

01. Grande parte das fotocélulas utiliza o composto seleneto de cádmio(II), uma vez que sua condutividade elétrica varia em função da intensidade da luz incidente. A presença de sulfeto de mercúrio(II) como contaminante é absolutamente indesejável, posto que afeta o funcionamento desses dispositivos através da reação irreversível de formação dos compostos sulfeto de cádmio(II) e seleneto de mercúrio(II). Pede-se:

- A) a equação química balanceada que representa corretamente a reação entre seleneto de cádmio(II) e sulfeto de mercúrio(II).
- B) o percentual de contaminação da fotocélula, sabendo que a reação da fração pura de seleneto de cádmio(II) com H_2S , $\text{CdSe(aq)} + \text{H}_2\text{S(aq)} \rightarrow \text{CdS(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Se}^{2-}(\text{aq})$, em 1,0 L de ácido clorídrico (HCl) $0,3\text{molL}^{-1}$ origina uma solução cujo pH final é igual a 0,4. Considere, antes da contaminação, uma quantidade inicial de 10,0 g de seleneto de cádmio(II). Justificar através de cálculos numéricos.

Questão 01, Comentários / Assuntos: Itens VI, VIII, IX e X do Programa de Química

A) a equação química balanceada que representa corretamente a reação é:



B) O pH final, 0,4 ($[\text{H}^+]_{\text{Total}} = 0,4 \text{ molL}^{-1}$), é resultado do somatório de íons H^+ produzidos pela dissociação do HCl e pela reação $\text{CdSe(s)} + \text{H}_2\text{S(aq)} \rightarrow \text{CdS(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Se}^{2-}(\text{aq})$. Dessa forma, $[\text{H}^+]_{\text{reação}} = [\text{H}^+]_{\text{Total}} - [\text{H}^+]_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ molL}^{-1}$. Essa concentração corresponde, de acordo com a equação química balanceada, a 0,05 mol de CdSe (MM = 191,0 g/mol), ou seja, 9,55g. O percentual de contaminação é, portanto, de $\frac{10,0 - 9,55}{10,0} \times 100 = \underline{4,5\%(\pm 0,1\%)}$.

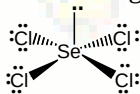
02. Pesquisas recentes sugerem que dietas ricas em selênio (normalmente na forma de sais de cloreto) podem intensificar a atividade de enzimas inibidoras do câncer de mama. A presença deste elemento em concentrações superiores a 5,00 ppm na corrente sanguínea ($V = 5,5 \text{ L}$), todavia, pode conduzir ao óbito humano. A respeito do composto tetracloreto de selênio, pede-se:

A) a hibridação do átomo central consistente com a estrutura de Lewis mais estável de acordo com o conceito de carga formal.

B) o volume máximo (em mL) que pode ser ingerido de um suco de frutas que contém $9,73 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de tetracloreto de selênio por litro, tal que a concentração de selênio na corrente sanguínea não conduza ao óbito humano. Considere que todo o composto é transportado para a corrente sanguínea e que a densidade da solução e a do sangue são iguais a 1 g/cm^3 . Justificar através de cálculos numéricos.

Questão 02, Comentários / Assuntos: Itens V, VI e VIII do Programa de Química

A) A hibridação do átomo central, Se, consistente com a estrutura de Lewis mais estável, de acordo com o conceito de carga formal (ilustrada abaixo) é sp^3d .



B) Considerando que a densidade do sangue é $1 \text{ g/cm}^3 = 1 \text{ g/mL}$, tem-se que a massa máxima (em g) e o número de moles máximo de Se correspondente a uma concentração de 5 ppm na corrente sanguínea ($V = 5,5 \text{ L}$) é de:

$$5\text{ppm} = \frac{5\text{g}}{10^6\text{g}} = \frac{5\text{g}}{10^6\text{mL}} = \frac{5\text{g}}{10^3\text{L}} \therefore m_{\text{Se}} = \frac{5\text{g} \times 5,5\text{L}}{10^3\text{L}} = 0,0275\text{g} \therefore n_{\text{Se}} = \frac{m}{\text{MM}} = \frac{0,0275\text{g}}{79\text{g/mol}} = 3,48 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Em 1 L de suco de fruta, a quantidade de Se em mol é $9,73 \times 10^{-3}$. Dessa forma, o volume máximo de suco que pode ser ingerido é de: $V_{\text{suco}} = \frac{3,48 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 1,0\text{L}}{9,73 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0,0358\text{L} = 35,8\text{mL}$.

