxico) como H_3A , tem-se a primeira ionização como:

| | | | |
|------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Reação | $\text{H}_3\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{A}^-$ | | |
| Início | $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 0 | 0 |
| Reação | - x | + x | + x |
| Equilíbrio | $(0,4 - x) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ |

$$K_a = \frac{[\text{H}^+].[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]}$$

$$7 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{0,4 - x}$$

$$7 \cdot 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0,4}$$

$$x \approx \sqrt{2,8 \cdot 10^{-4}}$$

$$x \approx 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



$$\text{pH} = -\log x = -\log 1,7 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 1,7$$

$$\text{pH} = 1,8$$

04 - O hexafluoreto de enxofre (SF₆) é encontrado na forma de gás (temperatura de ebulição = -64 °C) incolor, inodoro, não inflamável, isolante elétrico e que apresenta potente efeito estufa. Na molécula, todas as distâncias enxofre-flúor e flúor-flúor são idênticas, enquanto todos os ângulos flúor-enxofre-flúor são de 90°. No início do século XX, essa molécula foi um dos centros de debate da existência da hipervalência, isto é, a possibilidade de expansão do octeto para formar ligações químicas. Alguns pesquisadores da época refutavam a ideia de expansão do octeto e acreditavam que esse composto era formado por SF₄²⁺F₂²⁻.

- Com base nas informações do texto, qual(is) propriedade(s) é(são) incoerente(s) com a fórmula (iônica) SF₄²⁺F₂²⁻? Explique.
- Desenhe a fórmula espacial da molécula de SF₆.

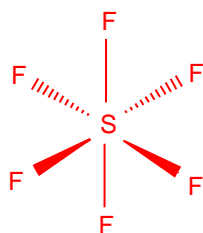
Comentário:

Para a resolução da questão seriam necessários conhecimentos a respeito das características dos compostos inorgânicos e geometria molecular.

Resposta esperada:

a) Considerando o composto iônico SF₄²⁺F₂²⁻, as incoerências enunciadas no texto seriam a respeito do seu valor de ponto de ebulição (temperatura de ebulição = -64°C), muito baixo em comparação aos valores típicos de temperatura de ebulição dos compostos iônicos (normalmente altos), e por consequência estaria na forma sólida na temperatura ambiente (25°C), contrariando o texto que informa que seria encontrado na forma de gás.

b) Moléculas de sete átomos cujo átomo central é um elemento do grupo 16 da tabela periódica, normalmente sofrem hibridização do tipo d²sp³ para estabelecer maior número de ligações (octeto expandido), assim a molécula de SF₆ terá geometria octaédrica, com ângulo das ligações de 90°, o máximo previsto entre seis eixos que partem de um mesmo ponto (teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência — teoria RPECV).



05 - O butano é um combustível bastante empregado em maçaricos. Os isômeros *n*-butano e isobutano possuem diferentes propriedades químicas, inclusive o índice de octanagem. Na tabela abaixo são apresentados valores de entalpia de formação de algumas substâncias relacionadas à combustão do isobutano. A entalpia de combustão do *n*-butano é - 2880 kJ mol⁻¹.

| | CO ₂ (g) | H ₂ O(l) | i-C ₄ H ₁₀ (g) |
|----------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------------|
| ΔH° / kJ mol ⁻¹ | -394 | -286 | -134 |

Com base nos dados termoquímicos fornecidos, calcule o valor de entalpia da reação de conversão de *n*-butano em isobutano.

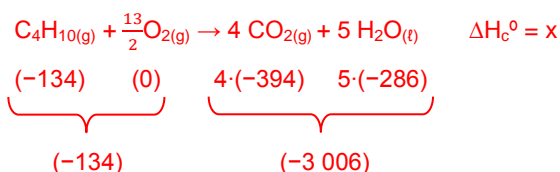
Comentário:

Para a resolução da questão, seriam necessários conhecimentos a respeito de termoquímica (entalpia de formação e Lei de Hess) e montagem de equações de combustão.

Resposta esperada:



1º) Cálculo do ΔH_c° do isobutano (C_4H_{10}) através dos valores de $\Delta_f H^\circ$ dos compostos fornecidos:



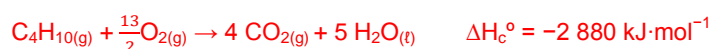
$$\Delta H_c^\circ = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H_c^\circ = (-3\ 006) - (-134)$$

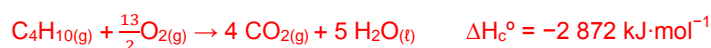
$$\Delta H_c^\circ = -2\ 872 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2º) Cálculo do ΔH° na conversão de n-butano em isobutano (através da Lei de Hess). Considere as equações de combustão dos dois compostos:

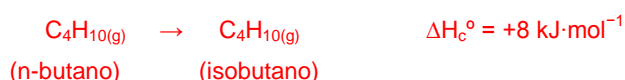
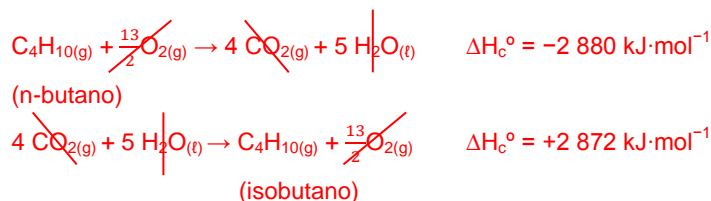
(i) n-butano:



(ii) isobutano:



Para a Lei de Hess, é necessário manter a equação (i) e inverter a equação (ii), assim tem-se na soma das equações, a variação de entalpia desejada:



06 - O cobre é largamente utilizado em peças metálicas, como fios condutores, artefatos de decoração e cozinha, moedas etc. No entanto, sua oxidação em contato com o ar pode levar a compostos tóxicos, como o azinhavre (ou zinabre), um carbonato básico ($Cu_x(OH)_yCO_3$) que forma uma pátina sobre a superfície oxidada. Uma metodologia para evitar a corrosão é a utilização de outra peça metálica em contato, a qual irá oxidar antes, protegendo a superfície de cobre. Na tabela ao lado são fornecidos valores de potencial padrão de redução.

a) Qual(is) metal(is) pode(m) ser utilizado(s) para evitar a corrosão do cobre?

| | E° (volts) |
|---------------------------------|-------------------|
| $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ | 0,80 |
| $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ | 0,34 |
| $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$ | -0,44 |
| $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$ | -0,25 |
| $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$ | -0,14 |
| $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ | -0,76 |

b) No azinhavre, o NOX do cobre é +2. Quais são os menores valores possíveis de x e y na fórmula?

Comentário:

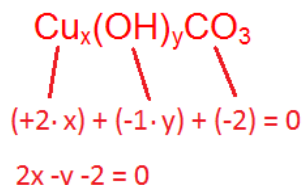
Para a resolução da questão, seriam necessários conhecimentos a respeito de eletroquímica (NOX, potencial padrão de eletrodo e metal de sacrifício).

Resposta esperada:



a) Para evitar a corrosão do cobre (de acordo com o enunciado), é possível utilizar um anodo de sacrifício, que é aquele que apresenta um potencial padrão de redução (E_{red}^o) inferior ao metal que se quer proteger (no caso o cobre). Os metais que poderiam atuar com essa finalidade seriam: ferro (Fe^0), níquel (Ni^0), estanho (Sn^0) e o zinco (Zn^0).

b) Sabendo que a soma dos valores de NOX em uma espécie química neutra é igual a zero e, utilizando os valores de NOX do cobre +2 (fornecido no enunciado), íon hidróxido (OH^-) -1 e ion carbonato (CO_3^{2-}) -2, tem-se:



Os valores para x e y possíveis para a equação são:

➤ 1º caso) $x = 1$; $y = 0$

Incorretos, pois se $y = 0$, o composto não seria um carbonato básico.

➤ 2º caso) $x = 2$; $y = 2$

Correto, são os valores que zeram a equação e estão de acordo com as características enunciadas para o composto em questão. Portanto a resposta seria: $x = 2$ e $y = 2$.

07 - Ao se deixar uma garrafa de vinho aberta (exposta ao ar) por longo tempo, o vinho se degrada e comumente as pessoas dizem que “virou vinagre”. Na presença de oxigênio atmosférico, uma das possíveis reações é com o etanol presente no vinho, que reage formando um composto carbonilado (composto X) e água. Na sequência, o composto X também reage com o O_2 , formando ácido acético (ou ácido etanoico), principal componente do vinagre.

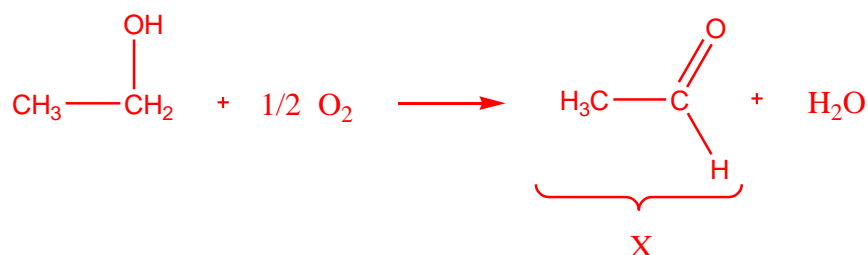
- a) Escreva a equação química balanceada que descreve a reação entre etanol e oxigênio, formando o composto X e água.
b) Qual é o nome (usual ou oficial IUPAC) do composto X?

