

**PARTE I - QUESTÕES DE MÚLTIPLA ESCOLHA**

**Questão 1** – A polaridade das moléculas é muito utilizada para o entendimento de algumas de suas propriedades físicas e químicas. Uma molécula é considerada apolar quando o vetor do momento de dipolo resultante é igual a zero. Qual alternativa apresenta apenas moléculas polares?

- a) CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O
- b) CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>
- c) H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>Cl
- d) BF<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>
- e) CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e HBr

**Questão 2** – A química é uma disciplina fundamental para diversas áreas e abrange uma ampla diversidade de subáreas, dentre elas a Química Analítica. Durante uma aula específica, foi proposto o estudo de um certo ânion que deveria formar um composto de baixa solubilidade. Para isso, em um tubo de ensaio, foram adicionados 2 mL de solução de sulfato de magnésio e posteriormente 2 mL de solução de nitrato de bário.

Qual das seguintes afirmações descreve corretamente o resultado dessa mistura de soluções?

- a) Resulta na formação de um precipitado de BaSO<sub>4</sub> e íons de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Mg<sup>2+</sup> em solução.
- b) Resulta na formação de um precipitado de nitrato de magnésio e íons de Ba<sup>2+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em solução.
- c) Não ocorre reação e as soluções formam uma mistura homogênea.
- d) Ocorre liberação de gases tóxicos como SO<sub>2</sub>.
- e) Ocorre a formação de dois precipitados, BaSO<sub>4</sub> e Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, permanecendo apenas água no tubo.

**Questão 3** – Um combustível usado em um foguete auxiliar de um ônibus espacial é geralmente uma mistura de perclorato de amônio e alumínio em pó, ambos em estado sólido. Na ignição, a reação que ocorre gera trióxido de dialumínio sólido e os seguintes gases: nitrogênio molecular, cloreto de hidrogênio e água. Considere a reação de 5.295 kg de alumínio com 13.850 kg de perclorato de amônio, sabendo que ela ocorre com rendimento de 80,30%. Marque a alternativa que apresenta a soma dos menores coeficientes estequiométricos inteiros da equação química que representa a reação descrita e, também, a massa aproximada (em kg) de trióxido de dialumínio formada.

- a) 39 e 10.005
- b) 39 e 8.034
- c) 20 e 10.005



- d) 20 e 8.034
- e) 78 e 16.068

**Questão 4** – Em regiões metropolitanas é muito comum o furto de cabos de energia de vias públicas para obtenção de cobre metálico. Os cabos de eletricidade são queimados, derretendo o polímero isolante de proteção do material condutor, deixando o fio exposto e, assim, facilitando a sua remoção para a comercialização em ferros-velhos. Segundo reportagem do O Globo, somente em 2023, mais de 16 mil metros de cabos de cobre foram furtados da rede subterrânea da Light na cidade do Rio de Janeiro. Além do prejuízo causado às empresas, o furto de cabos também afeta diretamente a vida da população. Mais de 190 mil clientes (192.377) ficaram sem luz em consequência deste crime.

[Furto de cabos no RJ teve aumento de 160% em 2023; com material furtado é possível dar 4 voltas na orla de Copacabana | Rio de Janeiro | G1 \(globo.com\)](#) acessado em Abril de 2024

Como é denominado o processo de fracionamento utilizado para obter o cobre a partir dos cabos de energia?

- a) Destilação simples.
- b) Dissolução fracionada.
- c) Extração a quente.
- d) Fusão fracionada.**
- e) Sifonação.

**Questão 5** – O pOH da solução obtida pela mistura de 30 mL de um ácido monobásico forte de pH = 3,0 e 70 mL de uma base monoácida forte de pH = 12,0, a 298 K, é:

- a) 2,17**
- b) 3,17
- c) 5,17
- d) 1,17
- e) 4,17

**Questão 6** – Recentemente as queimadas no Estado de Roraima fizeram com que a qualidade do ar fosse considerada péssima, podendo ocasionar efeitos mais graves na saúde de seus moradores caso estes sejam expostos por um tempo prolongado. No período de seca, as condições ambientais e o material combustível (vegetação seca em abundância) facilitam o surgimento dos focos de queimadas. A reação química envolvida neste caso é chamada de reação de combustão. Apesar de liberar calor, para que ela se inicie é necessário fornecer energia de ativação. Considerando que a reação de combustão completa possa ser representada pela equação termoquímica abaixo,



Analise as afirmativas a seguir:

- I. A reação de combustão é endotérmica.
- II. O calor liberado pela queima de 48 toneladas de carbono é igual a  $1,574 \times 10^9$  kJ.
- III. A energia equivalente ao  $\Delta_c H^\circ$  deve ser fornecida pois, para que ocorra a reação, é necessário formar uma ligação química, que é um processo endotérmico.

As afirmações verdadeiras são:

- a) somente a I.
- b) somente a II.**
- c) somente a I e II.
- d) somente a III.
- e) I, II e III.

**Questão 7** – No campo da fotocatalise, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é amplamente utilizado devido à sua estabilidade, baixo custo e propriedades fotocatalíticas eficazes sob luz ultravioleta. Em estudos, pesquisadores exploraram a modificação da superfície do  $\text{TiO}_2$  com diferentes metais de transição para melhorar sua atividade sob luz visível. Um desses estudos demonstrou que a dopagem com íons de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) pode estender a resposta do fotocatalisador à região do visível, aumentando sua eficiência na degradação de compostos orgânicos contaminantes em águas residuais industriais antes de serem lançados em rios, lagoas e mares. (Riaz, N., Mohamad Azmi, B.-K., & Mohd Shariff, A. (2014). Iron Doped  $\text{TiO}_2$  Photocatalysts for Environmental Applications: Fundamentals and Progress. *Advanced Materials Research*, 925, 689–693. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.925.689>)

Considerando este contexto, a questão a seguir investiga a química inorgânica dos materiais dopados e suas interações com a luz. Quando o  $\text{TiO}_2$  é dopado com íons de ferro, que alterações ocorrem nas bandas de energia do material que tornam possível a absorção de luz visível?

