



## **APRESENTAÇÃO**

### **LUZ, CIÊNCIA E VIDA**

“Luz, ciência e vida” é o tema da 12ª Semana Nacional de Ciência e Tecnologia - SNCT 2015 e baseia-se na decisão da Assembleia Geral das Nações Unidas, que proclamou 2015 como o Ano Internacional da Luz, com objetivo de celebrar a luz como matéria da ciência e do desenvolvimento tecnológico.

Em termos tecnológicos, as lâmpadas de LED que consomem menos energia, a grande quantidade de dados transmitidos em alta velocidade via cabos de fibra óptica e a obtenção de energia solar, são alguns exemplos de como a luz está ligada de forma visceral à vida na terra e ao caminho da humanidade.

A comodidade gerada por todo desenvolvimento científico e tecnológico concede ao cotidiano, de grande parte da sociedade, energia elétrica, água tratada, transportes, alimentos, além de diversos produtos úteis ao homem, como plásticos, vidros, papel e tintas, que são resultados de processos e transformações químicas.

Dessa forma, o desafio do ensino de química está em harmonizar o desenvolvimento tecnológico e a conservação do meio ambiente, fazendo com que os futuros consumidores, empresários e cientistas tenham uma nova forma de pensar sobre este modo de vida.

Além disso, socializar o conhecimento da ciência Química, a fim de desmistificá-la como vilã nos principais impactos das atividades humanas, e promover o aperfeiçoamento das indústrias químicas, de forma a assegurar a sustentabilidade ambiental, econômica e social de seus processos e produtos, bem como contribuir para a permanente melhoria da qualidade de vida da sociedade.

A Comissão.

## PARTE A - QUESTÕES MÚLTIPLA ESCOLHA

**Questão 1** – Quando pequenas quantidades de certas substâncias são aquecidas, através de uma técnica chamada ‘teste da chama’, elas emitem luz, visível ou não. Por exemplo, o cloreto de sódio, quando aquecido, emite uma luz amarela, característica do sódio. Outros sais apresentam as mesmas características quando aquecidos, porém, com cores distintas. Por exemplo, o cloreto de cálcio apresenta coloração vermelha; o cloreto de potássio, violeta; o cloreto de bário, verde.

Devido ao fato de cada um dos átomos de metais citados emitir radiação em comprimento de onda característico (luz de cor específica), o teste de chama pode, então, ser utilizado para a identificação destes elementos, teste este baseado na Teoria Atômica. Para o teste de chama acima descrito é correto afirmar que:

- a) As cores são explicadas porque existe diferença de energia entre níveis eletrônicos e, ao aquecer as substâncias, ocorre excitação eletrônica. O elétron, ao retornar à sua orbita original, emite energia na forma de luz visível.
- b) As cores que surgem no aquecimento são devidas a transições eletrônicas. Quando os elétrons são excitados, eles saltam de suas orbitas originais, liberando energia, na forma de luz visível.
- c) As cores observadas estão de acordo com a Teoria Atômica de Rutherford, cientista que estudou as órbitas eletrônicas.
- d) As diferentes cores observadas devem-se ao número de nêutrons no núcleo de cada átomo, conforme estudos de Niels Bohr.
- d) Somente os elementos dos subgrupos 1 e 2 apresentam essas propriedades, que foram previstas pelo químico russo D. Mendeleiev.

**Questão 2**– As reações químicas são o coração da química. Compreender a ocorrência e os mecanismos das reações químicas permite ainda o entendimento de muitos processos que ocorrem em nossas vidas, como o metabolismo, a ação de medicamentos, o cozimento de alimentos, entre tantos outros exemplos (Rosa, M. I. F. P. S.; Schnetzler, R. P. O Conceito de Transformação Química. Química Nova na Escola, n. 8, 1998). Ao aplicar as reações químicas para quatro metais distintos (**A**, **B**, **C** e **D**) foram obtidos os seguintes resultados.

I. Apenas **B** e **C** reagem com  $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  para produzir  $\text{H}_2$  no estado gasoso.

II. Quando o metal **B** é adicionado a soluções que contêm os íons dos outros metais, são formados **A**, **C** e **D** metálicos.

III. **A** reage com  $\text{HNO}_3 6 \text{ mol L}^{-1}$ , mas **D** não reage.

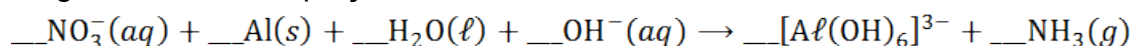
Com base nas informações acima, disponha os metais em ordem crescente como agentes redutores.

- a) **D < A < C < B**
- b) **D < C < A < B**
- c) **B < A < D < C**
- d) **A < D < B < C**
- e) **B < A < C < D**

**Questão 3** – As substâncias de valência mista são aquelas que contêm íons em mais de um estado de oxidação formal, em uma mesma unidade molecular, que lhes atribuem propriedades supramoleculares originais com aplicabilidade em diversas áreas: conversão de energia, novos materiais, catálise e eletrônica molecular, entre outros. O caráter de valência mista é, na verdade, responsável pela coloração de vários minerais bem conhecidos (Rocha, R. C.; Toma, H. E. Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. Química Nova, v. 25, n. 4, p. 624-638, 2002). O elemento ferro forma um sulfeto com a fórmula aproximada  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (mineral pirrotita). Suponha que o estado de oxidação do enxofre é -2 e que os átomos de ferro, ambos existem, se encontram nos estados de oxidação +2 e +3. Qual é a proporção de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  na substância?

- a) 1,00
- b) 1,33
- c) 0,75
- d) 0,40
- e) 2,50

**Questão 4**– As transformações químicas são representadas por equações químicas em que as substâncias que sofrem transformação – os reagentes – são escritas no lado esquerdo e as substâncias formadas – os produtos – aparecem no lado direito. As equações químicas devem ser balanceadas de acordo com as leis ponderais, principalmente na lei da conservação das massas e na lei das proporções fixas (ou definidas), nas quais o número de átomos de cada tipo de elemento tem de ser igual nos reagentes e nos produtos, bem como as quantidades de cargas. Quando a equação

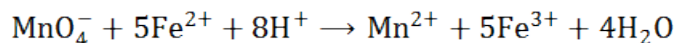


é equilibrada corretamente com os menores coeficientes de números inteiros, qual é a soma dos coeficientes dos reagentes e dos produtos, respectivamente.

- a) 48 e 11
- b) 48 e 10
- c) 50 e 10
- d) 50 e 11
- e) 49 e 11

**Questão 5**– As titulações estão entre os procedimentos analíticos mais exatos. Em uma titulação, o analito reage com um reagente padronizado (o titulante) em uma reação de estequiometria conhecida, em que a quantidade de titulante é variada até que a equivalência química seja atingida, sendo esta equivalência verificada pela mudança de cor de um indicador ou pela mudança na resposta de um instrumento. A quantidade do reagente padronizado necessária para atingir a equivalência química é relacionada com a quantidade de analito (Skoog, D. A. Fundamentos de Química Analítica, 8ª e., Thomson, 2010, 1026 p). Para exemplificar, foram titulados 25,0 mL de uma solução que contém íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e de  $\text{Fe}^{3+}$  com 23,0 mL de  $\text{KMnO}_4$  0,0200 mol  $\text{L}^{-1}$  (em ácido sulfúrico diluído). Como resultado, todos os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  foram oxidados para íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Em seguida, uma nova alíquota de 25,0 mL da solução foi

tratada com Zn metálico para converter todos os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em íons de  $\text{Fe}^{2+}$ . Finalmente, a solução que contém apenas os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  consumiu 40,0 mL do mesmo titulante (solução de  $\text{KMnO}_4$ ) para a oxidação para  $\text{Fe}^{3+}$ . Calcule as concentrações molares de  $\text{Fe}^{2+}$  e de  $\text{Fe}^{3+}$  na solução original. A equação iônica simplificada é



	$[\text{Fe}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}$	$[\text{Fe}^{3+}]/\text{mol L}^{-1}$
a)	0,0680	0,0920
b)	0,0920	0,0680
c)	0,0680	0,0460
d)	0,0920	0,0340
e)	0,0460	0,0340

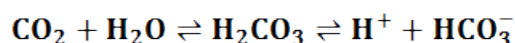
**Questão 6** – O calor específico pode ser definido como a quantidade de calor que um grama de determinado material deve ganhar ou perder para que sua temperatura varie em um grau Celsius. O calor específico dos metais é baixo quando comparado a materiais como argila ou pedra, todos materiais usados na fabricação de painéis. Isso significa que, considerando painéis de mesma massa, é necessário fornecer menos calor para o metal do que para a argila para fazer com que ele atinja a temperatura de cozimento (Mortimer, E. F.; Amaral, L. O. F. Calor e temperatura no ensino da termoquímica. Química Nova na Escola, n. 7, 1998). Nesse contexto, e para efeito de comparação, são dados abaixo os calores específicos de três metais.

