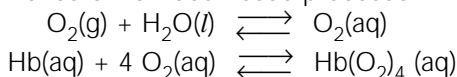


# QUÍMICA

1

O transporte adequado de oxigênio para os tecidos de nosso corpo é essencial para seu bom funcionamento. Esse transporte é feito através de uma substância chamada oxi-hemoglobina, formada pela combinação de hemoglobina (Hb) e oxigênio dissolvidos no nosso sangue. Abaixo estão representados, de maneira simplificada, os equilíbrios envolvidos nesse processo:



100 mL de sangue contêm por volta de 15 g de hemoglobina e 80 g de água. Essa massa de hemoglobina (15 g) reage com cerca de 22,5 mL de oxigênio, medidos nas condições ambiente de pressão e temperatura.

Considerando o exposto acima,

a) calcule a quantidade, em mols, de oxigênio que reage com a massa de hemoglobina contida em 100 mL de sangue.

b) calcule a massa molar aproximada da hemoglobina.

c) justifique, com base no princípio de Le Châtelier, aplicado aos equilíbrios citados, o fato de o oxigênio ser muito mais solúvel no sangue do que na água.

Dado: volume molar de  $\text{O}_2$ , nas condições ambiente de pressão e temperatura: 25 L/mol

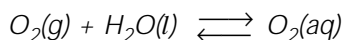
### Resolução

$$\begin{aligned} \text{a) } 25\text{L} &\text{-----} 1 \text{ mol} \\ 22,5 \cdot 10^{-3}\text{L} &\text{-----} x \\ x &= 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \therefore 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \text{Hb}(\text{aq}) + 4\text{O}_2(\text{aq}) &\rightleftharpoons \text{Hb}(\text{O}_2)_4(\text{aq}) \\ 1 \text{ mol} \quad 4 \text{ mol} & \quad 1 \text{ mol} \\ \downarrow \quad \quad \downarrow & \\ x &\text{-----} 4 \cdot \text{mol} \\ 15\text{g} &\text{-----} 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ x &= 66,7 \cdot 10^{-3} \text{ g} \therefore 66700 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{massa molar} = 66700 \text{ g/mol}$$

c) Na água pura, temos apenas o equilíbrio de dissolução do gás oxigênio.



No sangue, além do equilíbrio de dissolução do gás oxigênio, temos o consumo de  $\text{O}_2(\text{aq})$  para formar a oxi-hemoglobina. O equilíbrio de dissolução será deslocado "para a direita", a fim de aumentar a concentração de  $\text{O}_2(\text{aq})$ . A solubilidade do  $\text{O}_2$  em água aumenta.

2

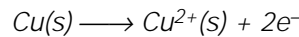
Pedaços de fio de cobre, oxidados na superfície pelo ar

atmosférico, são colocados em um funil com papel de filtro. Sobre este metal oxidado, despeja-se solução aquosa concentrada de amônia. Do funil, sai uma solução azul, contendo o íon  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , e que é recolhida num béquer.

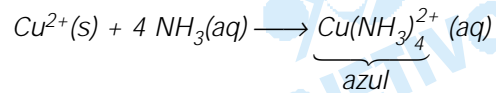
- Escreva as equações químicas balanceadas representando as transformações que ocorrem desde o cobre puro até o íon  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .
- Faça um esquema da montagem experimental e indique nele os materiais de laboratório empregados, os reagentes utilizados e os produtos formados.

**Resolução**

a) O cobre metálico sofre oxidação em contato com o ar atmosférico, de acordo com a seguinte equação:

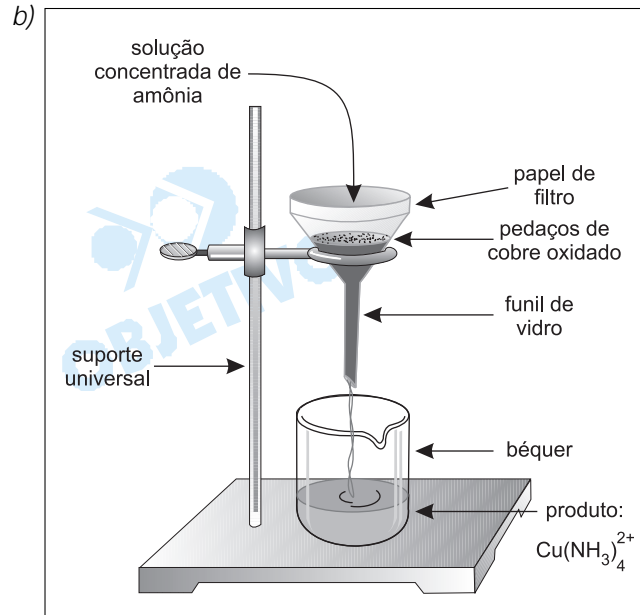
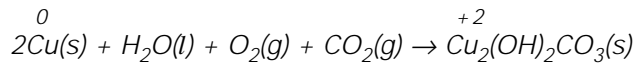