03. O aspecto brilhante e colorido de uma das luas de Júpiter (lua Io) é atribuído à presença de formas alotrópicas do enxofre, tais como S_2 , S_6 , S_8 e S_{12} , cujas concentrações são dependentes das condições de pressão e temperatura. Uma amostra de enxofre de 1,309g colocada em um recipiente hermeticamente fechado de 1,0 L, a 477 °C, origina uma pressão correspondente a 0,314 atm devido à formação de apenas uma destas formas alotrópicas, completamente no estado gasoso. Ao elevar-se a temperatura desta amostra, no mesmo recipiente, para 612 °C, observa-se o aumento da pressão para 0,7848 atm, e o equilíbrio entre a forma alotrópica existente a 477 °C e a forma S_2 , estável a temperaturas superiores a 600 °C. Considerando o volume constante e todas as formas alotrópicas no estado gasoso (comportamento ideal, $R = 0,0821 \text{ atmL/molK}$), determine, apresentando os cálculos numéricos:

A) a constante de equilíbrio (K_p) da reação de conversão alotrópica a 612 °C.

B) a pressão parcial (em atm) do gás H_2 , a 612 °C, mínima necessária para promover a reação da transformação total do gás S_2 formado nesta temperatura (Item A) para produzir apenas o gás H_2S .

Questão 03, Comentários / Assuntos: Itens II, III, VI e IX do Programa de Química

A) Para se calcular a constante de equilíbrio da reação de conversão alotrópica a 612 °C é necessário, inicialmente, determinar a forma alotrópica presente a 477 °C. Como o comportamento é ideal, utiliza-se a equação dos gases ideais ($PV = nRT$) para se calcular o número de moles de enxofre e, em seguida, determinar a massa molar (MM) da forma alotrópica:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0,314 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot 750 \text{ K}} = 5,099 \times 10^{-3} \text{ mol} \therefore \text{como } n = \frac{m}{MM} \Rightarrow MM = \frac{m}{n} = \frac{1,309 \text{ g}}{5,099 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 256,72 \text{ g/mol}$$

A massa molar (MM) calculada mostra que a forma alotrópica é S_8 . Dessa forma, a conversão alotrópica a 612 °C diz respeito a reação $S_{8(g)} \rightleftharpoons 4S_{2(g)}$. Nessa temperatura, a pressão exercida pelo gás S_8 é igual a 0,370 atm [$P = (5,099 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 0,0821 \text{ atmLmol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 885 \text{ K}) / 1,0 \text{ L}$]. Para se calcular a constante de equilíbrio dessa reação a 612 °C, torna-se necessária a determinação das pressões parciais das formas alotrópicas S_8 e S_2 no equilíbrio. Considerando as relações estequiométricas e de equilíbrio:

p_{S_8} , atm
 p_{S_2} , atm

Início
0,370
0

Variação de pressão
- x
+4x

Pressão parcial no equilíbrio a 612 °C
0,370 - x
4x

Nessa temperatura, é dado que a pressão total, $p_T = p_{S_8} + p_{S_2}$, é 0,7848 atm. Pela relação de equilíbrio, tem-se que $(0,370 - x) + 4x = 0,7848 \text{ atm} \Rightarrow x = 0,13827 \text{ atm}$. Assim, $p_{S_8} = 0,23173 \text{ atm}$ e $p_{S_2} = 0,55308 \text{ atm}$. Dessa forma, tem-se que $K_p = \frac{(p_{S_2})^4}{p_{S_8}} = \frac{(4x)^4}{(0,370 - x)} = \mathbf{0,404 (\pm 0,02)}$.