- a) Os íons de ferro introduzem novos níveis de energia dentro da banda proibida do  $\text{TiO}_2$ , permitindo transições eletrônicas que absorvem luz visível.**
- b) A dopagem com íons de ferro aumenta o tamanho do gap de energia entre as bandas de valência e de condução, deslocando a absorção para a região do ultravioleta.
- c) Íons de ferro removem elétrons da banda de valência, resultando em uma diminuição do gap de energia e na absorção no infravermelho.
- d) A presença de ferro no  $\text{TiO}_2$  gera defeitos na rede cristalina que filtram a luz visível, não permitindo que ela ative o fotocatalisador.

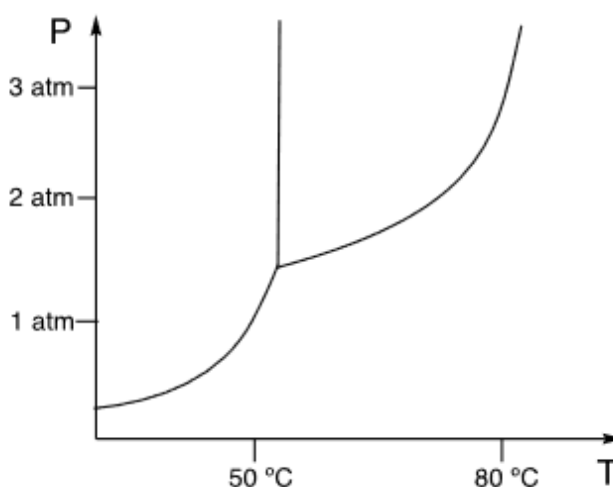


e) Os íons de ferro criam um campo magnético que distorce as bandas de energia do  $\text{TiO}_2$ , o que interfere na absorção de luz ultravioleta e visível.

**Questão 8** – A difusão gasosa é o processo usado nos Estados Unidos para enriquecimento de urânio. Nesse processo, utiliza-se o hexafluoreto de urânio ( $\text{UF}_6$ ). Esta substância pode ser sólida, líquida ou gasosa, a depender das condições de temperatura e pressão.

Fonte: Hartmann, H. M.; Monette, F. A.; Avci, H. I. Overview of Toxicity Data and Risk Assessment Methods for Evaluating the Chemical Effects of Depleted Uranium Compounds. Hum. Ecol. Risk Assess., 6 (5), 851-874, 2000.

Uma parte do diagrama de fases do  $\text{UF}_6$  é apresentado a seguir.



Sobre esta substância, é correto afirmar que:

- a) Ao nível do mar e  $25\text{ °C}$ , o  $\text{UF}_6$  se apresenta como um gás.
- b) A fase líquida é menos densa do que a fase gasosa.
- c) A despressurização feita com temperatura acima da temperatura do ponto triplo leva necessariamente a sua sublimação.
- d) Sua fusão ocorre com variação de entalpia negativa.
- e) É possível obter seu estado líquido como estado mais estável apenas em pressões maiores que sua pressão do ponto triplo.

**Questão 9** – O conceito de átomo é um dos mais antigos da história. Os modelos atômicos evoluíram desde Demócrito e Platão, passando por diversas modificações para se alinhar com as observações feitas em cada época. Na era moderna, algumas das figuras mais significativas são, dentre outros, John Dalton, John J. Thomson, Ernest Rutherford, Niels Bohr e Erwin Schrödinger. Adaptado de MARCHESI, M. Q.; CUSTÓDIO, R. Evolução histórica dos modelos atômicos. *Rev. Chemkeys*, Campinas, SP, v. 5, e023003, 2023. Fonte: <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v5i00.18418> (acesso em 27 de abril de 2024).

Considerando seus conhecimentos sobre os modelos atômicos, analise as afirmações



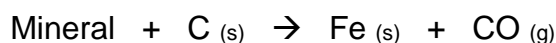
apresentadas a seguir.

- I. De acordo com o modelo proposto por J. Dalton, a matéria seria constituída por partículas últimas, que eram indestrutíveis e indivisíveis.
- II. Por meio de seus experimentos, J. J. Thompson constatou que os raios catódicos eram constituídos por partículas (corpúsculos) carregadas e que possuíam massa.
- III. Baseando-se em resultados experimentais, E. Rutherford postulou que o átomo possuía um núcleo que era constituído de prótons e nêutrons.
- IV. No modelo proposto por N. Bohr, no átomo de hidrogênio, o quinto estado excitado corresponde ao quinto estado estacionário de energia ( $n = 5$ ).
- V. No modelo da mecânica quântica proposto por E. Schrödinger, utilizou-se mais dois números quânticos ( $l$  e  $m_l$ ), além do número quântico principal  $n$ , proposto por Bohr, para descrição do elétron no átomo de hidrogênio.

O número de afirmações falsas é:

- a) uma.
- b) duas.
- c) três.
- d) quatro.
- e) cinco.

**Questão 10** – A extração do ferro metálico é um processo essencial na produção de aço e outros produtos industriais. Uma das principais formas de obtenção deste metal é através de seus óxidos, componentes de minerais presentes em minérios extraídos de solos e rochas naturais. A hematita é um mineral de cor avermelhada e é a principal fonte de obtenção do ferro metálico. Esta reação pode ser descrita pela equação química apresentada abaixo. Adaptado de: <https://geology.com/minerals/hematite.shtml> acessado em Abril de 2024



Considere que a partir de 40 toneladas de minério, com 80% de hematita, foram produzidas 22,34 toneladas de ferro metálico. Admita que a hematita seja formada por apenas uma substância, assinale a alternativa que apresenta o número de oxidação do ferro no mineral citado e o número aproximado de mols de gás produzido no processo.



- a) +3 ;  $2,0 \cdot 10^5$  mols
- b) +2 ;  $9,3 \cdot 10^5$  mols
- c) +3 ;  $6,0 \cdot 10^5$  mols
- d) +2 ;  $4,2 \cdot 10^4$  mols
- e) +2 ;  $1,2 \cdot 10^6$  mols

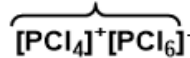
**Questão 11** – Em países em que a temperatura ambiente pode atingir valores abaixo de zero, são utilizados sais para retirar o gelo formado sobre as vias urbanas. Os sais conseguem alterar a temperatura de fusão da água, além disso, a dissolução do NaCl ocorre de forma endotérmica e a do NaBr de forma exotérmica. Um brasileiro, pensando em qual dos sais usar para que suas bebidas contidas em um recipiente com gelo esfriem mais eficientemente, chega à conclusão que é melhor utilizar:

- a) NaCl, uma vez que ele provoca a diminuição da temperatura de fusão da água.
- b) NaCl, uma vez que ele provoca o aumento da temperatura de fusão da água.
- c) NaBr, uma vez que, ao se dissolver em água, ocorre um processo com liberação de calor.
- d) NaBr, uma vez que, ao se dissolver em água, ocorre um processo com absorção de calor.
- e) Nenhum dos sais, uma vez que ambos provocam o aumento da temperatura de fusão da água.

**Questão 12** – Quando 100 g de cada um dos sais  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  e NaCl, forem dissolvidos separadamente em 1000 mL de água, a temperatura de ebulição mais alta será do: (considere a densidade da água =  $1,00 \text{ g cm}^{-3}$ )

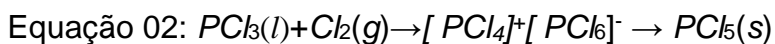
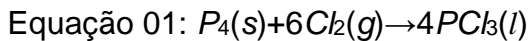
- a) NaCl
- b)  $\text{MgSO}_4$
- c)  $\text{KNO}_3$
- d)  $\text{K}_2\text{CO}_3$
- e)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

**Questão 13** – O elemento fósforo apresenta um comportamento bastante interessante devido a sua capacidade de expandir sua camada de valência utilizando para isso os orbitais 'd' do terceiro nível energético. Isso pode ser observado a partir do fósforo branco com cloro gasoso (eq.1) O produto dessa reação pode reagir com excesso de cloro e formar o  $\text{PCl}_5(\text{s})$  (eq.2) Este composto é um sólido iônico constituído no seu retículo pelo par de íons  $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$  que sublima a  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  formando  $\text{PCl}_5$  gasoso.



íons do retículo do  $PCl_5$  sólido

As equações citadas seriam essas?

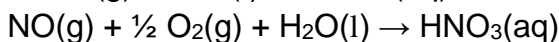
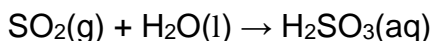


Em relação ao elemento fósforo e os compostos e espécies citados, assinale a alternativa correta.

- a) a molécula de  $P_4$  tem geometria quadrada planar e é solúvel em água.
- b) o  $PCl_3$  é um líquido iônico que conduz corrente elétrica em meio aquoso.
- c) no retículo cristalino do  $PCl_5$ , os íons presentes têm seus octetos expandidos.
- d) nos íons  $PCl_4^+$  e  $PCl_6^-$  os átomos de fósforo utilizam orbitais híbridos  $sp^3d$  e  $sp^3d^2$ .

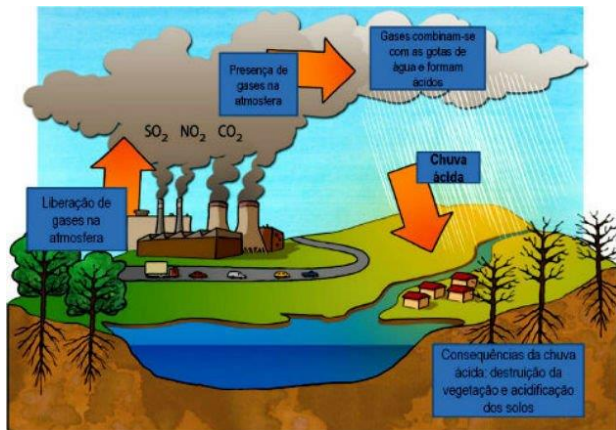
**e) o fósforo branco elementar é uma molécula apolar e solúvel em  $CCl_4$  e  $CS_2$ .**

**Questão 14** – O fenômeno da chuva ácida continua a ser uma preocupação ambiental significativa, particularmente em áreas densamente industrializadas. Esse problema é exacerbado pela emissão de óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ) que, ao reagirem com a água na atmosfera, formam ácidos. Por exemplo:



Estas reações químicas são fundamentais para a compreensão dos processos que levam à formação de chuva ácida, que pode danificar ecossistemas, deteriorar construções e afetar adversamente a saúde humana.





Esquema de formação de chuva ácida.

Fonte da imagem: <https://www.todamateria.com.br/chuva-acida/>

Dadas as reações químicas e os impactos da chuva ácida, qual das seguintes afirmações é **incorreta**?

- a) O dióxido de enxofre reage com a água para formar ácido sulfúrico, contribuindo para a acidez da chuva.
- b) Os óxidos de nitrogênio reagem com a água para formar ácido nítrico e ácido nitroso, ambos componentes da chuva ácida.
- c) Reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$  é uma estratégia eficaz para diminuir a formação de chuva ácida.
- d) O ácido nítrico é formado pela reação do óxido nítrico com oxigênio e água, um processo que também contribui para a chuva ácida.
- e) O uso de combustíveis que não emitem óxidos de enxofre ou nitrogênio quando queimados pode reduzir significativamente a formação de chuva ácida.

**Questão 15** – No estudo da química inorgânica, compreender as propriedades e reações de ácidos, bases, sais e óxidos requer a aplicação de diversas teorias. A teoria de Arrhenius foca na dissociação de ácidos e bases em solução aquosa, enquanto a teoria de Brønsted-Lowry amplia esse entendimento definindo ácidos como doadores de prótons e bases como aceitadoras de prótons. A teoria de Lewis vai além, abordando a transferência de pares de elétrons, e a teoria de Usanovich oferece uma definição ainda mais abrangente. O conceito de solvente-sistema mostra como diferentes solventes podem alterar as propriedades ácido-base.

Avalie as seguintes afirmações considerando essas teorias e marque-as como verdadeiras (V) ou falsas (F).

1. Ácidos de Lewis são espécies que podem aceitar um par de elétrons. Um exemplo comum é o  $\text{BF}_3$  que pode aceitar um par de elétrons de uma base de Lewis para formar um sal complexo.
2. Bases de Arrhenius aumentam a concentração de íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) pela doação de um par de elétrons para um íon hidrogênio em solução.
3. Um sal como o cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) pode atuar como um ácido de Lewis se fornecer um par de elétrons durante uma reação.
4. Óxidos ácidos, tais como  $\text{SO}_2$ , aumentam sua acidez com o aumento do número de oxidação do elemento central, neste caso, o enxofre.





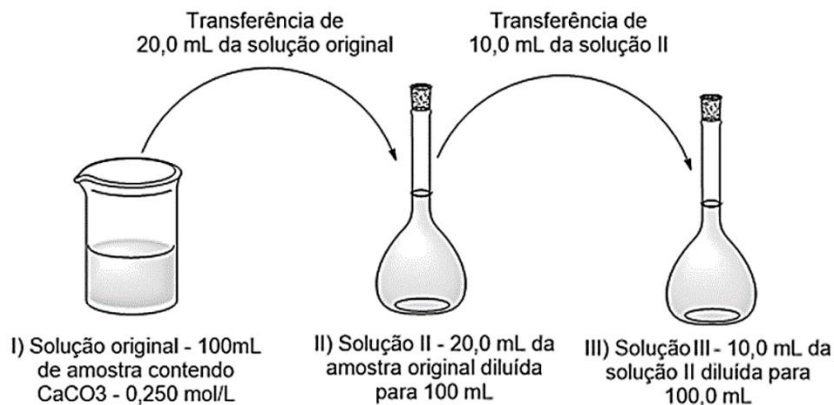
5. Óxidos básicos, como o óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), reagem com ácidos para formar sais, em que a acidez do ácido reagente é um fator crítico para determinar o produto da reação.
6. A reação entre um ácido de Lewis e uma base de Lewis sempre resulta na formação de um sal como único produto, independentemente da acidez ou basicidade de Arrhenius dos reagentes.

Assinale a alternativa que apresenta a sequência correta, de 1 a 6.

- a) V, F, F, V, V, F
- b) V, V, F, V, F, V
- c) F, F, V, V, V, F
- d) V, F, F, V, V, V
- e) V, F, V, V, F, F

## PARTE II - QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

**Questão 16** – No laboratório de química muitas vezes é necessário realizar diluições consecutivas de uma amostra para sua análise. Suponha que 100,0 mL de uma solução aquosa de  $\text{CaCO}_3$  0,250 mol  $\text{L}^{-1}$  foi diluída duas vezes. Na primeira diluição, 20,0 mL desta solução foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada. Em seguida, transferiu-se 10,0 mL desta solução diluída para outro balão de 100,0 mL e completou-se com água destilada. O esquema das diluições é apresentado abaixo:



Com base nas informações acima, responda:

- a) Quantos mols de  $\text{CaCO}_3$  foram retirados da solução original para a primeira diluição?
- b) Qual a concentração de  $\text{CaCO}_3$  na solução II?
- c) Qual a concentração de  $\text{CaCO}_3$  na amostra III?
- d) Quantas vezes a solução III é menos concentrada que a solução I?
- e) Para obter 500,0 mL de uma solução de  $\text{CaCO}_3$  com concentração final de 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , qual deveria ser o volume da alíquota da amostra original?



- a) Sabe-se que a concentração de  $\text{CaCO}_3$  na amostra original é  $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ . Pode-se encontrar o número de mols ( $n$ ) de  $\text{CaCO}_3$  multiplicando a sua concentração molar pelo volume em litros da alíquota.

$$n = 0,250 \text{ mol L}^{-1} \times 0,020 \text{ L} = 5 \times 10^{-3} \text{ mols de CaCO}_3$$

- b) Na solução II a quantidade de matéria de  $\text{CaCO}_3$  é  $5 \times 10^{-3}$  mols. A concentração pode ser obtida dividindo o número de mols pelo volume em litros.

$$[\text{CaCO}_3] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,100 \text{ L} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

- c) No preparo da solução III é retirada uma alíquota (10,0 mL) da amostra já diluída cuja concentração é  $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . O primeiro passo é descobrir quantos mols estão contidos em 10,0 mL da solução II e por fim dividir por 100,0 mL para determinar a concentração do  $\text{CaCO}_3$  na solução III.

$$\begin{array}{r} n/\text{mol} \quad \quad V/\text{mL} \\ 5 \times 10^{-2} \quad 1000 \\ x \quad \quad 10 \end{array}$$

$$x = 5 \times 10^{-2} \times 10 / 1000 = 5 \times 10^{-4} \text{ mol CaCO}_3$$

$$[\text{CaCO}_3] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} / 0,100 \text{ L} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

- d) Para determinar o quanto a solução III é menos concentrada que a solução I, basta dividir a concentração de  $\text{CaCO}_3$  da solução original pela concentração de  $\text{CaCO}_3$  da solução final.

$$0,250 / 5 \times 10^{-3} = 50 \text{ vezes mais diluída ou menos concentrada.}$$

- e) ANULADA

**Questão 17** – O íon fluoreto é uma espécie química importante para o ser humano. O consumo de fluoreto é necessário porque esse íon desempenha um papel fundamental na manutenção da estrutura e função fisiológica dos ossos e dentes. Entretanto, a quantidade excessiva desse íon no ambiente demonstrou ser tóxica para plantas, animais e humanos. Por exemplo, seu excesso leva à diminuição do rendimento da colheita, afeta o crescimento e a reprodução de insetos e causa desequilíbrios ecológicos.

Fonte: ZUO, H. et al. Toxic effects of fluoride on organisms. *Life Sciences*, 198, p. 18-24, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2018.02.001>

Algumas fontes comuns de fluoreto são apresentadas no quadro abaixo.