A equação química representativa da reação entre o metal oxidado ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e a solução aquosa concentrada de amônia é



**Observação:**

O cobre é corroído na presença de umidade do ar, oxigênio e dióxido de carbono:

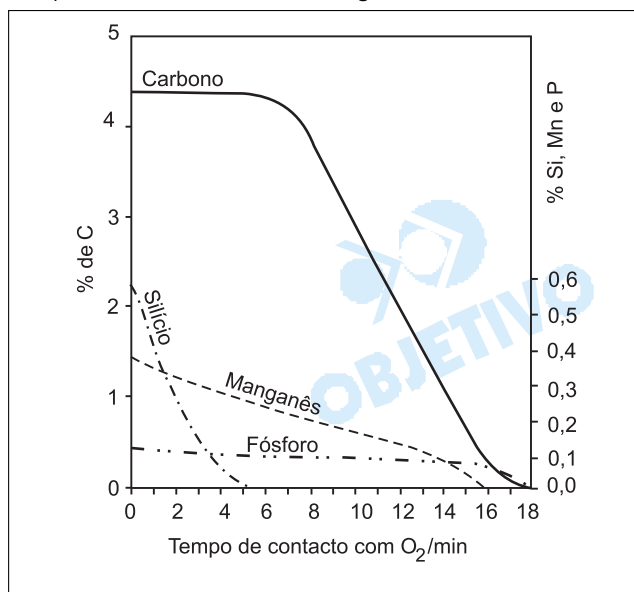


**3**

O ferro-gusa, produzido pela redução do óxido de ferro em alto-forno, é bastante quebradiço, tendo baixa resistência a impactos. Sua composição média é a seguinte:

Elemento	Fe	C	Si	Mn	P	S	outros
% em massa	94,00	4,40	0,56	0,39	0,12	0,18	0,35

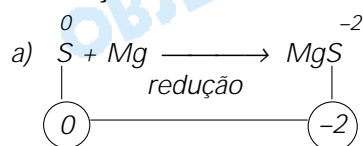
Para transformar o ferro-gusa em aço, é preciso mudar sua composição, eliminando alguns elementos e adicionando outros. Na primeira etapa desse processo, magnésio pulverizado é adicionado à massa fundida de ferro-gusa, ocorrendo a redução do enxofre. O produto formado é removido. Em uma segunda etapa, a massa fundida recebe, durante cerca de 20 minutos, um intenso jato de oxigênio, que provoca a formação de  $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , os quais também são removidos. O gráfico abaixo mostra a variação da composição do ferro, nessa segunda etapa, em função do tempo de contacto com o oxigênio.



Para o processo de produção do aço:

- Qual equação química representa a transformação que ocorre na primeira etapa? Escreva-a.
- Qual dos três elementos, Si, Mn ou P, reage mais rapidamente na segunda etapa do processo? Justifique.
- Qual a velocidade média de consumo de carbono, no intervalo de 8 a 12 minutos?

#### Resolução



b) Silício. É o elemento mais abundante dos três na amostra e é consumido em menor tempo de contacto com  $\text{O}_2$ .

c) Pela análise do gráfico, temos:

tempo	% de C
8 min	4%
12 min	2%

Velocidade média de consumo de carbono em porcentagem por minuto:

$$v = \left| \frac{\Delta\%}{\Delta t} \right| = \left| \frac{2 - 4}{12 - 8} \right| \frac{\%}{\text{min}} = 0,5\%/\text{min}$$

**4**

Vinho contém ácidos carboxílicos, como o tartárico e o málico, ambos ácidos fracos. Na produção de vinho, é usual determinar a concentração de tais ácidos. Para isto, uma amostra de vinho é titulada com solução aquosa de hidróxido de sódio de concentração conhecida. Se o vinho estiver muito ácido, seu pH poderá ser corrigido pela adição de uma bactéria que transforma o ácido málico em ácido láctico. Além disso, também é usual controlar a quantidade de dióxido de enxofre, caso tenha sido adicionado como germicida. Para tanto, uma amostra de vinho é titulada com solução aquosa de iodo de concentração conhecida.