B) A 612 °C, a pressão parcial do gás S_2 (0,55308 atm) corresponde a $7,61 \times 10^{-3} \text{ mol}$. A reação $2H_2(g) + S_2(g) \rightarrow 2H_2S(g)$ indica que para cada 1 mol de S_2 deve-se considerar 2 mol de H_2 a fim de não se observar reagente limitante no meio reacional. Respeitando-se essa relação, tem-se que a quantidade, em mol, de H_2 necessária para reagir completamente com $7,61 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de S_2 é $1,52 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Aplicando-se esse valor à equação dos gases ideais, $PV = nRT$:

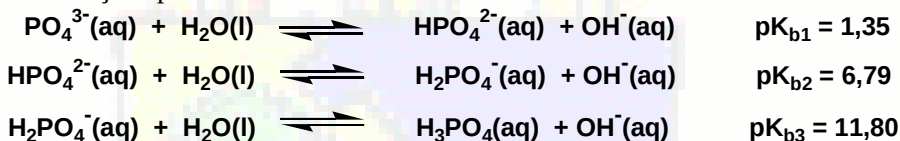
$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1,52 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot 0,0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 885 \text{ K}}{1,0 \text{ L}} = 1,104 \text{ atm}$, isto é, a uma pressão parcial de H_2 necessária para reagir completamente com $7,61 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de S_2 é **1,104 atm ($\pm 0,02$)**.

04. A ação anti-séptica de agentes desengordurantes comerciais deve-se, em parte, à presença do composto fosfato de sódio (Na_3PO_4) cuja ionização em água dá início a uma reação de dissociação básica envolvendo três etapas de transferência de próton, com valores de pK_b iguais, respectivamente, a 1,35, 6,79 e 11,80 a 25°C . Pede-se, nessa temperatura:

- A) as reações de dissociação básica consistentes com os valores de pK_b 1,35, 6,79 e 11,80, respectivamente. Indique ao lado direito das equações o valor de pK_b correspondente a cada reação.
- B) a massa (em mg) de Na_3PO_4 mínima necessária para realizar a reação de saponificação completa de 297,00 mg da gordura do bife, o triglicerídeo (triéster do 1,2,3-propanotriol) tristearina ($\text{MM} = 891,10 \text{ g/mol}$) em 1,0 L de solução. Justificar através de cálculos numéricos.

Questão 04, Comentários / Assuntos: Itens VI, IX, X e XIV do Programa de Química

A) As três reações pedidas são:



B) Um triglicerídeo qualquer (triéster do 1,2,3-propanotriol) requer 3 mol de OH^- para experimentar uma reação de saponificação completa. Como se quer saponificar $3,333 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ($m = 297,00 \text{ mg}$) do triglicerídeo tristearina, necessita-se de $9,9989 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de íons hidroxila, OH^- , em 1,0 L de solução. Considerando as etapas de dissociação básica do íon PO_4^{3-} em água, tem-se que a etapa de constante de equilíbrio significativa é a primeira, cuja expressão de equilíbrio é $K_{b1} = [\text{OH}^-]^2 / [\text{PO}_4^{3-}] = 4,467 \times 10^{-2}$. A quantidade de íons OH^- produzida na segunda e na terceira etapa é desprezível em relação à primeira. Aplicando-se o valor de $[\text{OH}^-]$ necessária para a reação completa de saponificação, $9,9989 \times 10^{-4} \text{ M}$, na expressão da constante de equilíbrio da 1ª etapa de dissociação, tem-se que $[\text{PO}_4^{3-}] = 2,234 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. Essa concentração de íon PO_4^{3-} corresponde, em 1,0 L de solução, a $2,234 \times 10^{-5} \text{ mol}$ do sal Na_3PO_4 ($\text{MM} = 164 \text{ g/mol}$), ou seja, **3,67 mg ($\pm 0,01$)**.

05. A ação de certos compostos inorgânicos é fascinante. Ácido sulfúrico, por exemplo, remove os elementos que constituem a água de uma série de compostos orgânicos, tal como na reação abaixo:

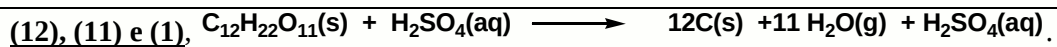


Quanto à reação, pede-se:

- A) a função do ácido sulfúrico no meio reacional após expressar corretamente os coeficientes estequiométricos (A), (B), (C), (D) e (E) da equação química balanceada.
- B) a massa de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (em kg) necessária para se produzir exatamente 5,00 L de água ($d_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ g/mL}$), considerando um rendimento de 70%. Justificar através de cálculos numéricos.