Substância	$K_{ps}$	Uso(s)
Fluoreto de cálcio	$3,45 \times 10^{-11}$	Suplementos alimentares, revestimentos antirreflexo
Fluoreto de lítio	$1,84 \times 10^{-3}$	Fundente para a produção de cerâmicas
Fluoreto de	$5,81 \times 10^{-24}$	Revestimentos ópticos, catalisador, filtros



escândio		ópticos
----------	--	---------

- a) Escreva a equação química que representa o processo de dissociação, em solução aquosa, de cada uma das substâncias listadas.
- b) Calcule a concentração mássica ( $\text{g L}^{-1}$ ) da solução aquosa saturada de cada uma das substâncias listadas.
- c) No Brasil, os teores ótimos de fluoreto na água tratada variam entre 0,6 e 0,9  $\text{mg L}^{-1}$ . Qual das três substâncias listadas no quadro gera menor impacto ambiental, caso seja descartada no ambiente? Justifique sua resposta.

Substância escolhida:

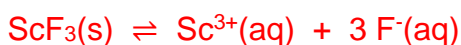
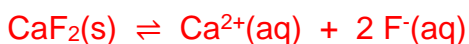
Justificativa:

- d) Calcule a solubilidade do fluoreto de escândio em uma solução aquosa de 0,100  $\text{mol L}^{-1}$  de fluoreto de sódio.
- e) O íon fluoreto é isoeletrônico dos íons  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Na}^+$ . Coloque esses íons em ordem crescente de raio iônico e justifique sua resposta.

Ordem crescente de raio:

Justificativa:

- a) Escreva a equação química que representa o processo de dissociação, em solução aquosa, de cada uma das substâncias listadas.



- b) Calcule a concentração mássica ( $\text{g L}^{-1}$ ) da solução aquosa saturada de cada uma das substâncias listadas.

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2, \text{ em que } [\text{Ca}^{2+}] = S \text{ e } [\text{F}^{-}] = 2S$$

$$K_{\text{ps}} = [S] [2S]^2 \Rightarrow K_{\text{ps}} = 4S^3 \Rightarrow S = 2,051 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Sabendo que } M = 78,074 \text{ g mol}^{-1}, \text{ temos que } S = 1,601 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Li}^{+}] [\text{F}^{-}], \text{ em que } [\text{Li}^{+}] = S \text{ e } [\text{F}^{-}] = S$$

$$K_{\text{ps}} = [S] [S] \Rightarrow K_{\text{ps}} = S^2 \Rightarrow S = 4,290 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$



Sabendo que  $M = 25,938 \text{ g mol}^{-1}$ , temos que  $S = 1,113 \text{ g L}^{-1}$

$$K_{ps} = [\text{Sc}^{3+}] [\text{F}^-]^3, \text{ em que } [\text{Sc}^{3+}] = S \text{ e } [\text{F}^-] = 3S$$

$$K_{ps} = [S] [3S]^3 \Rightarrow K_{ps} = 27S^4 \Rightarrow S = 6,811 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Sabendo que  $M = 101,95 \text{ g mol}^{-1}$ , temos que  $S = 6,944 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$

c) No Brasil, os teores ótimos de fluoreto na água tratada variam entre 0,6 e 0,9  $\text{mg L}^{-1}$ . Qual das três substâncias listadas no quadro gera menor impacto ambiental caso seja descartada no ambiente? Justifique sua resposta.

Substância escolhida:  $\text{ScF}_3$

Justificativa: Porque a sua dissolução em água gera a menor quantidade de fluoreto no ambiente.

d) Calcule a solubilidade do fluoreto de escândio em uma solução aquosa de 0,100  $\text{mol L}^{-1}$  de fluoreto de sódio.

$$K_{ps} = [\text{Sc}^{3+}] [\text{F}^-]^3, \text{ em que } [\text{Sc}^{3+}] = S \text{ e } [\text{F}^-] = 3S + 0,100$$

$$K_{ps} = [S] [3S + 0,100]^3 \Rightarrow \text{Como } 3S \text{ é muito menor que } 0,100 \Rightarrow K_{ps} = [S] [0,100]^3$$

$$K_{ps} = 1 \times 10^{-3} S \Rightarrow S = 5,81 \times 10^{-21} \text{ mol L}^{-1}$$

e) O íon fluoreto é isoeletrônico dos íons  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Na}^+$ . Coloque esses íons em ordem crescente de raio iônico e justifique sua resposta.

Ordem crescente de raio:  $\text{Na}^+ < \text{F}^- < \text{O}^{2-}$

Justificativa: Para íons isoeletrônicos, quanto maior é o número de prótons no núcleo, maior será a força de atração em relação aos elétrons. Assim, quanto maior é a força de atração núcleo/elétrons, menor é o raio do íon. Consequentemente  $\text{Na}^+ (Z = 11) < \text{F}^- (Z = 9) < \text{O}^{2-} (Z = 8)$ .

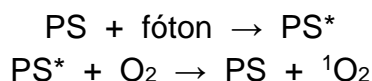
**Questão 18** – Exterminar um câncer de pele sem nenhum corte é a vantagem da terapia fotodinâmica, que começou a ser usada experimentalmente no INCA em julho de 2018. O protocolo prevê a aplicação de um creme fotossensível que fica sobre a região afetada por três horas. Em seguida, o produto é retirado e começa a aplicação de uma fonte de luz de comprimento de onda predeterminado.

Fonte: INCA. Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva, **Rede Câncer nº 18**. Rio de Janeiro, 2018.

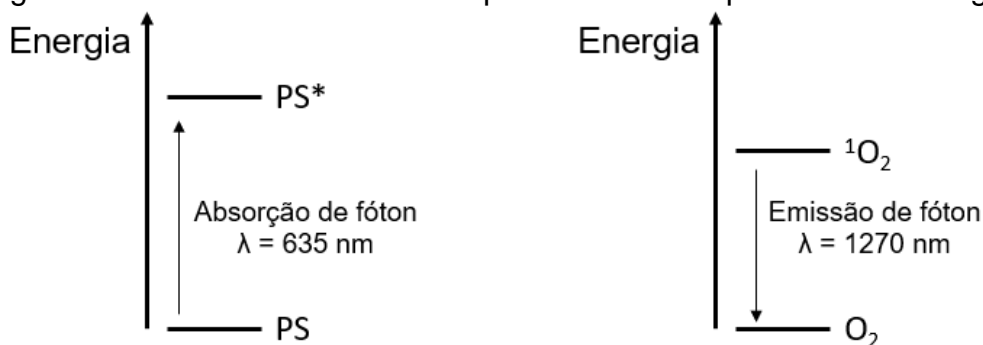
A terapia fotodinâmica (TFD) utiliza uma fonte de luz que excita moléculas de um fotossensibilizador (FS) aplicado no paciente. Essas moléculas excitadas ( $\text{PS}^*$ ), por sua vez, podem converter o oxigênio comumente presente na atmosfera ( $\text{O}_2$ ) em uma espécie



excitada e mais reativa, chamada de **oxigênio singlete** ( $^1\text{O}_2$ ). Esta espécie ataca as células nocivas e leva ao sucesso da TFD. A descrição apresentada pode ser representada pelos seguintes processos elementares:



A terapia fotodinâmica, no geral, apresenta menos efeitos colaterais do que algumas técnicas clássicas da medicina. No desenvolvimento de um fotossensibilizador descobriu-se que ele absorve fótons de luz vermelha em 635 nm para chegar ao seu primeiro estado eletrônico excitado. O oxigênio singlete, por sua vez, decai por uma cinética de 1ª ordem emitindo fótons na região do infravermelho. Ambos os processos são representados na figura abaixo.

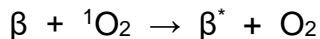


RESPONDA:

- O oxigênio,  $\text{O}_2$ , presente naturalmente no ar atmosférico, está em seu estado fundamental e é chamado de oxigênio tripleto. Este nome surge pois, em sua distribuição eletrônica, há dois elétrons desemparelhados. Forneça a fórmula de Lewis dessa molécula e indique se essa representação permite explicar os elétrons desemparelhados. Justifique sua resposta.
- O oxigênio singlete é uma espécie de meia-vida bem curta. Portanto, após parada a exposição à luz, a concentração de  $^1\text{O}_2$  cai rapidamente. Ao comparar o tempo de meia-vida dessa espécie em duas pessoas, uma saudável e uma com febre, em qual delas o tempo de meia-vida será maior? Considere apenas a diferença de temperatura entre as pessoas.
- Em um estudo cinético, foi gerado oxigênio singlete por meio de um pulso de laser. Logo após o pulso, o tempo começou a ser medido. Em  $t = 20 \mu\text{s}$ , a emissão de fótons pelo  $^1\text{O}_2$  era de  $2,56 \times 10^8$  fótons por segundo. Em  $t = 52 \mu\text{s}$  a emissão era  $10^6$  fótons por segundo. Qual era a emissão de fótons pelo  $^1\text{O}_2$  quando o tempo começou a ser medido?
- Considerando que todos os fótons emitidos pelo oxigênio singlete tenham o comprimento de onda mostrado na figura do enunciado, calcule a diferença de energia entre seus dois estados eletrônicos em  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Dado:  $h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ;  $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  e  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
- O oxigênio singlete é naturalmente produzido nas células, porém, nos animais e vegetais,

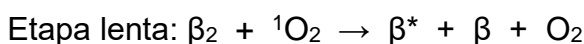


há mecanismos naturais de proteção. Um exemplo é o  $\beta$ -caroteno, que dá a cor da cenoura. Essa molécula (simbolizada como  $\beta$ ) suprime o oxigênio singleto trazendo-o novamente ao estado fundamental, conforme representado pela equação a seguir:



Em um estudo cinético, mantendo outras variáveis constantes, ao se dobrar a concentração de  $\beta$ -caroteno, a velocidade da reação é duplicada. O mecanismo abaixo foi proposto para essa reação.

Mecanismo proposto:



Encontre a lei de velocidade para a reação de supressão do oxigênio singleto e avalie se ela está de acordo com o dado experimental apresentado.



a) Esta teoria não é capaz de explicar os elétrons desemparelhados pois, de acordo com o ilustrado, todos os elétrons estariam emparelhados. Os elétrons desemparelhados no oxigênio atômico se emparelhariam para fazer as ligações sigma e pi.

b) Segundo a teoria da colisões, em temperaturas maiores haverá maior agitação molecular levando a maior probabilidade de colisões e a colisões mais energéticas. Sendo assim, na pessoa com febre, por sua maior temperatura, haverá menor tempo de meia-vida do  ${}^1\text{O}_2$ .

c) De  $20\ \mu\text{s}$  até  $52\ \mu\text{s}$  foi decorrido  $32\ \mu\text{s}$  e a velocidade de reação (proporcional à emissão de fótons e à concentração de oxigênio singleto) caiu  $\frac{2,56 \cdot 10^8}{1 \cdot 10^6} = 256 = 2^8$  vezes. Portanto, passaram-se 8 tempos de meia vida. Logo:

$$\frac{32\ \mu\text{s}}{8} = 4\ \mu\text{s}$$

Desta forma, do início  $t = 0$  até a primeira marcação  $t = 20\ \mu\text{s}$ , passaram-se mais 5 tempos de meia vida. Encontrando a emissão inicial de fótons:

$$\begin{aligned} V_f &= V_0 \cdot \frac{1}{2^{t/t_{1/2}}} \\ 2,56 \cdot 10^8 &= V_0 \cdot \frac{1}{2^{20/4}} \\ 8,192 \cdot 10^9 &\text{ fótons/s} \end{aligned}$$

d) A energia de um fóton é dada por:  $E = h \cdot f$ , onde a frequência,  $f$ , é dada por:  $f = c/\lambda$ . Substituindo:

$$\begin{aligned} E &= h \times c / \lambda \\ E &= (6,6 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times 3 \times 10^8\ \text{m s}^{-1}) / 1270 \times 10^{-9}\ \text{m} \end{aligned}$$





$$E = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J} = 1,6 \times 10^{-22} \text{ kJ (por fóton)}$$

Calculando para 1 mol de fótons:

$$E = 1,6 \times 10^{-22} \text{ kJ} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$E = 9,6 \times 10^1 \text{ kJ mol}^{-1} = 96 \text{ kJ mol}^{-1}$$

e) Segundo o enunciado, ao dobrar a concentração de beta-caroteno, a velocidade também dobra. Sendo assim, a ordem de velocidade em relação a este reagente será:

$$V = k.[\beta]^x \rightarrow k = V/[\beta]^x$$

$$V_1/[\beta]_1^x = V_2/[\beta]_2^x$$

$$V_1/V_2 = [\beta]_1^x/[\beta]_2^x$$

$$\frac{1}{2} = (1/2)^x$$

$$x = 1$$

Logo, a reação é de 1ª ordem em relação ao  $\beta$ -caroteno, segundo o dado experimental. Pelo mecanismo, considerando a etapa lenta:

$$V = k_2.[\beta_2].[^1\text{O}_2] \quad (\text{i})$$

Substituindo  $\beta_2$  por  $\beta$  para avaliar a ordem em relação ao monômero e sendo a primeira etapa um equilíbrio rápido:

$$K_1 = [\beta_2]/[\beta]^2$$

$$[\beta_2] = K_1.[\beta]^2 \quad (\text{ii})$$

Substituindo (ii) em (i):

$$V = k_2 K_1.[\beta]^2.[^1\text{O}_2]$$

De acordo com o obtido, o mecanismo levará a uma reação de 2ª ordem em relação ao  $\beta$ -caroteno, estando em desacordo com o dado experimental cinético.

Obs: O uso do estado estacionário levará ao mesmo resultado, portanto, também poderá ser considerado.

**Questão 19** – Rotineiramente em calorimetria são usadas as seguintes relações:

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{perdido}} + q_{\text{adquirido}} = 0 \quad \text{e} \quad q_{\text{adquirido}} = -q_{\text{perdido}}$$

Em que, o calor perdido por uma substância (ou uma reação química) é igual ao calor adquirido por outra substância (ou grupo de substâncias), mas de sinal oposto.

E o efeito do calor numa substância é medido pela sua variação de temperatura de acordo com equação:

$$q = mc\Delta T$$

onde  $q$  é quantidade calor transferido,  $m$  é a massa da substância,  $\Delta T$  é a variação de temperatura e  $c$  é o calor específico da substância. E a capacidade calorífica é dada por  $C = mc$ .

Quando se usa um calorímetro, sob pressão constante, o calor perdido de uma dada reação (em vez de uma substância) é igual a variação de entalpia,  $\Delta_r H = -q$ .

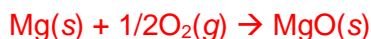
Para ilustrar, um experimento de calorimetria em copo de café (como calorímetro) pode ser usado para obter  $\Delta_f H^\circ$  para óxido de magnésio.



- a) Descreva a equação balanceada para a formação de óxido de magnésio, cuja variação de entalpia é  $\Delta_f H^\circ$ .
- b) Para determinar a capacidade térmica do calorímetro, 49,6 mL de HCl 1,01 mol L<sup>-1</sup> reagem com 50,1 mL de NaOH 0,998 mol L<sup>-1</sup>. A temperatura da solução aumenta 6,40 °C. Determine a capacidade térmica do calorímetro. Você pode assumir que a capacidade de calor específico da solução é 4,025 J·g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup> e a entalpia de neutralização é -55,9 kJ por mol de H<sub>2</sub>O. Considere a densidade da solução de 1,00 g mL<sup>-1</sup>.
- c) Quando 0,221 g de aparas de magnésio são adicionados a 49,9 mL de HCl 1,01 mol L<sup>-1</sup> e 49,7 mL de H<sub>2</sub>O no mesmo calorímetro, a temperatura aumenta 9,67 °C. Escreva uma equação balanceada para a reação que ocorre e calcule o  $\Delta H$  por mol de magnésio. Suponha que a capacidade térmica específica da solução seja 3,862 J·g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup> e a constante do calorímetro seja o valor obtido no item b.
- d) Quando 0,576 g de MgO reagem com 51,0 mL de HCl 1,01 mol L<sup>-1</sup> e 50,1 mL de H<sub>2</sub>O no mesmo calorímetro, a temperatura aumenta 4,72 °C. Escreva uma equação balanceada para esta reação e calcule seu  $\Delta H$  por mol de MgO usando as mesmas suposições no item c.
- e) Use os resultados acima e  $\Delta_f H^\circ$  de H<sub>2</sub>O(l) (-285,8 kJ·mol<sup>-1</sup>) para calcular  $\Delta_f H^\circ$  de óxido de magnésio.

**RESPOSTA:**

- a) A reação de formação do óxido de magnésio é:



- b) Primeiro, determine o reagente limitante:

$$n(\text{HCl}) = 1,01 \text{ mol L}^{-1} \times 0,0496 \text{ L} = 0,00501 \text{ mol}$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,998 \text{ mol L}^{-1} \times 0,0501 \text{ L} = 0,00500 \text{ mol}$$

Então, por ser uma estequiometria 1:1, o NaOH é limitante.

Através da entalpia da reação de neutralização,



podemos calcular,

$$0,0500 \text{ mol NaOH} \times \frac{-55,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol NaOH}} = -2,795 \text{ kJ}$$

Considere o calor absorvido pela solução, para que o resto seja absorvido pelo calorímetro:

O volume total da solução é 49,6 mL + 50,1 mL = 99,7 mL e como a densidade da solução é 1,00 g mL<sup>-1</sup>, então temos 99,7 g de massa da solução.

Usando a capacidade de calor específico dada, o calor absorvido pela solução é

$$\text{calor} = 99,7 \text{ g} \times 4,025 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \times 6,40 \text{ }^\circ\text{C} = 2568 \text{ J}$$

Agora podemos calcular o calor absorvido pelo calorímetro:

$$2795 \text{ J} - 2568 \text{ J} = 227 \text{ J}$$

Então a capacidade térmica do calorímetro é

$$\frac{227 \text{ J}}{6,40 \text{ }^\circ\text{C}} = 35,5 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}$$

- c) A reação de magnésio com ácido é:



A massa total é: 99,6 g (solução) + 0,221 g (Mg) = 99,821 g

O calor total é o calor absorvido pela solução + calor absorvido pelo calorímetro:

$$\text{calor}(\text{solução}) = 99,821 \text{ g} \times 3,862 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 9,67 \text{ } ^\circ\text{C} = 3728 \text{ J}$$

$$\text{calor}(\text{calorímetro}) = 35,5 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1} \times 9,67 \text{ } ^\circ\text{C} = 343 \text{ J}$$

$$\text{calor total} = 3728 \text{ J} + 343 \text{ J} = 4071 \text{ J}$$

Este é o calor produzido por 0,221 g Mg (usando a massa molar):

$$0,221 \text{ g Mg} \times \frac{1 \text{ mol}}{24,31 \text{ g}} = 0,00909 \text{ mol Mg}$$

Logo,

$$\frac{-4071 \text{ J}}{0,00909 \text{ mol Mg}} = -4,479 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = -447,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

d) A reação é:  $\text{MgO}(s) + 2\text{H}^+(aq) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(aq) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Primeiro determine mols de MgO que reagiram:

$$0,576 \text{ g MgO} \times \frac{1 \text{ mol}}{40,31 \text{ g}} = 0,0143 \text{ mol MgO}$$

Mais uma vez, o calor total é o calor absorvido pela solução + o calor absorvido pelo calorímetro: (e a massa da solução inclui MgO)

$$\text{calor}(\text{solução}) = 101,676 \text{ g} \times 3,862 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 4,72 \text{ } ^\circ\text{C} = 1853 \text{ J}$$

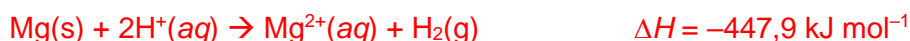
$$\text{calor}(\text{calorímetro}) = 35,5 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1} \times 4,72 \text{ } ^\circ\text{C} = 168 \text{ J}$$

$$\text{calor total} = 1853 \text{ J} + 168 \text{ J} = 2021 \text{ J}$$

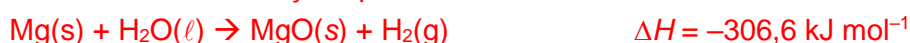
Logo,

$$\frac{-2021 \text{ J}}{0,0143 \text{ mol}} = -1,413 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = -141,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

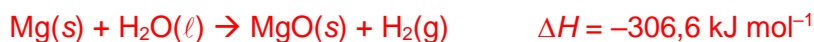
e) Agora construa uma série de reações que quando somadas formam a reação de formação do MgO:



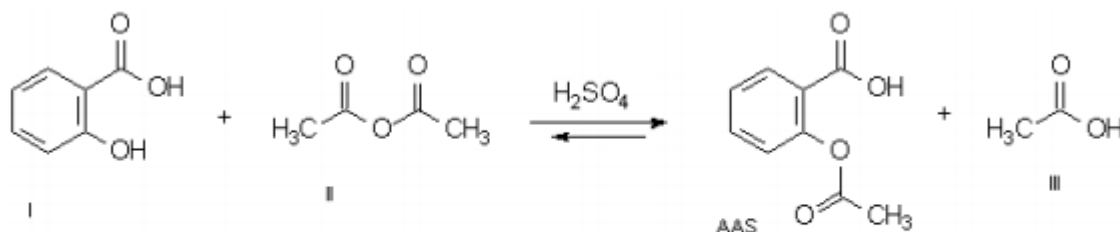
Resumido: Essas reações produzem



Agora combine esta reação com o calor de formação da água para produzir o resultado desejado:



**Questão 20** – Na indústria farmacêutica, a produção do ácido acetilsalicílico (AAS) é realizada através da reação de esterificação do ácido salicílico com anidrido acético. Este processo não apenas forma o AAS desejado, mas também gera subprodutos como ácido acético. Após a reação, é crucial separar e purificar o AAS para garantir que o produto final seja seguro e eficaz para o consumo. O processo envolve etapas de separação e purificação para remover impurezas e isolar o composto de interesse.



USBERCO, João; Salvador, Edgard. Química Geral. 12<sup>a</sup>.ed. São Paulo: Saraiva, 2006. 480 p. MCMURRY, John. **Química Orgânica**. vol. 1 e 2. 6 ed. Cengage Learning, 2005.

Considerando a produção de ácido acetilsalicílico em meio aquoso acidificado e os dados abaixo, responda os itens abaixo.

Dados:

Ácido salicílico – Pouco solúvel em água. Solúvel em etanol a diferentes temperaturas.

Ácido acetilsalicílico - Quase insolúvel em água e em etanol a frio.

Anidrido acético e ácido acético – Solúveis em água e em solventes polares.

- Qual técnica simples de separação e outra de purificação podem ser empregadas para isolar os cristais de AAS dos reagentes e subprodutos restantes?
- Explique como cada técnica contribui para a obtenção de um produto puro.
- Quais são os riscos associados à manipulação de anidrido acético na produção de ácido acetilsalicílico e como esses riscos podem ser mitigados?
- Explique o papel do meio aquoso acidificado na reação de esterificação que forma o ácido acetilsalicílico. Como a acidez influencia a reação?
- Além da recristalização, quais outras técnicas podem ser aplicadas para verificar a pureza do ácido acetilsalicílico produzido? Descreva brevemente como cada técnica é aplicada.

- A separação envolve filtração simples ou a vácuo e a purificação por cristalização.
- A recristalização contribui para a obtenção de um produto mais puro por meio do princípio de diferença de solubilidade em temperaturas variadas. O resfriamento gradual da solução permite que o AAS se separe formando cristais puros, enquanto impurezas como ácido salicílico residual, anidrido acético e ácido acético permanecem dissolvidos na solução. A filtragem dos cristais resulta em um produto mais puro, pois impurezas que não recristalizaram são removidas com o filtrado.
- ANULADO
- ANULADO
- ANULADO