Comentário:

Para a resolução da questão seriam necessários conhecimentos prévios sobre química orgânica (reação de oxidação em álcoois, nomenclatura oficial e/ou usual dos compostos orgânicos), reações químicas (balanceamento de equação).

Resposta esperada:

a) Para que o vinho seja convertido em vinagre, é necessário duas etapas de reação, o etanol reagindo com o oxigênio na presença de microrganismos, convertendo-se em um aldeído (reação de oxidação de álcool primário) e, em uma segunda etapa, o aldeído reagindo rapidamente com o oxigênio, dando origem ao ácido etanoico (reação de oxidação do aldeído). A representação da equação, se seguir, se refere a primeira etapa de oxidação)



b) O composto X é pertencente à função aldeído, de acordo com a nomenclatura oficial (IUPAC), seu nome é ETANAL ou de forma usual pode ser chamado ACETALDEÍDO.



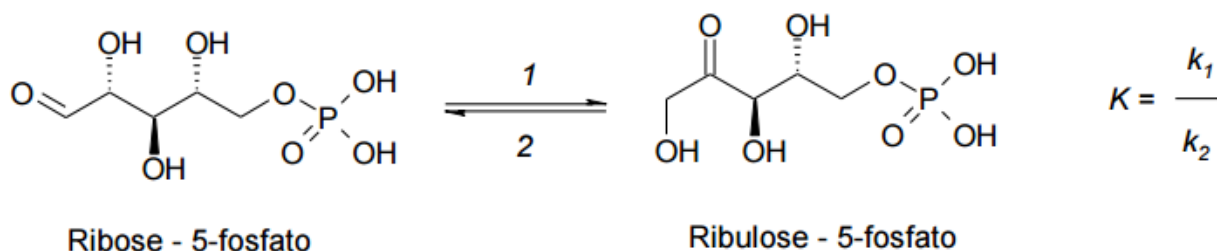
08 - Considere o seguinte texto:

Química da Vida no tubo de ensaio

Ao simular as condições dos oceanos da Terra primitiva, um grupo de cientistas testemunhou o surgimento espontâneo de reações químicas complexas que até então eram consideradas província exclusiva do metabolismo de seres vivos. O suspense tomou conta do laboratório durante as cinco horas em que as amostras permaneceram aquecidas a cerca de 70 °C. E aí, finalmente, a recompensa: os cientistas descobriram que o ferro ajudava a “empurrar” as reações químicas adiante, em rotas extremamente parecidas com as seguidas pelos metabolismos dos seres vivos modernos. Mas sem as enzimas para tocar o negócio! Entre as 29 reações metabólicas observadas, uma se destacou: a que produziu ribose-5-fosfato.

(Disponível em: <<http://mensageirosideral.blogfolha.uol.com.br/>>. Adaptado.)

Ribose-5-fosfato é um metabólito intermediário que participa da conversão esquematizada abaixo:



K é a constante de equilíbrio e k_1 e k_2 as constantes cinéticas das reações 1 (sentido direto) e 2 (reverso).

- Explique o que o autor quer dizer com “empurrar” as reações químicas em termos da energia de ativação da reação.
- Comparando a conversão na presença e na ausência de ferro, o que se altera nas constantes k_1 e k_2 ?

Comentário:

Para resolver a questão seriam necessários conhecimentos prévios a respeito de cinética química (constante de velocidade das reações e catalisador).

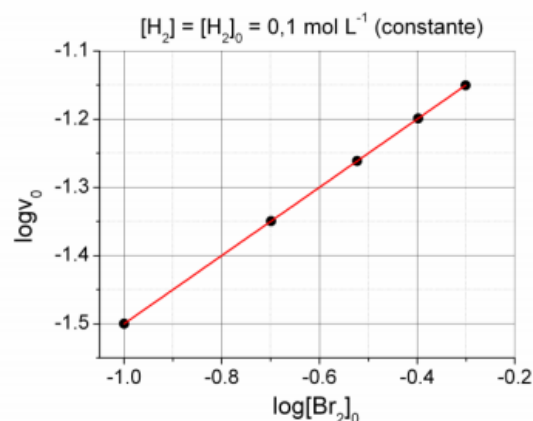
Resposta esperada:

- Para o autor “empurrar” as reações químicas significa torna-la mais rápida, visto que de acordo com o texto, o ferro passa a exercer o papel de enzima (o catalisador diminuir a energia de ativação no processo).
- Na presença de ferro, os valores das constantes k_1 e k_2 tornam-se maiores proporcionalmente nos dois sentidos, sendo que o valor de K permanece inalterado.

09 - A reação entre hidrogênio e bromo $\{H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)\}$ é uma importante reação para se obter brometo de hidrogênio, reagente largamente utilizado para formar compostos orgânicos e inorgânicos bromados. Para se obter a lei de velocidade dessa reação pelo método da velocidade inicial (v_0), foi construído o gráfico mostrado ao lado. Nesse método, $v_0 = k[H_2]_0^m[Br_2]_0^n$, em que k é a constante de velocidade; $[H_2]_0$ e $[Br_2]_0$ são as concentrações iniciais de H_2 e Br_2 ; e m e n são as ordens da reação em relação a H_2 e Br_2 , respectivamente.

Com os dados mostrados no gráfico:

- Determine a ordem da reação (n) em relação a Br_2 .
- Considerando a ordem da reação obtida, determine se ela ocorre em uma única etapa ou em mais etapas, justificando a resposta.



Comentário:

Para resolver a questão seriam necessários conhecimentos a respeito de cinética química (lei de velocidade, reações elementares e não elementares), assim como raciocínio matemático básico de trigonometria.



Resposta esperada:

a) Aplicando log na equação dada no enunciado, tem-se:

$$v_0 = k[\text{H}_2]_0^m[\text{Br}_2]_0^n$$

$$\log(v_0) = \log(k) + m \cdot \log([\text{H}_2]_0) + n \cdot \log([\text{Br}_2]_0)$$

$$\log(v_0) = \underbrace{\log(k) + m \cdot \log(0,1)} + n \cdot \log([\text{Br}_2]_0)$$

$$\log(v_0) = \text{constante} + n \cdot \log([\text{Br}_2]_0)$$

ou

$$\log(v_0) = n \cdot \log([\text{Br}_2]_0) + \text{constante}$$

$$y = a \cdot x + b$$

O resultado anterior é similar a equação $y = ax + b$, portanto observando o gráfico a seguir:



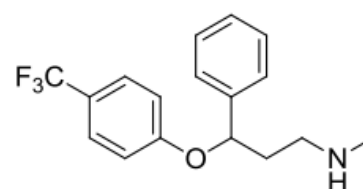
$a = n$ (coeficiente angular α)

$$n = \text{tg } \alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{(0,3)}{(0,6)} = \frac{1}{2} = 0,5$$

$n = 0,5$ é a ordem da reação em relação a Br_2 .

b) Em reações elementares (reações que ocorrem em uma só etapa reacional), o valor da ordem de cada reagente coincide com os coeficientes estequiométricos na equação química. A partir do resultado de n (0,5) para o Br_2 , diferente do seu coeficiente estequiométrico (1), é possível afirmar que se trata de uma reação que ocorre em mais de uma etapa (não elementar).

10 - A fluoxetina (estrutura mostrada) é um dos fármacos mais prescritos para o tratamento da depressão, atuando na inibição da recaptura de serotonina. A presença de um grupamento amino possibilita a conversão da fluoxetina em cloridrato de fluoxetina, um sal quaternário de amônio, mediante reação com ácido clorídrico.



Fluoxetina

- Desenhe a fórmula estrutural em bastão do cloridrato de fluoxetina.
- Qual composto é mais solúvel em água: a fluoxetina ou o cloridrato de fluoxetina? Justifique.

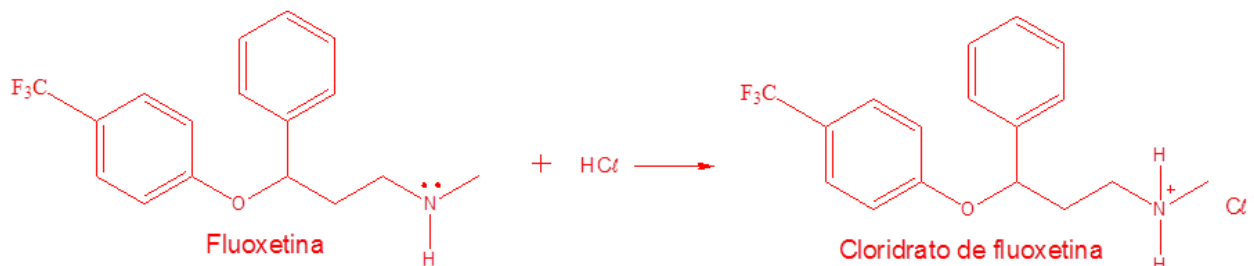
Comentário:

Para resolver a questão seriam necessários conhecimentos a respeito de reação ácido base de Lewis, química orgânica (montagem de estrutura em bastão) e forças intermoleculares (solubilidade).



Resposta esperada:

a) A reação entre a fluoxetina (grupo amino — básico) e o ácido clorídrico forma um sal quaternário de amônio, o cloridrato de fluoxetina, de acordo com a seguinte equação:



b) Por apresentar alto caráter polar, devido à ligação iônica presente, o cloridrato de fluoxetina é o composto mais solúvel em água, por apresentar forte interação íon-dipolo (solubilização) entre o composto e a água.