Questão 05, Comentários / Assuntos: Itens VI e IX do Programa de Química

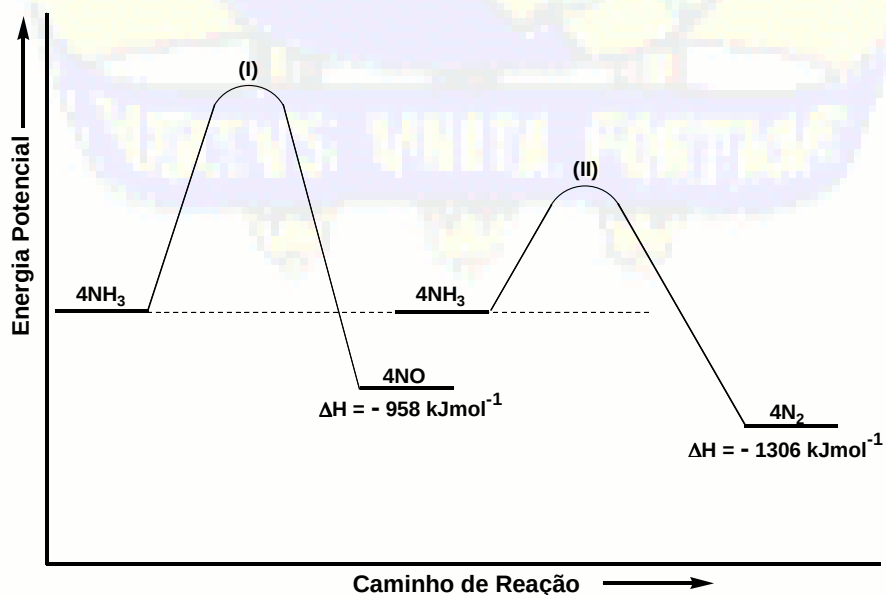
A) Os coeficientes estequiométricos (A), (B), (C), (D) e (E) são, respectivamente, **(1), (1),**



De acordo com a equação química balanceada, o ácido sulfúrico atua como **CATALISADOR** da reação.

B) 5,00 L de H_2O correspondem a 277,47 mol de H_2O . Sabendo que esta quantidade diz respeito a um rendimento de 70%, ter-se-ia 396,38 mol de H_2O , caso o rendimento fosse de 100%. Como para cada 1 mol de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ forma-se 11 mol de H_2O de acordo com a equação química balanceada, para 396,38 mol de H_2O necessita-se de 36,04 mol de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (MM = 342,22 g/mol), ou seja, **12,33 kg ($\pm 0,01$)**.

06. Uma das etapas da produção industrial de ácido nítrico envolve a reação de combustão da amônia ($T = 1123 \text{ K}$) que, dependendo das condições, pode originar, além de água, NO ou N_2 como produto principal, conforme representado no gráfico de energia versus caminho de reação, ilustrado abaixo.



Sabendo que todas as espécies encontram-se no estado gasoso, pede-se, a partir das informações contidas no gráfico e no enunciado da questão:

- A) a equação termoquímica do caminho reacional cuja velocidade é mais afetada pelo aumento da temperatura.
- B) a velocidade de consumo de oxigênio em relação a velocidade de formação do produto principal da reação de maior energia de ativação, sabendo-se que a variação de concentração deste é igual a $10,0 \text{ mol.L}^{-1}$ a cada cinco (05) minutos. Justificar através de cálculos numéricos.

Questão 06, Comentários / Assuntos: Itens VI e IX do Programa de Química

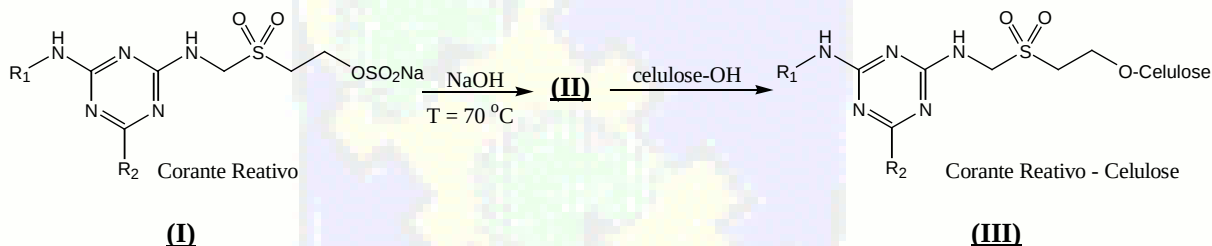
A) O caminho reacional cuja velocidade é mais afetada por variações de temperatura é aquele de maior energia de ativação, ou seja, o caminho (I), cuja equação termoquímica é:
 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -958 \text{ kJ/mol}$