Metal	Fe	Pb	Zn
Calor específico, $\text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	0,470	0,130	0,388

Se 1,00 g de cada metal é aquecido a  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$  e se adicionar 10,00 g de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ , qual será a ordem das temperaturas das misturas finais a partir do menor para o maior?

- a)  $\text{Fe} < \text{Zn} < \text{Pb}$
- b)  $\text{Pb} < \text{Zn} < \text{Fe}$
- c)  $\text{Zn} < \text{Fe} < \text{Pb}$
- d)  $\text{Fe} < \text{Pb} < \text{Zn}$
- e)  $\text{Pb} < \text{Fe} < \text{Zn}$

**Questão 7-** O sangue humano é um líquido ligeiramente básico, tamponado por processos metabólicos que mantêm o pH entre 7,35-7,45. Para controlar o pH do sangue, o corpo usa inicialmente o sistema ácido carbônico/bicarbonato, conforme mostrado abaixo:



Se o pH sobe acima da faixa normal, a condição é chamada de **alcalose**, cujo valor limite de sobrevivência por tempo reduzido é 7,8. Quando o pH do sangue está abaixo da faixa normal, a condição é chamada de **acidose** e o valor limite de sobrevivência por tempo reduzido é 7,0.

Sobre esse sistema-tampão são feitas as seguintes afirmações:

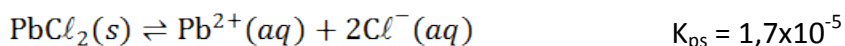
- I. Respirando mais rápido e profundamente aumentamos a quantidade de  $\text{CO}_2$  exalado e, assim, a concentração de ácido carbônico no sangue decresce, favorecendo a alcalose.
- II. A inalação excessiva de fumaça aumenta a concentração de  $\text{CO}_2$  no sangue, favorecendo a acidose.

- III. O aumento da concentração dos íons bicarbonato no sangue provoca um aumento de pH, favorecendo a alcalose.
- IV. A liberação excessiva de ácido láctico durante a realização de exercícios físicos pesados, provoca um aumento da concentração hidrogeniônica no sangue, favorecendo a acidose.

Estão corretas:

- a) Todas as alternativas
- b) Somente I, II e III
- c) Somente II, III e IV
- d) Somente II e III
- e) Somente I e IV

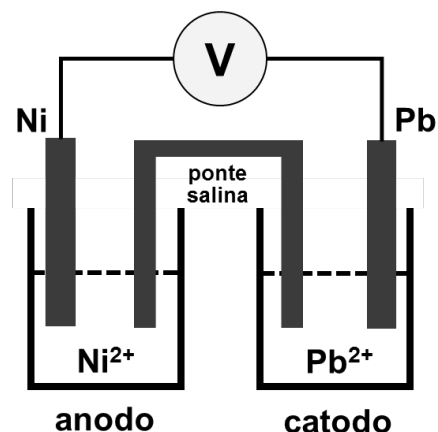
**Questão 8**– O equilíbrio entre uma substância sólida e seus íons hidratados em solução fornece um exemplo de equilíbrio heterogêneo. A extensão do equilíbrio na qual a reação de dissolução ocorre é expressa pela ordem de grandeza de sua constante de equilíbrio, conhecida como constante do produto de solubilidade,  $K_{ps}$ . Considerando-se o conhecimento de algumas regras gerais de precipitação e os equilíbrios de solubilidade, em contraste, podemos fazer suposições quantitativas sobre quanto de certa substância se dissolverá ou formará precipitado. Assim, ao misturar 15,0 mL de 0,0040 mol L<sup>-1</sup> de nitrato de chumbo (II) com 15,0 mL de cloreto de sódio 0,0040 mol L<sup>-1</sup>, resultará:



Dado:  $\sqrt[3]{4,25} \approx 1,62$ .

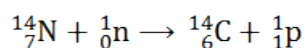
- a) Um sólido  $\text{PbCl}_2$  irá precipitar e íons  $\text{Pb}^{2+}$  em excesso irão permanecer em solução.
- b) Um sólido  $\text{PbCl}_2$  irá precipitar e íons  $\text{Cl}^{-}$  em excesso irão permanecer em solução.
- c) Um sólido  $\text{PbCl}_2$  irá precipitar em meio aquoso.
- d) Um sólido  $\text{PbCl}_2$  irá precipitar e íons  $\text{Na}^{+}$  e  $\text{NO}_3^{-}$  em excesso irão permanecer em solução.
- e) Uma solução límpida sem precipitado.

**Questão 9**– O dispositivo experimental usado para produzir eletricidade, a partir de uma reação espontânea, é designado por célula galvânica ou célula voltaica, em homenagem aos cientistas italianos Luigi Galvani e Alessandro Volta, que construíram os primeiros protótipos do dispositivo. O potencial da célula para a célula voltaica esquematizada abaixo é de 0,109 V, sob condições padrão, 1 mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Ni}^{2+}(aq)$  e 1 mol L<sup>-1</sup>  $\text{Pb}^{2+}(aq)$ . Que alteração nesta célula poderia causar um aumento na diferença de potencial entre os eletrodos?

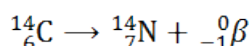


- Adicionar mais solução de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  a essa semicélula.
- Usar um eletrodo de Ni com maior massa.
- Adicionar 50 mL de uma solução  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl para precipitar  $\text{PbCl}_2$ .
- Diluir com  $\text{H}_2\text{O}$  a solução de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Ni}^{2+}$ .
- Usar um elétrodo de Pb com maior massa.

**Questão 10** – A química nuclear no pouco tempo de história da humanidade é polêmica e controversa, mas é inegável a sua importância no nosso cotidiano. Como a meia-vida de qualquer nuclídeo é constante, a meia-vida pode servir como um relógio nuclear para determinar as idades de diferentes materiais. O  $^{14}\text{C}$ , por exemplo, tem sido usado para determinar a idade de materiais orgânicos (Figura 1). O procedimento é baseado na formação de  $^{14}\text{C}$  por captura de nêutrons na atmosfera superior:



Essa reação fornece uma fonte de  $^{14}\text{C}$  pequena, mas razoavelmente constante. O  $^{14}\text{C}$  é radioativo, sofrendo decaimento beta com meia-vida de 5.715 anos:



(Brown, T. L. Química, a ciência central. 9ª ed., Pearson Education do Brasil Ltda., 2014, 972p.).

Todas as seguintes sentenças abaixo são verdadeiras para o método de datação por  $^{14}\text{C}$ , EXCETO:

- A proporção de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  é a mesma em organismos vivos terrestres como na atmosfera.
- $^{14}\text{C}$  sofre  $\beta$ -decaimento para produzir  $^{14}\text{N}$ .
- O teor de  $^{14}\text{C}$  de um organismo é mantido constante durante sua vida e inicia decréscimo depois de sua morte.
- A datação por carbono é igualmente útil para as amostras que tem milhões de anos de idade, como para as amostras que tem cerca de 10.000 anos de idade.
- A proporção de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  pode ser usada para datar uma amostra de um organismo morto.



Figura 1. O manto de Turin declarado como sendo a mortalha de Jesus Cristo foi datado com  $^{14}\text{C}$  entre 1260 e 1390 d.C.

## PARTE B - QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

**Questão 11**—A água de um reservatório de  $500 \text{ m}^3$  foi analisada quanto ao teor de cloreto, considerando-se o padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria N° 2.914/2011 da ANVISA/MS, de limite máximo de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  para este parâmetro. Dessa forma, durante a titulação, uma amostra de  $100,0 \text{ mL}$  de água consumiu  $11,5 \text{ mL}$  de solução de  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , somente para reagir com os íons cloretos. Sabendo que esse reservatório deverá receber mais  $400 \text{ m}^3$  de água, com teor de cloretos de  $105 \text{ mg L}^{-1}$ , responda:

a) Qual a massa de cloreto na amostra titulada?

**Resposta:**

Quantidade de  $\text{AgNO}_3$  gasto:

$$\begin{array}{rcl} 0,1 \text{ mol} & \text{-----} & 1000 \text{ mL} \\ x & \text{-----} & 11,5 \text{ mL} \end{array}$$

$$x = 0,00115 \text{ mol AgNO}_3$$



$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol} & \text{-----} & 35,5 \text{ g} \\ 0,00115 \text{ mol} & \text{-----} & y \end{array}$$

$$y = 0,040825 \text{ g Cl}^-$$

b) Qual a concentração inicial de cloretos no tanque?

**Resposta:**

$$\begin{array}{rcl} 0,040825 \text{ g Cl}^- & \text{-----} & 100 \text{ mL} \\ Z & \text{-----} & 1000 \text{ mL} \end{array}$$

$$z = 0,40825 \text{ g L}^{-1} = 408,25 \text{ mg no reservatório de } 500 \text{ m}^3$$

c) Ao final da adição de água no reservatório, o teor de cloretos irá atender a legislação vigente?

**Resposta:**

Adição de  $400 \text{ m}^3$  de água com concentração de cloretos de  $105 \text{ mg L}^{-1}$ :

$$C_1V_1 + C_2V_2 = C_fV_f$$

$$408,25 \times 500 + 105 \times 400 = C_f \times 900$$

$$C_f = 273,47 \text{ mg L}^{-1}$$

Logo, esse resultado não atende a legislação.

d) A fim de manter o teor de cloretos dentro do valor máximo permitido pela portaria, qual o volume de água livre de cloretos que poderia ser adicionada ao reservatório?

**Resposta:**

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$273,47 \times 900 = 250 \times V_2$$

$$V_2 = 984,49 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_2 - V_1$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 984,49 - 900$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} \cong 84,5 \text{ m}^3$$

- e) Qual a massa de sal de cozinha, em quilogramas, que poderia ser produzida com a massa de cloreto presente no reservatório após o recebimento dos  $400 \text{ m}^3$  de água que contém  $105 \text{ mg.L}^{-1}$ ?

**Resposta:**

$$C = \frac{m}{V(L)}$$

$$250 = \frac{m}{984500}$$

$$m = 246125 \text{ g}$$

Cl	-----	NaCl
35,5 g		58,5 g
246125 g	-----	w

$$w = 405,5 \text{ kg Cl}^-$$

**Questão 12** - As lâmpadas incandescentes ou de filamento transformam energia elétrica em energia luminosa e térmica mas, progressivamente, estão sendo substituídas por outras de menor consumo, pois perdem em calor a maior parte da energia que consomem, já que transformam em iluminação apenas 5 % desta. Essas lâmpadas utilizam um filamento de tungstênio que, quando percorrido por uma corrente elétrica, torna-se incandescente, produzindo luz. Uma lâmpada de 60 W, submetida a uma diferença de potencial de 220 V, é ligada quatro horas diariamente durante um mês em um cômodo onde há uma pequena planta. Essa planta consegue aproveitar cerca de 10 % da energia luminosa que a atinge para a realização da fotossíntese. A partir do exposto, responda:

Dados:

- Entalpia de formação do dióxido de carbono:  $-94 \text{ kcal mol}^{-1}$
  - Entalpia de formação da água:  $-58 \text{ kcal mol}^{-1}$
  - Entalpia de formação da glicose:  $-242 \text{ kcal mol}^{-1}$
  - $1 \text{ cal} \approx 4 \text{ J}$
  - $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
- a) Qual a energia absorvida pela planta nesse período?

**Resposta:**

Cálculo da energia perdida na forma de calor:

$$P = \frac{\Delta E}{\Delta t}$$

$$60 = \frac{\Delta E}{4 \times 30 \times 3600}$$

$$\Delta E = 25920000 \text{ J}$$

Considerando a perda em calor de 95 %:



$$\Delta E = 25920000 \text{ J} \times 0,95$$

$$\Delta E = 24624000 \text{ J}$$

Mas apenas 10% da energia despendida são absorvidos pela planta:

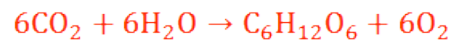
$$\Delta E = 24624000 \text{ J} \times 0,10$$

$$\Delta E = 2462400 \text{ J}$$

b) Qual o número de mols de gás oxigênio gerado?

**Resposta:**

Sendo a equação da reação de fotossíntese:



Calcula-se a entalpia do processo:

$$\Delta H = H_P - H_R$$

$$\Delta H = [6 \times 0 + (-242)] - [6 \times (-58) + 6 \times (-94)]$$

$$\Delta H = +670 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Em joules

$$\Delta H = +670000 \text{ cal mol}^{-1} \times 4$$

$$\Delta H = +2680000 \text{ J mol}^{-1}$$

Calculando o número de mols de O<sub>2</sub> liberado:

$$\begin{array}{rcl} 2680000 \text{ J} & \text{-----} & 6 \text{ mol} \\ 2462400 \text{ J} & \text{-----} & x \end{array}$$

$$w = 5,5 \text{ mol de O}_2$$

c) Quantos litros, aproximadamente, de oxigênio são gerados, sendo que a sala tem uma temperatura média de 104 °F e pressão de 1 atm?

**Resposta:**

Para calcular o volume é necessário a temperatura estar em Kelvin:

$$C = \frac{5}{9}(F - 32)$$

$$C = \frac{5}{9}(104 - 32)$$

$$C = 40 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T = C + 273$$

$$T = 40 + 273$$

$$T = 313 \text{ K}$$

Logo

$$pV = nRT$$

$$1 \times V = 5,5 \times 0,082 \times 313$$

$$V = 141 \text{ L}$$

- d) Sabendo que um adulto consome em média 3 L de oxigênio por minuto, quantas plantas, iguais a essa e recebendo energia nas mesmas proporções, seriam necessárias para suprir esse consumo no período de 30 dias?

**Resposta:**

Cálculo do volume de oxigênio necessário para consumo:

$$V_{adulto/mês} = \left(\frac{3 \text{ L}}{\text{min}}\right) \left(\frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}}\right) \left(\frac{24 \text{ h}}{1 \text{ dia}}\right) \left(\frac{30 \text{ dia}}{1 \text{ mês}}\right) = 129600 \text{ L mês}^{-1}$$

Cálculo da quantidade de plantas:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ planta} \\ \times \\ \hline \end{array} \begin{array}{r} \text{-----} \\ \text{-----} \\ \hline \end{array} \begin{array}{r} 141 \text{ L mês}^{-1} \\ 129600 \text{ L mês}^{-1} \\ \hline \end{array}$$

$$x = 919 \text{ plantas}$$

- e) Quantos elétrons atravessaram a lâmpada nesse período?

**Resposta:**

Cálculo da corrente elétrica:

$$P = U \times i$$

$$60 = 200 \times i$$

$$i = 0,273 \text{ A}$$

Transformando em Coulomb (C):

$$Q = \left(\frac{0,273 \text{ C}}{\text{s}}\right) \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}\right) \left(\frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}}\right) \left(\frac{4 \text{ h}}{\text{dia}}\right) \times 30 \text{ dia} = 117936 \text{ C}$$

Usando a fórmula da carga elétrica

$$Q = n \times e$$

$$117936 = n \times 1,6 \times 10^{-19}$$

$$n = 7,37 \times 10^{23} \text{ elétrons}$$

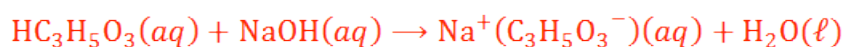
**Questão 13** - O ácido láctico,  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ , recebeu esse nome porque está presente no leite azedo de gosto desagradável como um produto de ação bacteriana. É também responsável pela irritabilidade nos músculos depois de exercício vigoroso.

Dados:  $10^{-3,85} \approx 1,4 \times 10^{-4}$ ;  $10^{-10,15} \approx 7,1 \times 10^{-11}$  e  $\sqrt{7} \approx 2,65$ .

a) A composição do leite comercial para consumo humano pode ser, eventualmente, adulterada pela adição de hidróxido de sódio para reduzir a acidez causada pelo ácido láctico formado pela ação de microrganismos. Considere uma concentração de  $1,8 \text{ g L}^{-1}$  de ácido láctico em um lote de 500 L de leite. Qual o volume necessário para neutralizar completamente todo o ácido contido nesse lote, sabendo que a concentração do hidróxido de sódio é  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Resposta:**

A equação química abaixo representa o processo de neutralização desse ácido pelo hidróxido de sódio.



Assim, para a completa neutralização, mols  $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3 = \text{mols NaOH}$ , então

$$[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]V_{\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3} = [\text{NaOH}]V_{\text{NaOH}}$$

Como,

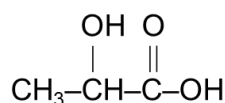
$$[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3] = \frac{C(\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3)}{M(\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3)}$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{C(\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3) \times V_{\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3}}{[\text{NaOH}] \times M(\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3)} = \frac{(1,8 \text{ g L}^{-1}) \times (500 \text{ L})}{(0,5 \text{ mol L}^{-1}) \times (90 \text{ g mol}^{-1})} = 20 \text{ L}$$

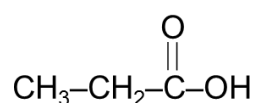
b) O  $pK_a$  do ácido láctico é 3,85. Compare esse valor com o valor para o ácido propiônico ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ,  $pK_a = 4,89$ ) e explique a diferença.

**Resposta:**

As estruturas dos dois ácidos são semelhantes, mas o ácido láctico tem um grupo OH no átomo de C adjacente ao grupo  $\text{-COOH}$ , conforme mostrado abaixo.



ácido láctico



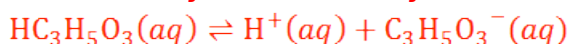
ácido propiônico

Este substituinte eletronegativo retira parte da densidade eletrônica do grupo  $\text{-COOH}$ , aumentando a força do ácido láctico em relação ao ácido propiônico. Quanto mais forte for o ácido, maior o valor de  $K_a$  e menor o  $pK_a$ .

c) Calcule a concentração de íon lactato em uma solução de  $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido láctico.

**Resposta:**

Sendo a reação de dissociação do ácido láctico (representado  $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ):



$$pK_a = 3,85$$

$$K_a = 10^{-3,85} \approx 1,4 \times 10^{-4}$$

No equilíbrio:

$$[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3] = 0,050 - x$$

$$[\text{H}^+] = [\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-] = x$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]}$$

$$1,4 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,050 - x}$$

Considerando que  $x \ll 0,050$ , pode-se fazer  $0,050 - x \approx 0,050$ , e substituir na expressão anterior:

$$x^2 = (1,4 \times 10^{-4}) \times 0,050 = 7 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{7} \times \sqrt{10^{-6}} = 2,65 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

- d) Quando o lactato de sódio,  $(\text{CH}_3\text{--CH}(\text{OH})\text{--COO})\text{Na}$ , é misturado com uma solução de cobre (II), é possível obter um sal sólido de lactato de cobre (II) como um hidrato de azul-esverdeado,  $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Cu} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . A análise elementar do sólido nos diz que ele contém 22,9 % de Cu e 26,0 % de C em massa. Qual é o valor de  $x$  para o hidrato.

**Resposta:**

Considerando 100 g de amostra, tem-se 22,9 g de Cu:

$$(22,9 \text{ g Cu}) \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,6 \text{ g Cu}} \approx 0,36 \text{ mol Cu}$$

As relações molares de Cu, O e H (não incluindo a  $\text{H}_2\text{O}$ ): 1 Cu: 6 O: 10 H

$$m(\text{O}) = (0,36 \text{ mol Cu}) \times \frac{6 \text{ mol O}}{1 \text{ mol Cu}} \times \frac{16 \text{ g O}}{1 \text{ mol O}} \approx 34,6 \text{ g de O}$$

$$m(\text{H}) = (0,36 \text{ mol Cu}) \times \frac{10 \text{ mol H}}{1 \text{ mol Cu}} \times \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} = 3,6 \text{ g de H}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ g de amostra} - [22,9 \text{ g Cu} + 26,0 \text{ g C} + 34,6 \text{ g O} + 3,6 \text{ g H}] = 12,9 \text{ g de H}_2\text{O}$$

$$(12,9 \text{ g H}_2\text{O}) \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \approx 0,72 \text{ mol de H}_2\text{O}$$

Logo,

$$x = \frac{0,72 \text{ mol}}{0,36 \text{ mol}} = 2 \text{ (moléculas de H}_2\text{O no hidratado)}$$

- e) A constante de dissociação ácida para o íon  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  é  $1,0 \times 10^{-8}$ . Com base nesse valor, determine se uma solução de lactato de cobre (II) será ácida, básica ou neutra. Justifique sua resposta.

**Resposta:**

Compare  $K_a$  para  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  e  $K_a$  para  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-(\text{aq})$ .

O íon com o maior valor de  $K$  irá sofrer hidrólise para a maior extensão e vai determinar o  $\text{pH}$  da solução

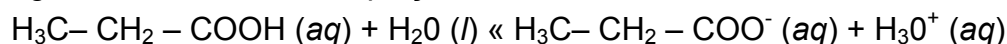
$\text{p}K_b$  para  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$  é:

$$\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a = 14 - 3,85 = 10,15$$

$$K_b = 10^{-10,15} \approx 7,1 \times 10^{-11}$$

Como a  $K_a$  de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $1,0 \times 10^{-5}$ ) é maior do que o valor de  $K_b$  para o  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$  ( $7,1 \times 10^{-11}$ ) a solução será ligeiramente ácida.

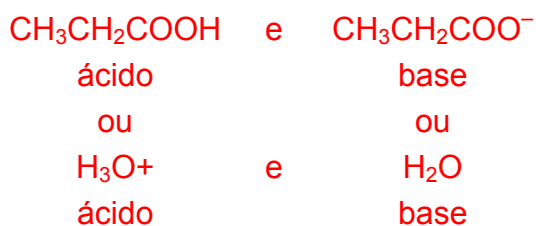
**Questão 14** - O ácido propanoico,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , é um ácido carboxílico que reage com a água de acordo com a equação abaixo.



A 25 °C o pH de uma amostra de 50,0 mL de  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$  0,20 mol L<sup>-1</sup> é 2,79.

a) Identifique o par ácido-base conjugado de Bronsted-Lowry na reação. Rotule claramente qual é o ácido e o qual é a base.

**Resposta:**



b) Determine o valor de  $K_a$  para o ácido a 25 °C.

**Resposta:**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,79} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

e como

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] = 0,20 \text{ mol L}^{-1} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

e considerando que  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll 0,20 \text{ mol L}^{-1}$ , logo pode-se fazer assumir que  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] \approx 0,20 \text{ mol L}^{-1}$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]} = \frac{(1,6 \times 10^{-3})^2}{0,20} = 1,3 \times 10^{-5}$$

c) Para cada uma das seguintes afirmações, determinar se a afirmação é verdadeira ou falsa. Em cada caso, explicar o raciocínio que suporta a sua resposta.

I. O pH de uma solução preparada pela mistura de 50,0 mL da amostra de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  0,20 mol L<sup>-1</sup> com uma amostra de 50,0 mL de NaOH 0,20 mol L<sup>-1</sup> é 7,00.

**Resposta:**

Falso. A base conjugada de um ácido fraco sofre hidrólise (ver a equação abaixo) em equivalência para formar uma solução com um pH > 7.



II. Se o pH de uma solução de ácido clorídrico é o mesmo que o pH de uma solução de ácido propanoico, em seguida, a concentração molar da solução de ácido clorídrico deve ser menor do que a concentração molar da solução do ácido propanoico.

**Resposta:**

Verdadeiro. O HCl é um ácido forte que ioniza completamente. Menos mols de HCl são necessários para produzir a mesma  $[H_3O^+]$  como solução de ácido propanoico, o que apenas parcialmente ioniza.

- d) Um estudante recebe a tarefa de determinar a concentração de uma solução de ácido propanoico. Uma solução NaOH  $0,173 \text{ mol L}^{-1}$  está disponível para usar como titulante. O estudante utiliza uma pipeta volumétrica de 25,00 mL para transferir a solução de ácido propanoico a um erlenmeyer limpo e seco. Após a adição de um indicador apropriado para o erlenmeyer, o estudante titula a solução com NaOH  $0,173 \text{ mol L}^{-1}$ , atingindo o ponto final após a adição de 20,52 mL de solução de base. Calcule a concentração molar da solução de ácido propanoico.

**Resposta:**

Seja  $x$  = mols de ácido propanoico

Então:

$$x = (0,02052 \text{ L NaOH}) \times \frac{0,173 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1 \text{ mol ácido}}{1 \text{ mol NaOH}} = 3,55 \times 10^{-3} \text{ mol ácido}$$

$$[AP] = \frac{3,55 \times 10^{-3} \text{ mol ácido}}{0,02500 \text{ L ácido}} = 0,142 \text{ mol L}^{-1}$$

ou visto que  $CH_3CH_2COOH$  é monoprotico e, no ponto de equivalência, mols  $H^+$  = mols  $OH^-$ , então

$$[A]V_A = [B]V_B$$

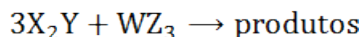
$$[A] = \frac{[B]V_B}{V_A} = \frac{(0,173 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH})(20,52 \text{ mL NaOH})}{25,00 \text{ mL ácido}} = 0,142 \text{ mol L}^{-1}$$

- e) O estudante é solicitado para redesenhar a experiência para determinar a concentração de uma solução de ácido butanoico ( $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ ) em vez de uma solução de ácido propanoico. Para o ácido butanoico o valor de  $pK_a$  é 4,83. O estudante reivindica que um indicador diferente será necessário para determinar o ponto de equivalência da titulação com precisão. Com base na sua resposta ao item (b), você concorda com a afirmação do estudante? Justifique sua resposta.

**Resposta:**

Discordo da afirmação do estudante. Do item (b) acima, o  $pK_a$  para ácido propanoico é  $\log(1,3 \times 10^{-5}) = 4,89$ . Como 4,83 é tão próximo de 4,89, o pH no ponto de equivalência na titulação do ácido butanoico deve estar suficientemente próximo do pH na titulação do ácido propanoico o que requer um indicador original apropriado para a titulação de ácido butanoico.

**Questão 15** – Para a reação genérica abaixo, a 298 K:



Foram obtidos os seguintes dados cinéticos:

Experimento	Concentração inicial/mol L <sup>-1</sup>		Velocidade Inicial/mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
	[X <sub>2</sub> Y] <sub>0</sub>	[WZ <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	
I	1,72	2,44	0,68
II	3,44	2,44	5,44
III	1,72	0,10	2,8 x 10 <sup>-2</sup>
IV	2,91	1,33	?

a) Em relação a cada reagente, determine a ordem da reação. Determine, também, a ordem global da reação.

**Resposta:**

- Ao se manter [WZ<sub>3</sub>] constante e dobrando-se [X<sub>2</sub>Y], a velocidade aumenta de 8 vezes; logo, em relação à [WZ<sub>3</sub>], a equação é de terceira ordem;
- Ao se manter [X<sub>2</sub>Y] constante e diminuindo [WZ<sub>3</sub>] em 24,4 vezes, a velocidade diminui na mesma proporção. Logo, é de primeira ordem em relação à [WZ<sub>3</sub>].
- A ordem global é 4.

b) A partir das informações da tabela, determine a Lei da Velocidade para a reação:

**Resposta:**

$$v = k[X_2Y][WZ_3]$$

c) A partir dos dados, determine o valor da Constante de Velocidade para a reação genérica acima.

**Resposta:**

$$k = \frac{v}{[X_2Y][WZ_3]} = 5,5 \times 10^{-2}$$

d) Utilizando os dados fornecidos, calcule a velocidade de reação para o Experimento IV.

**Resposta:**

$$v = k[X_2Y][WZ_3] = (5,5 \times 10^{-2}) \times (2,91^3) \times (1,33) = 1,80 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

e) A velocidade de reação aumenta por um fator de 100 na presença de um catalisador, a 298K. A energia de ativação aumentará, diminuirá ou permanecerá a mesma? Justifique.

**Resposta:**

O catalisador acelera a reação, fornecendo algum mecanismo diferente. Esse mecanismo, como afirmado no texto, altera (e muito!) a velocidade de reação. Logo, a energia de ativação é menor do que a original.

**Questão 16**—Medicina Nuclear é a especialidade que utiliza pequenas quantidades de substâncias radioativas ou "traçadores" para diagnosticar ou tratar certas doenças. Traçadores são substâncias que são atraídas para órgãos específicos (os ossos, por exemplo). Quando introduzidos no corpo eles marcam as moléculas participantes nesses processos fisiológicos com isótopos radioativos. Estes denunciam sua localização por emitirem radiação nuclear (onda eletromagnética de comprimento de 0,01 a 1 nm do espectro dos raios gama). A detecção localizada de muitos fótons gama com uma câmara gama permite formar imagens ou filmes que informem acerca do estado funcional dos órgãos. Entre os radioisótopos mais utilizados está o Tecnécio-99 meta estável, usado em exames de cintilografia do miocárdio e os isótopos de Iodo 123 e 131, usados nos diagnósticos da tireoide. Sobre as informações do texto responda os itens a seguir:

- a) Entre os isótopos mencionados o Iodo-131 emite partícula beta, os demais emitem apenas radiação gama. Escreva as suas equações de decaimento utilizando a simbologia química apropriada.

**Resposta:**



- b) A atividade de uma amostra radioativa ou taxa de decaimento é a velocidade com que uma amostra se desintegra por unidade de tempo. No S.I. sua unidade é o becquerel (Bq) e equivale a uma desintegração por segundo. Qual a atividade de uma amostra com  $2,0 \times 10^{20}$  átomos de  ${}^{99}\text{Tc}$ , se sua constante de decaimento for  $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ?

**Resposta:**

$$v = kN$$

$$v = (2,0 \times 10^{20} \text{ desintegrações}) \times (3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1})$$

$$v = 6,4 \times 10^{15} \text{ desintegrações por segundo ou Bq}$$

- c) As meias vidas dos radioisótopos do iodo apresentados são, respectivamente, 13 horas para o 123, e 8 dias para o 131. Identifique o mais instável e explique através de suas velocidades de decaimento (atividades), considerando que ambos apresentam amostras com o mesmo número de átomos. Dado:  $\ln 2 = 0.693$

**Resposta:**

Em primeiro lugar, para facilitar a interpretação dos resultados, é necessário deixar os dois tempos de meia-vida na mesma unidade de tempo, então:

$${}^{123}\text{I}: t_{1/2} = 13 \text{ h}$$

$${}^{131}\text{I}: t_{1/2} = 192 \text{ h}$$

Com esses dados o candidato poderá responder que o  ${}^{123}\text{I}$  é o mais instável, pois num intervalo de tempo menor a quantidade de átomos mais átomos estão se desintegrando.



Mas a resolução esperada é àquela que calcula a constante de decaimento e relaciona com a atividade, ou seja,

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

Daí, temos:  $^{123}\text{I}$   $k = 0,693 = 0,0533 \text{ h}^{-1}$

$$^{123}\text{I}: k = \frac{0,693}{13} = 0,0533 \text{ h}^{-1}$$

E para

$$^{131}\text{I}: k = \frac{0,693}{192} = 0,0036 \text{ h}^{-1}$$

Como a atividade é a velocidade de desintegração e o número de átomos inicial é o mesmo, então:

$$v = kN$$

O maior valor de  $k$  para o  $^{123}\text{I}$  implicam uma atividade maior.

- d) Uma amostra a ser usada em um exame de cintilografia miocárdica é rotulada com  $^{99}\text{Tc}$ , radioisótopo que tem uma constante de decaimento igual a  $0,1155 \text{ h}^{-1}$ . Caso tenha sido injetado 0,5 mg desse radioisótopo no corpo de um indivíduo, quanto ele ainda apresentará em seu organismo de tecnécio-99 após dois dias e meio?

**Resposta:**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{0,1155} = 6 \text{ h}$$

Após dois dias e meio, ou seja, 60 horas, teremos 10 meias-vidas

$$t = x t_{1/2}$$

$$x = \frac{t}{t_{1/2}} = \frac{60 \text{ h}}{6 \text{ h}} = 10 \text{ meias - vidas}$$

**Cálculo da massa:**

$$m = \frac{m_0}{2^x} = \frac{0,5 \text{ mg}}{2^{10}} = 0,00048 \text{ mg}$$

- e) Calcule a energia gerada por 0,5 mol de fótons mais energéticos, em MeV, ou seja, em milhões de elétron-volts, que são detectados pela câmara gama

Dados: constante de Planck,  $h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J s}$

velocidade da onda eletromagnética,  $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

$$1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

**Resposta:**

O fóton de maior energia é o de menor comprimento de onda, ou seja, 0,01 nm.

$$\lambda = 0,01 \text{ nm} = 10^{-11} \text{ m}$$

A energia de um fóton é dada pela equação:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,6 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (3,0 \times 10^8)}{1,0 \times 10^{-11}} = 19,8 \times 10^{-15} \text{ J}$$

1 fóton	-----	19,8 × 10 <sup>-15</sup> J
---------	-------	----------------------------

3,0 × 10 <sup>23</sup> fótons	-----	X
-------------------------------	-------	---

$$x = \frac{(3,0 \times 10^{23} \text{ fótons}) \times (19,8 \times 10^{-15} \text{ J})}{1 \text{ fóton}} = 59,4 \times 10^8 \text{ J}$$

Como 1 MeV = 1,6 × 10<sup>-13</sup> J, logo a energia emitida e captada pela câmara gama será em MeV:

1 MeV	-----	1,6 × 10 <sup>-13</sup> J
-------	-------	---------------------------

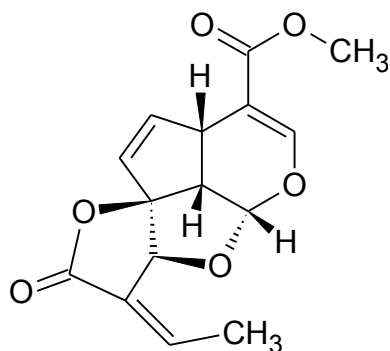
y	-----	59,4 × 10 <sup>8</sup> J
---	-------	--------------------------

$$x = \frac{(1 \text{ MeV}) \times (59,4 \times 10^8 \text{ J})}{1,6 \times 10^{-13} \text{ J}} = 37,125 \times 10^{21} \text{ MeV}$$

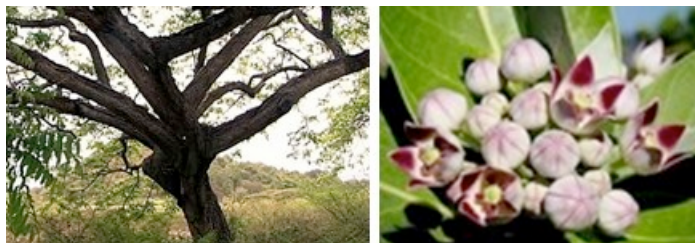


Na 1ª Parte o exame da modalidade B Exclui as questões 1, 3, 6 e 7 da modalidade A e inclui:

**Questão 7** - Janaguba é uma espécie arbórea que cresce até 7 m de altura, com folhagem densa nas extremidades dos ramos. Sua distribuição geográfica vai desde o sudeste do Brasil até a Guiana Francesa, Suriname e Guiana. No Brasil ocorre nos estados de Minas Gerais, Bahia, Sergipe, Alagoas, Pernambuco, Rio Grande do Norte, Ceará, Paraíba, Piauí, Maranhão, Pará e Roraima (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Janaguba>). É uma planta nativa da Serra do Araripe que, de acordo com a medicina popular, é "um santo remédio" no combate ao câncer e no tratamento de tumores, furúnculos, edemas, artrites e ainda como vermífugo e laxante (<http://diariodonordeste.verdesmares.com.br/cadernos/regional/leite-da-janaguba-tem-propriedade-medicinal>). Uma das substâncias existentes na seiva é a plumericina.



Plumericina



Fonte: <https://www.google.com.br/search?q=janaguba&newwindow>, acessado em 26/03/2015.

Janaguba

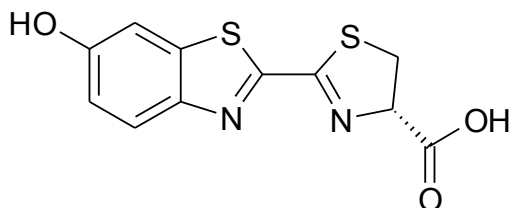
Sobre a plumericina são dadas as seguintes proposições.

- I. Na molécula da plumericina ocorrem apenas as funções éter e éster.
- II. Na molécula da plumericina ocorrem 5 carbonos assimétricos ou centros estereogênicos.
- III. A fórmula molecular da plumericina é  $C_{15}H_{14}O_6$ .
- IV. Na molécula de plumericina há 3 (três) átomos de carbono com hibridação  $sp$ , 7 (sete) com hibridação  $sp^2$  e 5 (cinco) com hibridação  $sp^3$ .
- V. Na molécula da plumericina há várias duplas ligações na cadeia, conferindo-lhe alta reatividade.
- VI. A plumericina é muito solúvel em água devido a presenças de vários átomos de oxigênio, que é muito eletronegativo.

Marque a alternativa que indica apenas as proposições verdadeiras:

- a) III, IV, V e VI
- b) I, II, III e IV
- c) I, II, III e V
- d) I, II, V e VI
- e) I, II, III, IV, V e VI

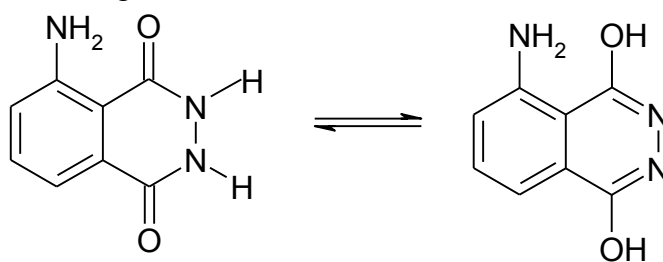
**Questão 8** – Luciferina é uma substância produzida por vagalumes e outros seres vivos, produzindo bioluminescência. A luciferina sofre oxidação, reação catalisada pela enzima luciferase, e emite energia na forma de luz visível. O nome luciferina vem de Lúcifer (diabo), atribuída a uma crença antiga. Considerando a fórmula estrutural da luciferina,



As funções orgânicas presentes na molécula são:

- a) Fenol, tioéter ou sulfeto, ácido carboxílico e imina (amina insaturada)
- b) Álcool, tiálcool, amida, ácido carboxílico
- c) Ácido carboxílico, amida, tioéter ou sulfeto, álcool
- d) Cetona, imina (amina insaturada), sulfona, fenol
- e) Enol, aldeído, tioálcool, nitrila

**Questão 9** – **Luminol** é uma substância sintética usada para obtenção de quimioluminescência, usada em pescas submarinas, exploração de cavernas e camping. O luminol reage com  $H_2O_2$  emitindo luz azul e brilhante. Em análises químicas, é usado como indicador de quimioluminescência. Na química forense é usado para detectar resíduos de sangue. O luminol ocorre nas seguintes formas:



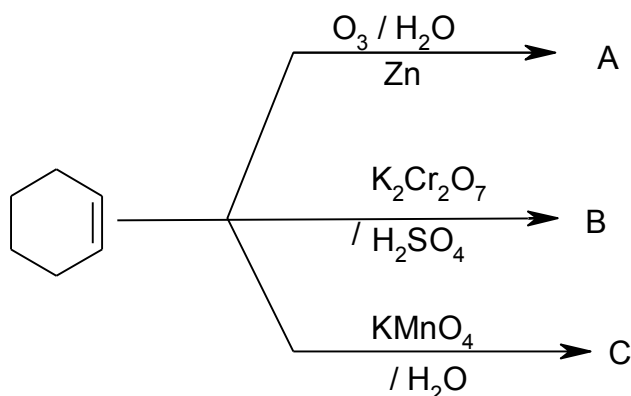
O equilíbrio entre as duas formas é chamado de:

- a) Diastereoisomeria
- b) Enantiomeria
- c) Tautomeria
- d) Metameria
- e) Epimeria

**Questão 10** – As reações de oxidação são muito comuns no cotidiano. Por exemplo:

- I. Quando usamos o permanganato de potássio, um sal violeta que podemos adquirir na farmácia, e o diluímos em água para lavar feridas da catapora ou frieiras nos pés, estamos fazendo reação de oxidação branda. Na Química esta solução é chamada de Reativo de Baeyer.
- II. Nos bafômetros é usado dicromato de potássio (alaranjado) dissolvido em água e ácido sulfúrico. Esta solução, chamada “solução sulfocrômica”, oxida o etanol a ácido etanoico, mudando a coloração variando de alaranjado para verde ou azul, de acordo com a concentração de etanol contida no ar expirado.
- III. Na purificação de ambientes, materiais hospitalares e até no tratamento da água é usado o ozônio. A reação é chamada ozonólise, seguida de hidratação, na presença de zinco.

O esquema a seguir mostra as reações quando o ciclo-hexeno é submetido às respectivas oxidações.



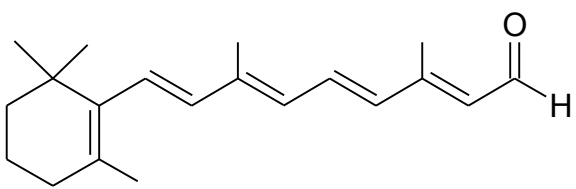
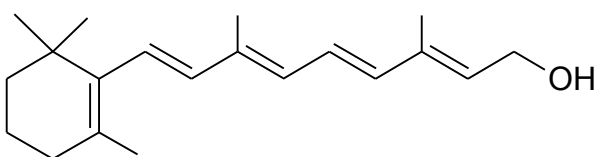
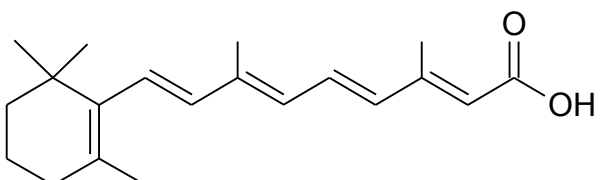
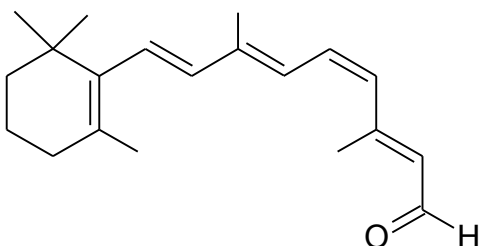
Os produtos A, B e C são, respectivamente:

- a) hexanodial, ácido hexanodioico, ciclo-hexano-1,2-diol
- b) ciclo-hexano, ciclo-hexanol, ácido hexanoico
- c) ciclo-hexano-1,2-diol, ácido hexanoico, hexanal
- d) hexanodial, ciclo-hexanol, ácido hexanoico
- e) ácido hexanodioico, hexanal, ciclo-hexanol

**Na 2ª Parte o exame da modalidade B Exclui as questões 11 e 15 da modalidade A e inclui:**

**Questão 15** – Retinal é a substância responsável pela visão humana. Existem as configurações *cis* e *trans*. Quando a luz incide sobre a rodopsina - proteína conjugada existente nos bastonetes da retina dos mamíferos, transforma o *cis*-retinal em *trans*-retinal, marcando o início do processo visual, agindo como elo entre a incidência da luz e a série de reações químicas que geram o impulso nervoso que dá origem à visão.

a) Considerando as moléculas relacionadas, associe corretamente as fórmulas estruturais com os respectivos nomes da segunda coluna:

A		( ) retinol
B		( ) ácido retinoico
C		( ) <i>cis</i> -retinal
D		( ) <i>trans</i> -retinal

**Resposta:**

( B ) retinol

( C ) ácido retinoico

( D ) *cis*-retinal

( A ) *trans*-retinal

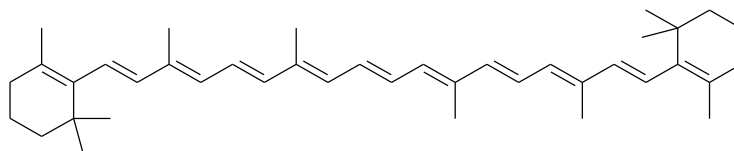
b) *Cis*-retinal e *trans*-retinal são estereoisômeros denominados diastereoisômeros. Qual deles é mais estável: a configuração *cis* ou a configuração *trans*? Justifique.

**Resposta:**

O mais estável é a configuração *trans*, porque os grupos semelhantes estão mais distantes, diminuindo a repulsão entre os mesmos. Na configuração *cis*, esses grupos estão mais próximos, apresentam maior repulsão e a molécula é mais energética e reativa.

c) O betacaroteno, carotenoide existente em alimentos como abóbora, cenoura, mamão, manga, damasco, espinafre, couve, tem a função de ajudar a diminuir o risco de câncer.

Quando ingerimos gorduras e proteínas, o betacaroteno se converte em vitamina A, protegendo as células do envelhecimento. Dada sua fórmula estrutural,



pede-se:

c.1) sua função orgânica

c.2) sua fórmula molecular

c.3) o número de ligações  $\pi$  ( $\pi$ ) existentes na molécula.

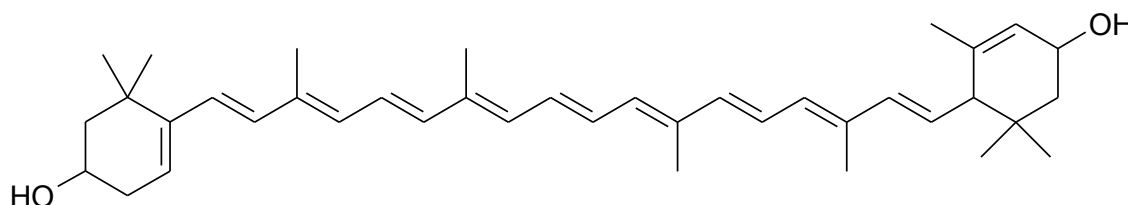
**Resposta:**

c.1) hidrocarboneto

c.2)  $C_{40}H_{56}$

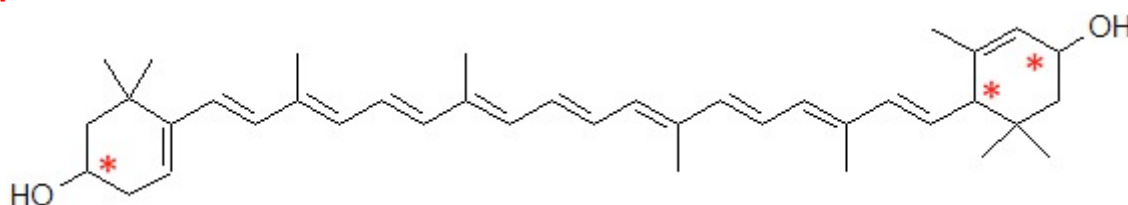
c.3) 11 ligações  $\pi$

d) Outro carotenoide importante é a luteína da gema do ovo. Sua fórmula estrutural é:



Identifique os carbonos assimétricos (centros estereogênicos) existentes na molécula e quantos pares de enantiômeros podem ocorrer.

**Resposta:**



Com 3 carbonos assimétricos, podemos aplicar a fórmula

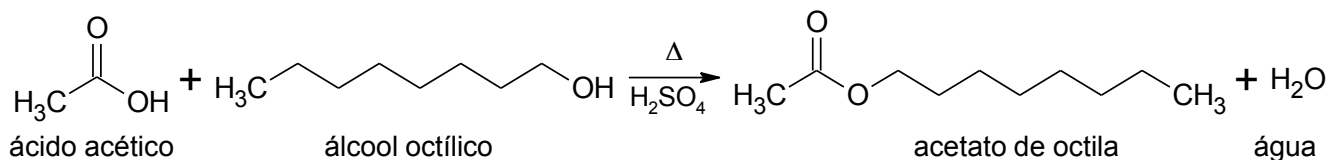
$I = 2^n$ , onde  $n$  significa o  $n^\circ$  de  $C^*$

$I = 2^3 = 8$ ; podemos ter ao todo 8 estereoisômeros, sendo 4 pares de enantiômeros.

**Questão 16** – Flavorizantes são essências artificiais de frutas, imitando seu cheiro e gosto. Os flavorizantes naturais são misturas de dezenas até centenas de substâncias, onde uma ou duas são as principais. Assim, o flavorizante de banana é o acetato de isoamila, de uva é o antranilato de metila, de abacaxi, o butanoato de etila, de laranja, o etanoato (acetato) de octila etc. Na indústria, esses flavorizantes são produzidos em grande quantidade por reações de esterificação, também conhecidas como esterificação de Fischer. Quando se compra um preparado para bolo de laranja ou um suco de laranja em pó, na verdade, nestes são utilizadas essências artificiais para conferir o gosto e o cheiro, e corantes para conferir a cor.

a) Equacione a reação de obtenção do acetato de octila.

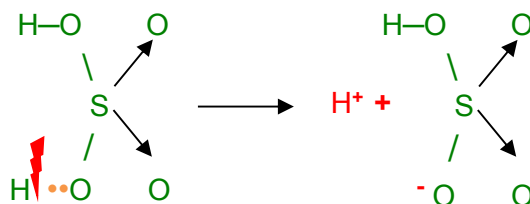
**Resposta:**



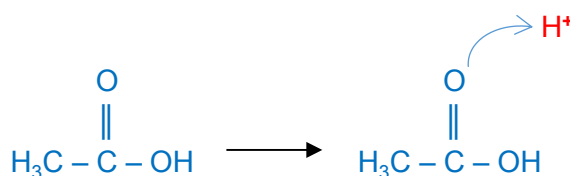
b) As reações de esterificação necessitam de sistema de refluxo e uso de catalisador (geralmente o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Sugira um mecanismo da reação, demonstrando a ação do catalisador.

**Resposta:**

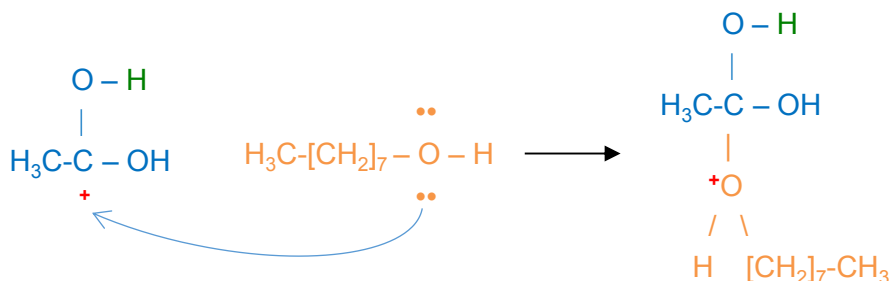
Mecanismo - 1° - Dissociação do ácido sulfúrico:



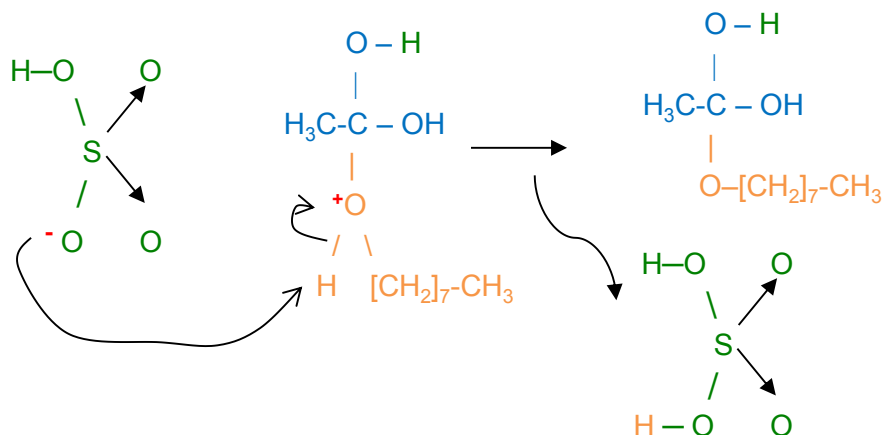
2° - protonização do ácido acético



3° - ataque do álcool

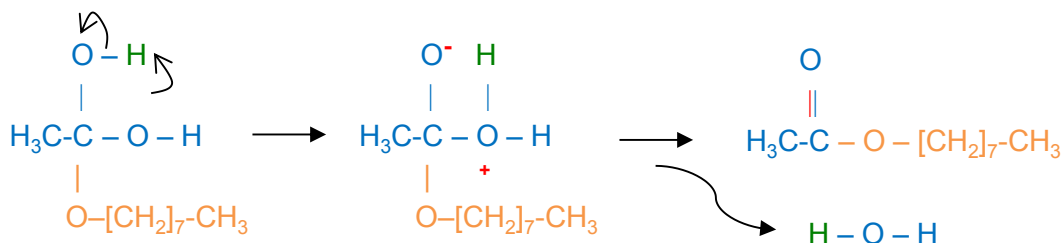


4° - Regeneração do ácido sulfúrico e formação do acetal



5° - Desidratação do acetal e formação do éster





- c) As reações de esterificação de Fischer são reversíveis. Para deslocar o equilíbrio para a direita pode-se acrescentar um sal higroscópico no meio reacional ou colocar um dos reagentes em excesso. Considerando-se o uso de 24 g de ácido etanoico (acético) e 26 g de octan-1-ol, demonstre qual desses reagentes está em excesso.

**Resposta:**

Massa molar das substâncias envolvidas na reação:

ácido acético	octan-1-ol	acetato de etila
C → 2 × 12 = 24	C → 8 × 12 = 96	C → 10 × 12 = 120
H → 4 × 1 = 4	H → 18 × 1 = 18	H → 20 × 1 = 20
O → 2 × 16 = 32	O → 1 × 16 = 16	O → 2 × 16 = 32
60	130	172

60 g de ácido acético reagem completamente com 130 g de octan-1-ol. Usando 26 g de octan-1-ol, a massa de ácido acético necessária seria:

ácido acético	octan-1-ol
60 g	130 g
x	26 g
$x = \frac{60 \times 26}{130} = 12 \text{ g}$	

Como foram usados 24 g do ácido acético, este está em excesso (facilita a separação dos produtos, pois o ácido acético é solúvel em água e o octan-1-ol ficaria dissolvido no éster).

- d) É de grande interesse da indústria que o rendimento da reação seja em torno de 80 %. Considerando as massas citadas no item c, qual a massa do produto necessária para ter um rendimento de 80 %?

**Resposta:**

O rendimento é calculado relacionando a massa do octan-1-ol com a massa do éster, pois o ácido está em excesso.

octan-1-ol	acetado de octila
130 g	172 g
26 g	y
$y = \frac{26 \times 172}{130} = 34,4 \text{ g do éster}$	
34,4 g	100 %
z	80 %

$$z = \frac{34,4 \times 80}{100} = 27,52 \text{ g}$$

e) Na reação de produção da essência de laranja, qual oxigênio permaneceu no éster como heteroátomo: o do ácido carboxílico ou o do álcool? Justifique.

**Resposta:**

Pelo mecanismo podemos verificar que no éster, o oxigênio que permanece como heteroátomo é do álcool, enquanto o oxigênio do ácido carboxílico (da hidroxila) entra na formação da água. Isso acontece porque o ácido carboxílico forma um íon mais estável que o do álcool devido à ressonância da carboxila. Em álcool terciário acontece o contrário.