- Qual dos indicadores da tabela abaixo deverá ser utilizado na titulação ácido-base? Justifique.
- Por que a transformação do ácido málico em ácido láctico contribui para o aumento do pH do vinho? Explique.
- Qual a equação balanceada que representa a reação entre dióxido de enxofre e iodo aquosos, em meio ácido, e na qual se formam íons sulfato e iodeto? Escreva essa equação.

Dados:

Indicador	pH de viragem
Azul de bromofenol	3,0 – 4,6
Púrpura de bromocresol	5,2 – 6,8
Fenolftaleína	8,2 – 10,0

Constantes de ionização: ácido málico:  $K_1 = 4 \times 10^{-4}$ ;

$$K_2 = 8 \times 10^{-6}$$

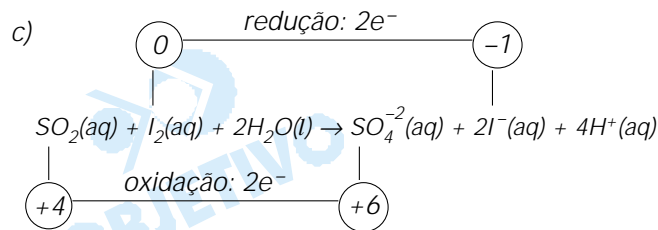
ácido láctico:  $K = 1 \times 10^{-4}$

#### Resolução

- a) Como os ácidos presentes no vinho são fracos, no processo de titulação com hidróxido de sódio iremos obter, na neutralização total, sais de sódio derivados desses ácidos, que, em solução aquosa, tornam o meio levemente básico ( $\text{pH} > 7$ ).

Para que possamos perceber perfeitamente o ponto de viragem, devemos utilizar um indicador que apresente intervalo de viragem acima de 7. Nesse caso, o adequado é a **fenolftaleína**.

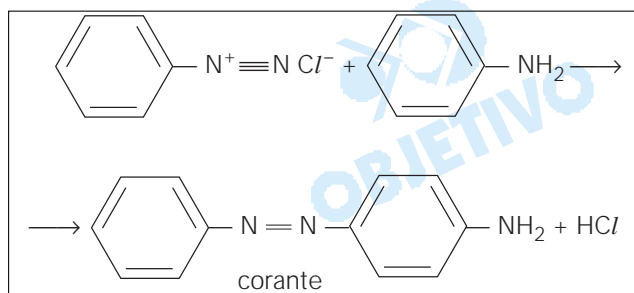
- b) A partir das constantes de ionização fornecidas, percebe-se que o ácido málico é mais forte que o ácido láctico (o ácido málico apresenta maior valor para a primeira etapa de ionização ( $K_1$ ) que a constante  $K$  de ionização do ácido láctico). Logo, o ácido málico, ao ser transformado em ácido láctico, faz com que a concentração de íons  $\text{H}^+$  da solução diminua, aumentando o pH do meio.



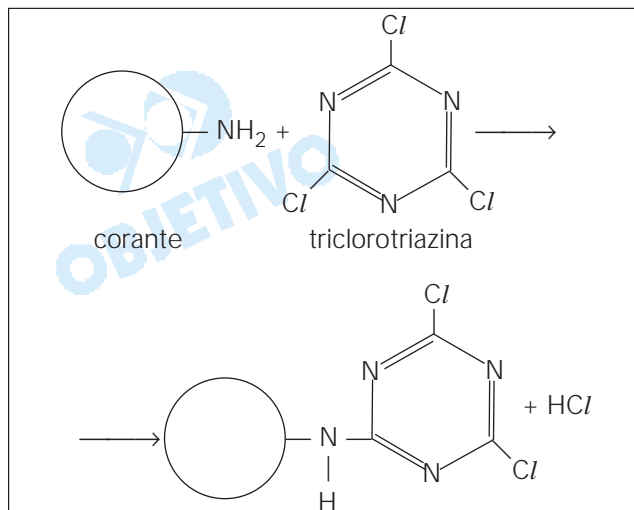
Para manter a neutralidade elétrica, devemos ter no segundo membro da equação íons  $\text{H}^+$ . Para balancear o hidrogênio, é necessária a presença de água no primeiro membro.

**5**

As equações abaixo representam, de **maneira simplificada**, o processo de tingimento da fibra de algodão. Certo corante pode ser preparado pela reação de cloreto de benzenodiazônio com anilina:



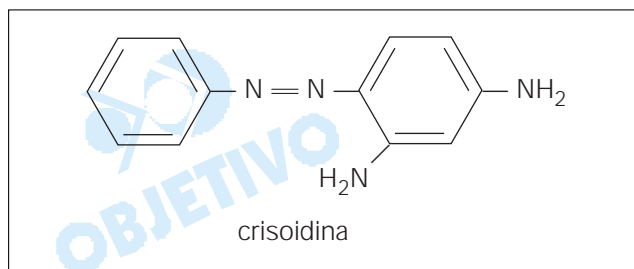
A fixação deste corante ou de outro do mesmo tipo, à fibra de algodão (celulose), não se faz de maneira direta, mas, sim, através da **triclorotriazina**. Abaixo está representada a reação do corante com a triclorotriazina.



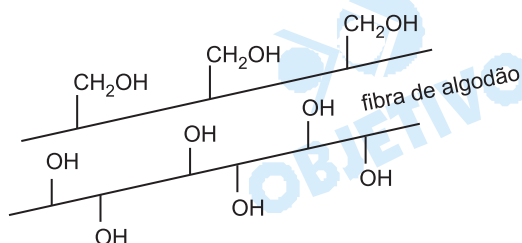
O produto orgânico dessa última reação é que se liga aos **grupos OH** da celulose, liberando  $\text{HCl}$ .

Dessa maneira,

a) escreva a fórmula estrutural do composto que, ao reagir com o cloreto de benzenodiazônio, forma o corante **crisoidina**, cuja estrutura molecular é:

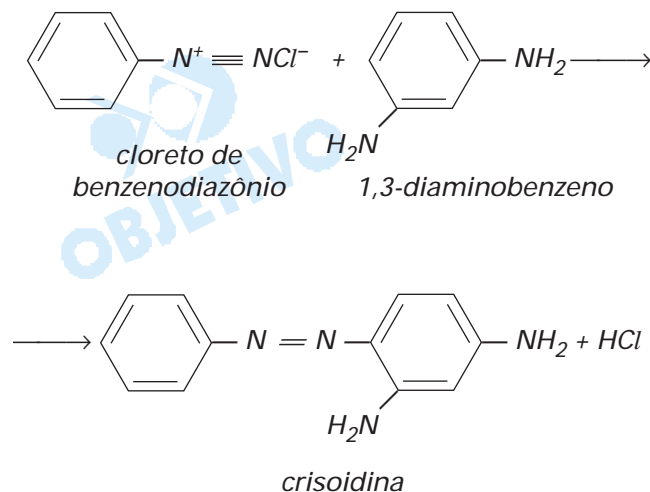


- b) escreva a fórmula estrutural do produto que se obtém quando a crisoidina e a triclorotriazina reagem na proporção estequiométrica de 1 para 1.
- c) mostre como **uma molécula** de crisoidina se liga à celulose, um polímero natural, cuja estrutura molecular está esquematicamente representada abaixo.

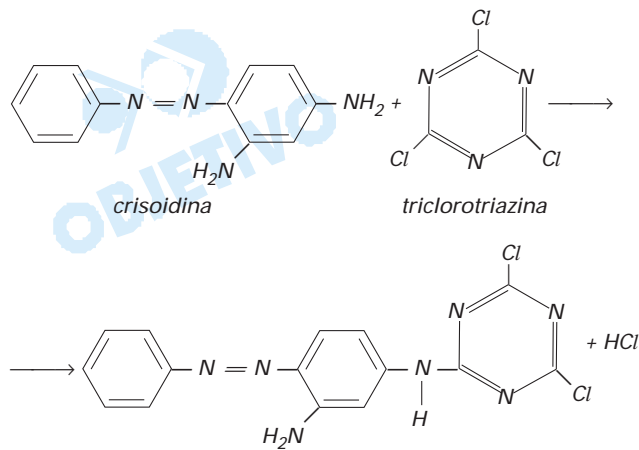


### Resolução

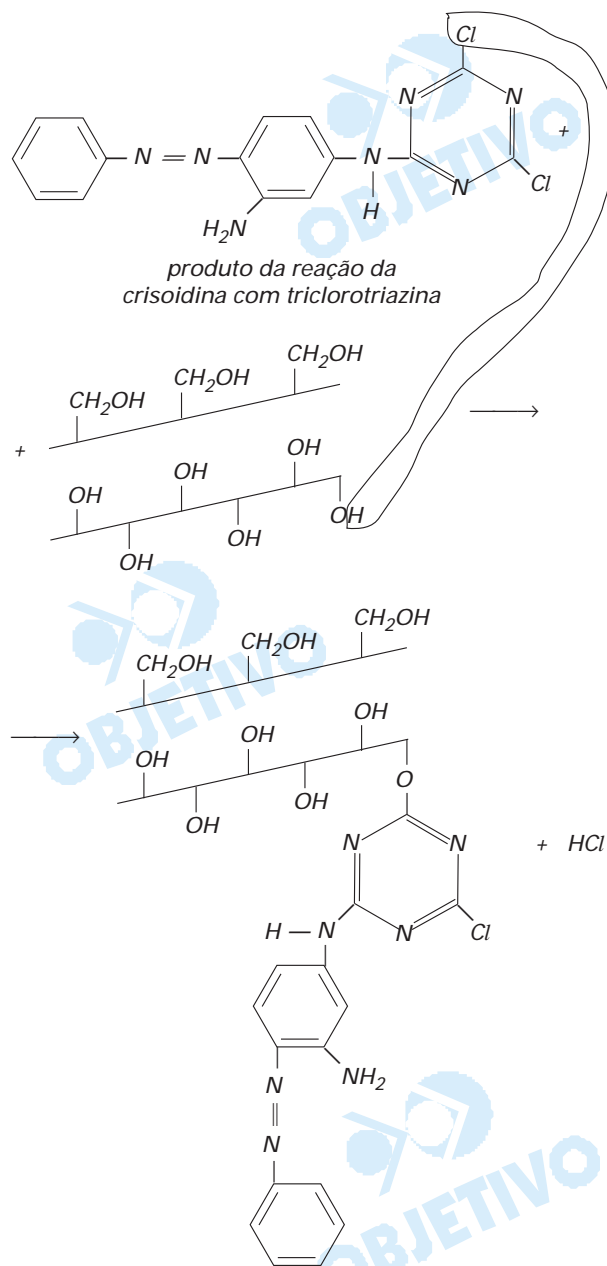
- a) Preparação da crisoidina a partir do cloreto de benzenodiazônio e 1,3-diaminobenzeno:



- b) Reação da crisoidina com a triclorotriazina:

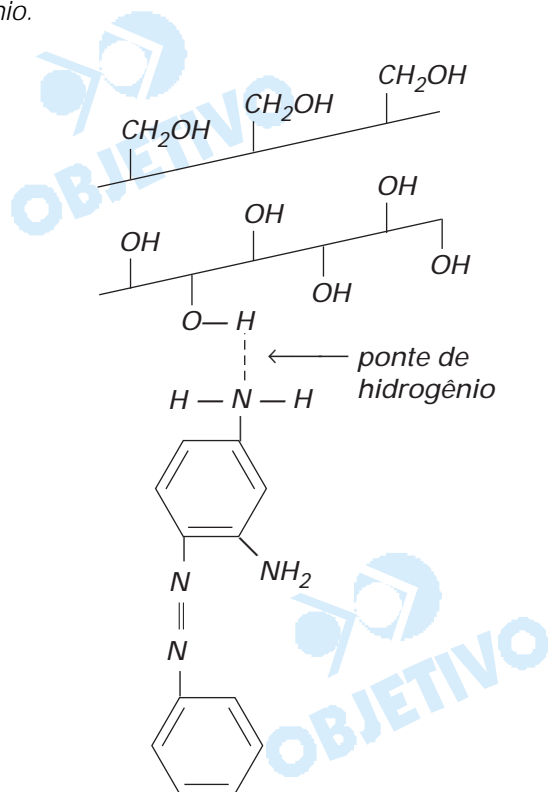


c)



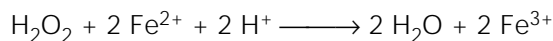
A ligação de crisoidina com celulose sem usar o fixa-

dor (triclorotriazina) seria através de pontes de hidrogênio.



## 6

A oxidação de íons de ferro (II), por peróxido de hidrogênio,



foi estudada, a 25°C, com as seguintes concentrações iniciais:

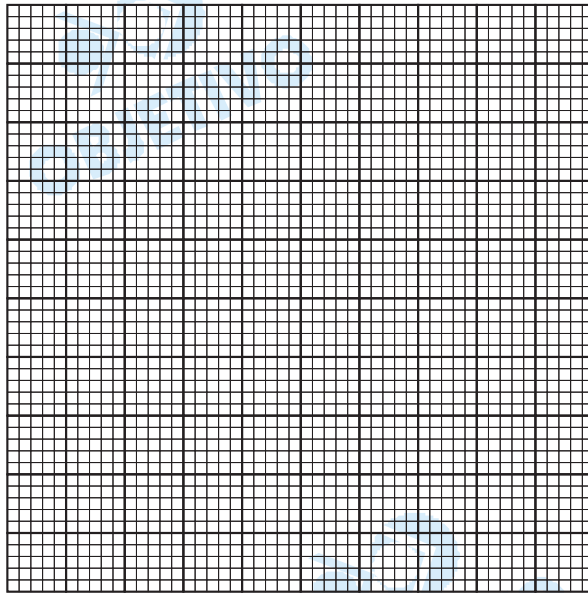
peróxido de hidrogênio .....  $1,00 \times 10^{-5}$  mol/L  
 íons de ferro (II) .....  $1,00 \times 10^{-5}$  mol/L  
 ácido clorídrico..... 1,00 mol/L

A tabela seguinte traz as concentrações de íons de ferro (III), em função do tempo de reação.

t (min)	0	10	20	30	40	50
$[\text{Fe}^{3+}]/10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	0	0,46	0,67	0,79	0,86	0,91
$[\text{H}_2\text{O}_2]/10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>						

- Use a área milimetrada abaixo para traçar um gráfico da concentração de íons de ferro (III), em função do tempo de reação.
- Complete a tabela com os valores da concentração de peróxido de hidrogênio, em função do tempo de reação.
- Use a mesma área milimetrada e a mesma origem

para traçar a curva da concentração de peróxido de hidrogênio, em função do tempo de reação.

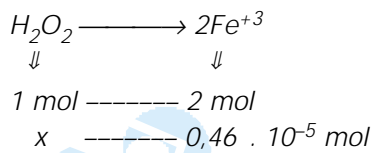


**Resolução**

b) No instante  $t = 0$ , a concentração de  $H_2O_2$  é de  $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

Cálculo da concentração de peróxido de hidrogênio para  $t = 10 \text{ min}$ :

Observando-se a proporção entre  $H_2O_2$  e  $Fe^{+3}$ :



$$x = 0,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Subtraindo-se a quantidade que reagiu da quantidade inicial, teremos

$$1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} - 0,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 0,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Usando o mesmo raciocínio para:

$$t = 20 \text{ min} \quad [H_2O_2] = 0,665 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$t = 30 \text{ min} \quad [H_2O_2] = 0,605 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

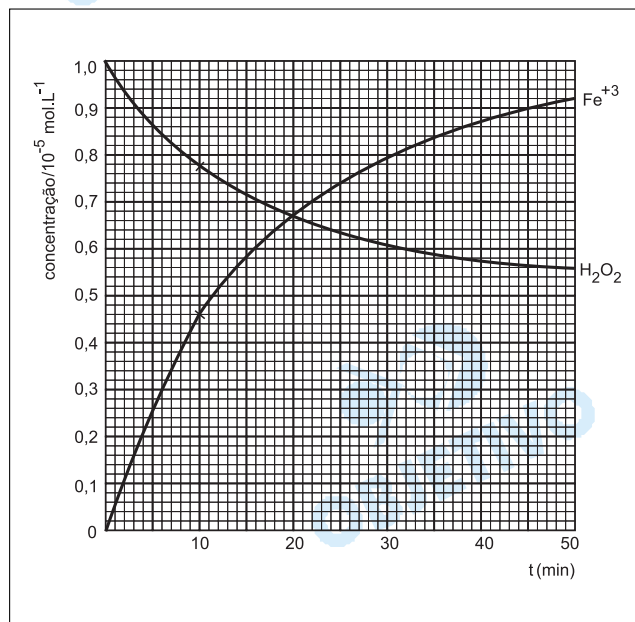
$$t = 40 \text{ min} \quad [H_2O_2] = 0,570 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$t = 50 \text{ min} \quad [H_2O_2] = 0,545 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Completando a tabela:

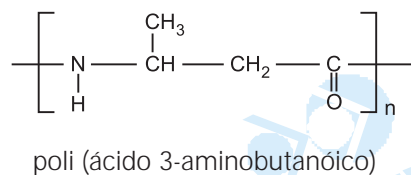
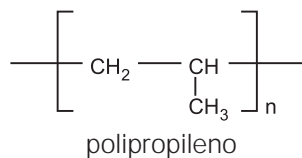
$t$ (min)	0	10	20	30	40	50
$[Fe^{3+}]/10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	0	0,46	0,67	0,79	0,86	0,91
$[H_2O_2]/10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	1,0	0,77	0,665	0,605	0,57	0,545

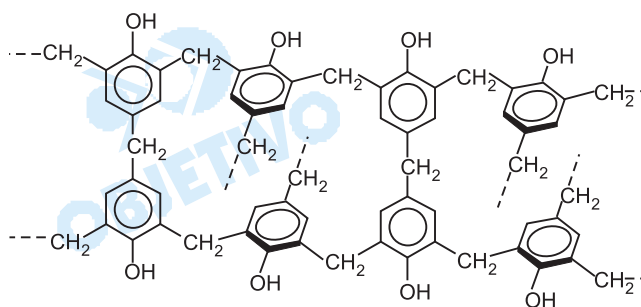
Itens **a** e **c**: vide gráfico abaixo.



**7**

Aqueles polímeros, cujas moléculas se ordenam paralelamente umas às outras, são cristalinos, fundindo em uma temperatura definida, sem decomposição. A temperatura de fusão de polímeros depende, dentre outros fatores, de interações moleculares, devidas a forças de dispersão, ligações de hidrogênio, etc., geradas por dipolos induzidos ou dipolos permanentes. Abaixo são dadas as estruturas moleculares de alguns polímeros.





baquelita (fragmento da estrutura tridimensional)

Cada um desses polímeros foi submetido, separadamente, a aquecimento progressivo. Um deles fundiu-se a 160°C, outro a 330°C e o terceiro não se fundiu, mas se decompôs.

Considerando as interações moleculares, dentre os três polímeros citados,

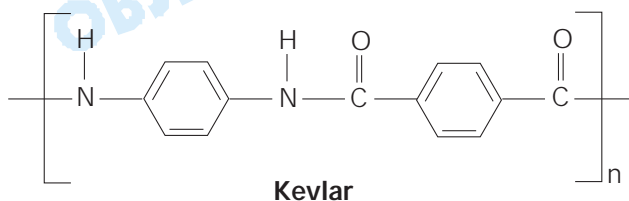
- qual deles se fundiu a 160°C? Justifique.
- qual deles se fundiu a 330°C? Justifique.
- qual deles não se fundiu? Justifique.

**Resolução**

- Polipropileno. Apresenta estrutura apolar, portanto as interações moleculares são mais fracas (dipolos induzidos).*
- Poli (ácido 3-aminobutanóico). Apresenta estrutura polar, portanto as interações moleculares são mais fortes (dipolos permanentes e ligações de hidrogênio).*
- Baquelita. Apresenta uma estrutura tridimensional única e não moléculas ordenadas paralelamente, por isso se decompôs e não se fundiu.*

**8**

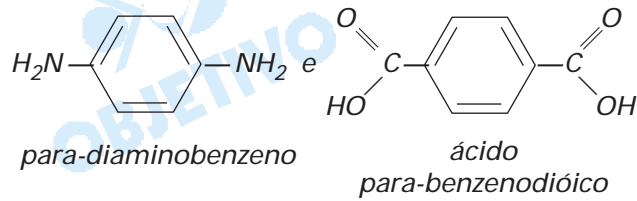
Kevlar é um polímero de alta resistência mecânica e térmica, sendo por isso usado em coletes à prova de balas e em vestimentas de bombeiros.



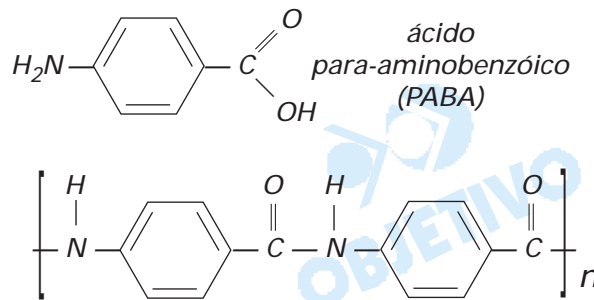
- Quais as fórmulas estruturais dos dois monômeros que dão origem ao Kevlar por reação de condensação? Escreva-as.
- Qual o monômero que, contendo dois grupos funcionais diferentes, origina o polímero Kevlar com uma estrutura ligeiramente modificada? Escreva as fórmulas estruturais desse monômero e do polímero por ele formado.
- Como é conhecido o polímero sintético, não aromático, correspondente ao Kevlar?

**Resolução**

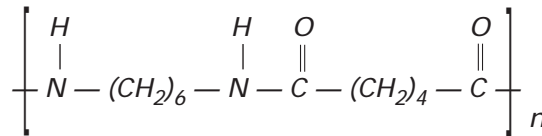
a) As fórmulas estruturais dos 2 monômeros que dão origem ao Kevlar são:



b) O monômero, com 2 grupos funcionais diferentes, que origina o Kevlar, com estrutura ligeiramente modificada, é:

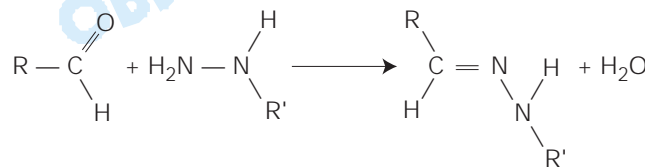


c) O Kevlar é uma poliamida, portanto, o polímero sintético não-aromático, mais conhecido, é o náilon:

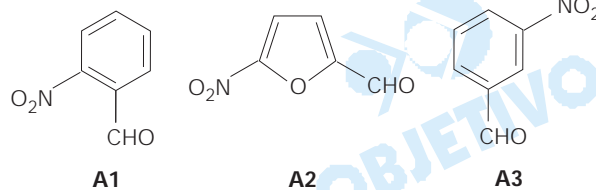


## 9

A reação representada a seguir produz compostos que podem ter atividade antibiótica:



Tal tipo de reação pode ser empregado para preparar 9 compostos, a partir dos seguintes reagentes:





Em 1999, a região de Kosovo, nos Balcãs, foi bombardeada com projéteis de *urânio empobrecido*, o que gerou receio de contaminação radioativa do solo, do ar e da água, pois urânio emite partículas alfa.

- a) O que deve ter sido extraído do urânio natural, para se obter o urânio empobrecido? Para que se usa o componente retirado?
- b) Qual a equação da primeira desintegração nuclear do urânio-238? Escreva-a, identificando o nuclídeo formado.
- c) Quantas partículas alfa emite, por segundo, aproximadamente, um projétil de urânio empobrecido de massa 1 kg?

Dados: composição do urânio natural..... U-238 - 99,3%

U-235 - 0,7%

meia-vida do U-238 .....  $5 \times 10^9$  anos

constante de Avogadro.....  $6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

1 ano .....  $3 \times 10^7$  s

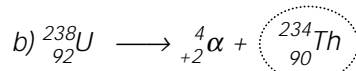
alguns elementos e respectivos números atômicos

88	89	90	91	<b>92</b>	93	94	95	96
Ra	Ac	Th	Pa	<b>U</b>	Np	Pu	Am	Cm

### Resolução

a) Para obter urânio empobrecido, deve-se retirar, do urânio natural, o urânio 235.

O urânio 235 é utilizado em reatores de fissão nuclear e na bomba atômica.



Nuclídeo formado

c) **Resolução aproximada:**

Considerando somente uma meia-vida temos

$$\left. \begin{array}{l} \text{U} \longrightarrow \alpha \\ 238\text{g} \longrightarrow 6 \cdot 10^{23} \text{ partículas} \\ 500\text{g} \longrightarrow x \end{array} \right\} x = 1,26 \cdot 10^{24} \text{ partículas}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1,26 \cdot 10^{24} \text{ partículas } \alpha \longrightarrow 5 \cdot 10^9 \cdot 3 \cdot 10^7 \text{ segundos} \\ x \longleftarrow 1 \text{ segundo} \end{array} \right\}$$

$$x = 0,84 \cdot 10^7 \text{ partículas} \cong 1 \cdot 10^7 \text{ partículas}$$

**Resolução rigorosa:**

$$\left. \begin{array}{l} \text{U} \longrightarrow \alpha \\ 238\text{g} \longrightarrow 6 \cdot 10^{23} \text{ partículas} \\ 1000\text{g} \longrightarrow x \end{array} \right\} x = 2,52 \cdot 10^{24} \text{ partículas } \alpha$$

Cálculo de constante de velocidade (primeira ordem):

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad \therefore$$
$$k = \frac{0,693}{5 \cdot 10^9 \text{a}} = 0,1386 \cdot 10^{-9} \text{ a}^{-1}$$

Cálculo de velocidade de emissão por segundo:

$$v = k N$$

$$v = 0,1386 \cdot 10^{-9} \cdot 2,52 \cdot 10^{24} = 0,35 \cdot 10^{15}$$

$$v = 3,5 \cdot 10^{14} \text{ partículas/ano}$$

$$3,5 \cdot 10^{14} \text{ partículas} \longrightarrow 3 \cdot 10^7 \text{ s}$$
$$x \quad \text{-----} \quad 1 \text{ s}$$

$$x = 1,16 \cdot 10^7 \text{ partículas} \cong 1 \cdot 10^7 \text{ partículas}$$