B) De acordo com a equação química balanceada para o caminho reacional de maior energia de ativação, tem-se que :

$$\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{10,0 \text{ mol.L}^{-1}}{5 \text{ min}} = 2 \text{ mol.L}^{-1} \text{ min}^{-1} \therefore \frac{1}{5} - \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} \Rightarrow -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{5}{4} \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{5 * 2 \text{ mol.L}^{-1} \text{ min}^{-1}}{4}$$

$$= \underline{2,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ min}^{-1}}.$$

07. O processo de tingimento da fibra de algodão (100% celulose) com um corante do tipo reativo envolve as reações abaixo:

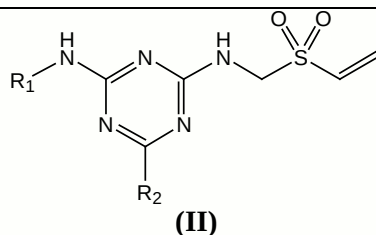


- A) Escreva a estrutura da molécula orgânica **(II)**, sabendo que esta é formada a partir de uma reação de eliminação.
- B) Escreva a estrutura de um derivado de **(I)** que contenha os grupos acetamida e isonitrila, substituindo apenas os grupos R_1 e R_2 .
- C) Analise os derivados de **(I)**, abaixo, e indique qual deles apresenta os nitrogênios heterocíclicos mais básicos.

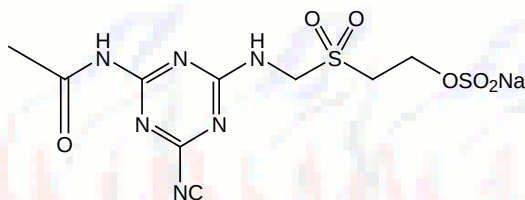
Derivado	R_1	R_2
(I)-a	H	NO_2
(I)-b	Me	NH_2
(I)-c	EtCO	OH
(I)-d	OH	F

Questão 07, comentário / Assuntos: Itens X, XIII-4 e XIV-2 do Programa de Química

Item A) O intermediário orgânico **(II)** é uma vinil sulfona, cuja estrutura é representada abaixo:



Item B) O derivado do corante reativo **(I)** que contém os grupos acetamida (etanoamida) e isonitrila é apresentado abaixo:

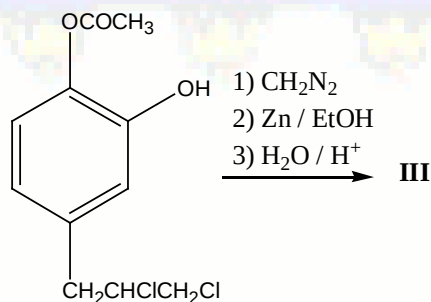


Item C) O corante reativo que apresenta os nitrogênios heterocíclicos mais básicos é **(I)-b**.

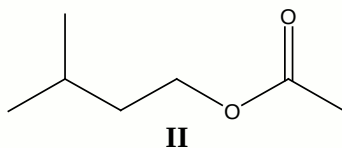
08. Moléculas orgânicas, de estrutura relativamente simples, são responsáveis por certos aromas de bebidas e alimentos. Analise a tabela abaixo e responda os itens seguintes.

ESTRUTURA	ODOR
I	UÍSQUE
II	BANANA
III	CRAVO

- A) Sabendo que a hidrólise da molécula **II**, responsável pelo odor de banana, gera como produtos a molécula **I** e ácido acético, indique a estrutura da molécula **II**.
- B) A molécula **III**, responsável pelo odor de cravo, pode ser obtida em três etapas, a partir da sequência reacional abaixo. Indique a estrutura da molécula **III**.



Item A) A molécula **II**, responsável pelo odor de banana, é o éster abaixo:



Item B) A molécula **III**, responsável pelo odor de cravo, encontra-se ilustrada abaixo:

