



QUÍMICA

Professores: Andréia, Herval e Thiago

Comentário Geral

A equipe de Química do Curso Domínio parabeniza a Comissão do Processo Seletivo da UFPR pela evolução percebida a cada ano da prova de química no quesito abrangência. Entretanto fica claro a predileção por tópicos de físico-química como nos anos anteriores e, lamentamos a ausência de alguns assuntos relevantes como: estudo do átomo, tabela periódica moderna e radioatividade. Além disso, sentimos falta novamente de um percentual maior de assuntos da química orgânica, apesar da questão 07 abordar reações orgânicas.

No geral temos a certeza que o aluno Domínio teve um excelente desempenho, pois a prova privilegiou o nosso aluno que realmente se dedicou aos estudos.

Questões

01. A temperatura de ebulição de uma determinada substância está intimamente relacionada à sua massa molar e às forças intermoleculares predominantes nessa substância. Por exemplo, a acetona (propanona) e o isopropanol (propan-2-ol) são líquidos à temperatura ambiente e diferem em massa em apenas 2 unidades de massa atômica. Porém, as temperaturas de ebulição dessas substâncias são bastante diferentes: da propanona é 56°C e do isopropanol é 82°C.

a) Qual é a força intermolecular predominante que atua na acetona? E no isopropanol?

A força intermolecular predominante na acetona (propanona) é dipolo-dipolo (dipolo-permanente) enquanto no isopropanol são as ligações intermoleculares de hidrogênio.

b) Baseando-se nas forças intermoleculares predominantes, explique por que a temperatura de ebulição do isopropanol é maior do que o da acetona.

Para substâncias moleculares de massas molares aproximadas, a temperatura de ebulição irá variar conforme a intensidade da interação intermolecular predominante, quanto maior a intensidade maior a temperatura de ebulição, pois maior será a energia necessária para separar as moléculas e fazer a substância ebulir. Como a intensidade de atração é maior nas ligações de hidrogênio em relação a dipolo-dipolo, o isopropanol apresenta uma temperatura de ebulição maior do que o da acetona.

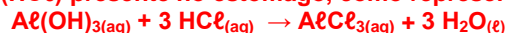
02. Conhecido como Sal de Fruta, o medicamento para combater a acidez estomacal contém bicarbonato de sódio. Porém alguns médicos não indicam o uso recorrente desse medicamento, por estimular o arroto e poder gerar o refluxo. Esses efeitos indesejáveis são decorrentes do produto da reação entre o bicarbonato de sódio e o ácido clorídrico presente no estômago. Outros antiácidos baseados em hidróxido de alumínio não provocam tais efeitos.

a) Escreva a equação química balanceada da reação entre bicarbonato de sódio e ácido clorídrico.



b) Identifique qual é o produto responsável pelos efeitos indesejáveis citados. Por que os antiácidos baseados em hidróxido de alumínio não provocam tais efeitos?

O produto que causa o efeito indesejável do refluxo é o gás carbônico (CO₂). Antiácidos baseados em hidróxido de alumínio — Al(OH)₃ — não produzem o efeito do refluxo por não produzirem compostos gasosos durante a reação de neutralização com o ácido clorídrico (HCl) presente no estômago, como representado pela equação química a seguir:





03. Antes de consumir frutas com casca e também verduras e hortaliças cruas, é recomendada a higienização desses alimentos deixando-os de molho em soluções à base de cloro ativo, ou água sanitária. Para a solução de molho, a proporção recomendada pelo Ministério da Saúde é de uma colher de sopa de água sanitária para 1 litro de água. O teor de cloro ativo presente na água sanitária especifica a porcentagem de hipoclorito de sódio e o seu valor típico é 2,0 %.

Dados: M (g mol^{-1}) Cl: 35,5; Na: 23; O: 16; 1 colher de sopa equivale a 10 mL. Densidade da água sanitária = 1 g mL^{-1}

a) Qual característica química do “cloro ativo” é responsável pela higienização?

O hipoclorito de sódio, “cloro ativo” é um forte agente oxidante, o que lhe confere ação bactericida.

b) Qual o valor da concentração (em mol L^{-1}) de hipoclorito de sódio na solução recomendada pelo Ministério da Saúde para higienização?

De acordo com o Ministério da Saúde, uma colher de sopa de água sanitária tem 10 mL ($d = 1,0 \text{ g mL}^{-1}$, logo 10 g), em que 2% é hipoclorito de sódio (NaClO), portanto massa de 0,2 g que foi dissolvida em 1 L de água. Considerando que o volume da solução é a soma do volume da água sanitária (0,01 L) com o volume da água (1 L) e, determinando a massa molar do NaClO , calcula-se a concentração em mol L^{-1} :

$\text{NaClO} = 23 + 35,5 + 16 = 74,5 \text{ g mol}^{-1}$.

1 mol ----- 74,5 g

x (mol) ----- 0,2 g

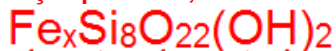
$x = 0,00268 \text{ mol}$ dissolvido em 1,01 L de solução, portanto:

Concentração de aproximadamente $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

04. O amianto é o nome genérico para minerais asbestiformes, que foram utilizados em vários produtos comerciais, como isolamentos térmicos e acústicos, telhas, gessos, etc. É um material constituído por feixes de fibras com grande flexibilidade e resistências química, térmica, elétrica e à tração. Os feixes de fibras produzem um pó muito fino que flutua no ar, facilmente inalado. Por isso, o amianto causa problemas respiratórios e doenças graves, como asbestose, que consiste em lesões do tecido pulmonar causadas pela acidez na tentativa do organismo em dissolver as fibras, e diferentes tipos de câncer de pulmão. Apesar de proibido desde a década de 90 do século XX, empresas que produziram amianto têm até os dias de hoje que custear despesas médicas dos empregados devido à exposição ao amianto.

a) O silicato de fórmula $\text{Fe}_x\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ pertence à classe dos minerais asbestiformes. O silício (grupo do carbono) possui NOX máximo (positivo) e o NOX do ferro é +2. Qual o valor de x?

Considerando que o silício possui mesma variação de NOX que o carbono, por estarem localizados no mesmo grupo da classificação periódica, seu NOx máximo (positivo) é +4, portanto:



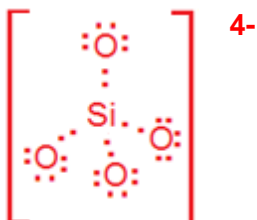
$$(+2 \cdot x) + (+4 \cdot 8) + (-2 \cdot 22) + (-2 \cdot 2) + (+1 \cdot 2) = 0$$

$$2x + 32 - 44 - 4 + 2 = 0$$

$$2x = 14$$

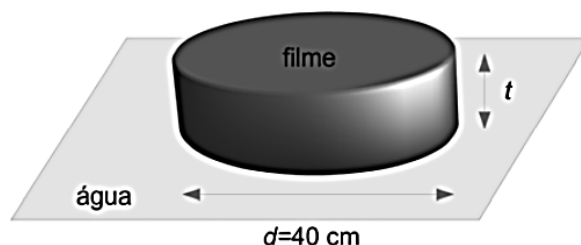
$$x = 7$$

b) Nesses minerais, Si ocupa sítios tetraédricos rodeados por centros de oxigênio (O^{2-}) formando o íon silicato. Desenhe a estrutura de Lewis do tetraedro de silicato, incluindo sua carga.





05.
O ácido esteárico, cuja fórmula é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, é uma molécula anfifílica, isto é, possui uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica. Ao dispersar cuidadosamente uma solução (em solvente orgânico) de ácido esteárico sobre água pura, uma mancha irá se formar na superfície, que corresponde a um filme de ácido esteárico sobre a superfície, como esquematizado. Nesse filme, de composição de uma única camada molecular, as moléculas anfifílicas irão se organizar se dispondo perpendicularmente à superfície, onde a parte hidrofílica irá se voltar para o líquido e a porção hidrofóbica para o ar. A espessura do filme (t) corresponde à dimensão de uma única molécula. No experimento, uma gota de volume 0,1 mL de uma solução $2 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$ de ácido esteárico foi disperso sobre água formando o filme esquematizado. A mancha circular (base do filme) possui raio (r) de 20 cm. A densidade do filme é a mesma do ácido esteárico ($D = 0,85 \text{ g mL}^{-1}$). O volume do filme é calculado pela expressão $V = A \times t$; $A = \pi r^2$.



Dado: $\pi = 3,14$; $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$

a) Qual grupo do composto no filme irá se voltar para a água?

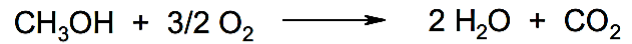
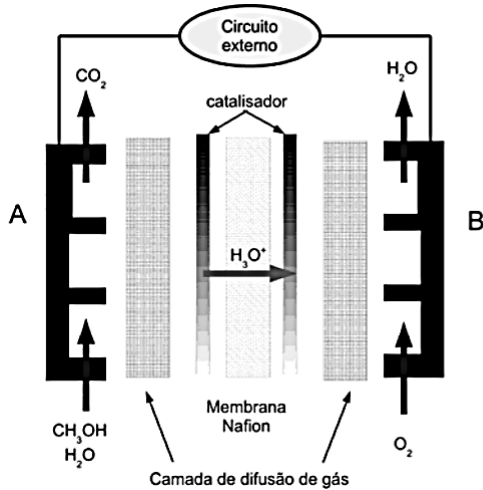
O grupo carboxila ($-\text{COOH}$) ou carboxilato caso ocorra ionização na água, irá se voltar para a água (porção hidrofílica).

b) Calcule a dimensão de uma molécula desse composto em nanômetros (nm).

- Concentração do ácido esteárico: $2 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$
 $2 \cdot 10^{-3} \text{ g} \text{ ----- } 1 \text{ mL}$
 $m \text{ (g)} \text{ ----- } 0,1 \text{ mL (volume da gota)}$
 $m = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g}$
- Densidade do filme (ácido esteárico): $d = 0,85 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$
 $0,85 \text{ g} \text{ ----- } 1 \text{ mL}$
 $2 \cdot 10^{-4} \text{ g} \text{ ----- } V \text{ (mL)}$
 $V = 2,36 \cdot 10^{-4} \text{ mL (cm}^3\text{)}$
- Cálculo da espessura (t) do filme:
 $V = \pi \cdot r^2 \cdot t$ (considerando $\pi=3,14$; $r = 20 \text{ cm}$)
 $2,36 \cdot 10^{-4} = 3,14 \cdot 20^2 \cdot t$
 $t = 1,87 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 1,87 \text{ nm}$



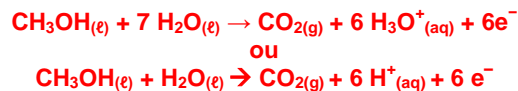
06. Células a combustível são promissores dispositivos de conversão de energia. A célula de alimentação direta a metanol (DMFC), esquematizada, possui vantagens em relação à célula a hidrogênio, principalmente pela facilidade de manipulação do combustível. A DMFC baseia-se na oxidação de metanol sobre catalisador, de modo a formar dióxido de carbono. No processo, água é consumida no ânodo e produzida no cátodo. Os prótons são transportados pela membrana de Nafion. Os elétrons são transportados através de um circuito externo, fornecendo energia aos dispositivos conectados.



	E° (V vs EPH*):
$\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$	0,02
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,23

*EPH: Eletrodo padrão de hidrogênio

a) Escreva a semirreação que ocorre no ânodo.



b) Qual o valor da diferença de potencial padrão dessa célula? Esse valor é maior ou menor que da célula a hidrogênio?

$$\Delta E^\circ (\text{d.d.p}) = E^\circ_{\text{red (maior)}} - E^\circ_{\text{red (menor)}}$$

$$\Delta E^\circ = 1,23 - 0,02$$

$$\Delta E^\circ = +1,21 \text{ V}$$

Caso a célula for a hidrogênio (H^+/H_2 , $E^\circ = 0,00 \text{ V}$), a diferença de potencial poderia ser assim calculada:

$$\Delta E^\circ (\text{d.d.p}) = E^\circ_{\text{red (maior)}} - E^\circ_{\text{red (menor)}}$$

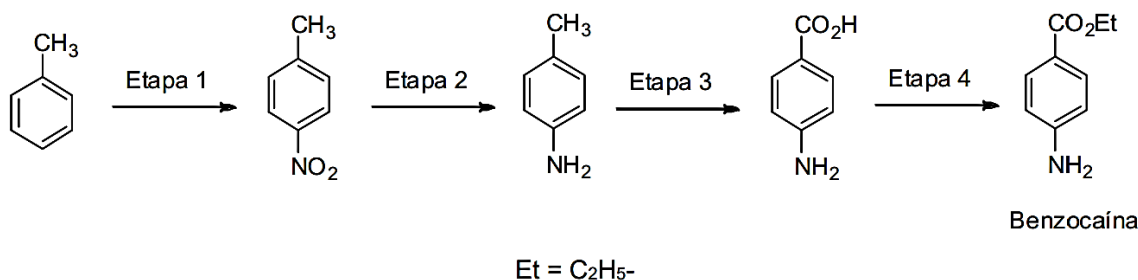
$$\Delta E^\circ = 1,23 - 0,00$$

$$\Delta E^\circ = +1,23 \text{ V}$$

O valor da célula a metanol é menor que a célula a hidrogênio.



07. A benzocaína (para-aminobenzoato de etila) é um anestésico local com uma gama bastante ampla de aplicações. No esquema, está apresentada uma sequência de transformações químicas para síntese da benzocaína a partir do tolueno.



a) Identifique a reação envolvida em cada etapa reacional.

Etapa 1 – Reação de Substituição eletrofílica do tipo nitração

Etapa 2 – Reação de Redução

Etapa 3 – Reação de Oxidação Enérgica.

Etapa 4 – Reação de Esterificação de Fisher.

b) Indique qual é o reagente e o catalisador necessários para a reação referente à etapa 4.

O reagente é o etanol (álcool etílico) e o catalisador um ácido forte, comumente utiliza-se o ácido sulfúrico (H₂SO₄).

08. - Em muitos experimentos químicos em solução, em que são necessárias condições controladas, torna-se imprescindível o uso de soluções tampão. Na medicina e na biologia, o conceito de solução tampão também é muito importante, pois os fluidos biológicos (animais ou vegetais) são, em geral, meios aquosos tamponados. O sangue é um dos sistemas tampão mais importantes e é esse sistema que permite a manutenção das trocas gasosas.

a) Explique o que é um sistema tampão.

É um sistema que contém um ácido fraco e a sua base conjugada (ou sal) ou uma base fraca e o seu ácido conjugado em equilíbrio químico e apresenta a capacidade de evitar variações bruscas do pH do meio quando recebe a adição de pequenas quantidades de ácido ou base.

b) Para simular condições próximas às do fisiológico, precisa-se preparar uma solução tamponada de pH 7.2. Qual a condição necessária para se preparar esse sistema utilizando hidrogenofosfato de sódio e diidrogenofosfato de sódio?

Dado: pKa: NaH₂PO₄: 7.2; Na₂HPO₄: 12.7

Utilizando a equação de Henderson-Hasselbalch: $\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$,

onde:

pH = cologaritmo (-log) da concentração hidrogeniônica [H⁺].

pKa = cologaritmo (-log) da constante de acidez Ka .

[A⁻] = forma desprotonada da espécie química (ion hidrogenofosfato — HPO₄²⁻).

[HA] = forma protonada da espécie química (ion diidrogenofosfato — H₂PO₄⁻).

- Levando em consideração apenas a ionização do íon diidrogenofosfato (menor pKa ou maior Ka):

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

$$7,2 = 7,2 + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

$$[\text{A}^-] = [\text{HA}], \text{ ou seja:}$$

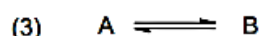
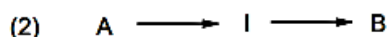
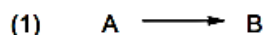
$$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$



09.

No gráfico ao lado, apresenta-se o perfil de concentração em função do tempo das espécies "A" e "B" envolvidas na reação global $A \rightarrow B$. Esse tipo de gráfico é fundamental para prever o mecanismo da reação, bem como permite obter parâmetros cinéticos importantes.

Considere os possíveis mecanismos:



a) Qual desses três mecanismos – (1), (2) ou (3) – é descrito pelo gráfico? Justifique.

Durante a reação ocorre um maior consumo de A quando comparado a produção de B, essa variação desigual contraria a estequiometria 1:1 da reação global $A \rightarrow B$, essa análise sugere a produção de um intermediário, encontrado no mecanismo (2).

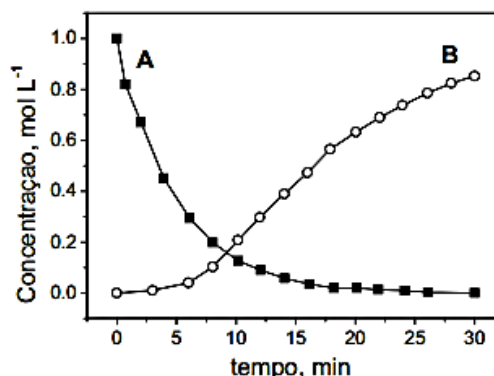
b) Explique em quais situações os mecanismos (1), (2) e (3) podem apresentar a mesma lei de velocidade experimental $v = k[A]$.

Para que os mecanismos apresentem a mesma lei de velocidade experimental ($v = k[A]$), é necessário que os mecanismo:

(1) Seja uma reação elementar.

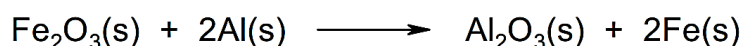
(2) Que a primeira etapa do mecanismo seja lenta.

(3) Que se considere a reação elementar direta.





10. A reação de termita, esquematizada, é uma importante reação fortemente exotérmica, explorada nas mais diversas aplicações, desde experimentos didáticos à utilização como solda em grandes peças metálicas.



a) Ao misturar os reagentes dessa reação, qual a massa necessária de alumínio para reagir 16 g de Fe_2O_3 ?

De acordo com a estequiometria da reação e considerando os dados sobre as massas atômicas dos elementos envolvidos:



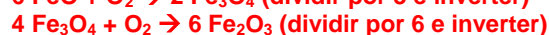
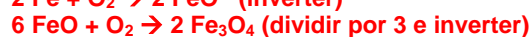
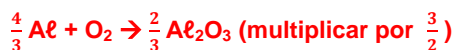
$$m = 5,4 \text{ g}$$

b) Calcule a variação de energia livre da reação de termita a 1600°C .

Dados: $M(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}): \text{Al} = 27; \text{Fe} = 56; \text{O} = 16$

Reação	$\Delta G_{T=1600^\circ\text{C}} (\text{kJ mol}^{-1})$
$\frac{4}{3} \text{Al} + \text{O}_2 \longrightarrow \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_3$	-800
$2\text{Fe} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{FeO}$	-325
$6\text{FeO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	-168
$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	-90

É necessário adequar as equações fornecidas, na tabela anterior, a fim de que a soma das equações resulte na equação de termita.



Resultados

