

Modalidade **B**

OBQ 2024

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) CH₄, NH₃ e H₂O
- b) CH₄, CH₃Cl e CH₂Cl₂
- c) H₂O, NH₃ e CH₃Cl
- d) BF₃, NH₃ e SO₂
- e) CO₂, H₂ 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 BaSO₄ e íons de NO₃⁻ e Mg²⁺ em solução.
- b) Resulta na formação de um precipitado de nitrato de magnésio e íons de Ba²⁺ e SO₄²⁻ em solução.
- c) Não ocorre reação e as soluções formam uma mistura homogênea.
- d) Ocorre liberação de gases tóxicos como SO₂.
- e) Ocorre a formação de dois precipitados, BaSO₄ e Mg(NO₃)₂, 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.



Modalidade **B**

OBQ 2024

- 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.

<u>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)</u> 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



Modalidade

В

OBQ 2024

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,

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$
 $\Delta_c H^o = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

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 × 10⁹ 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 fotocatálise, o dióxido de titânio (TiO₂) 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 TiO₂ com diferentes metais de transição para melhorar sua atividade sob luz visível. Um desses estudos demonstrou que a dopagem com íons de ferro (Fe²⁺) 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 TiO2 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 TiO₂ 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 TiO₂, 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



Modalidade

В

OBQ 2024

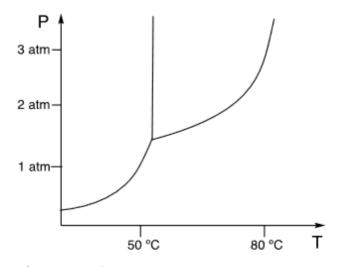
gap de energia e na absorção no infravermelho.

- d) A presença de ferro no TiO₂ 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 TiO₂, 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 (UF₆). Esta substância pode ser sólida, líquida ou gasosa, a depender das condições de temperatura e pressão.

Fonte: <u>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.</u> <u>Hum. Ecol. Risk Assess., 6 (5), 851-874, 2000</u>.

Uma parte do diagrama de fases do UF₆ é apresentado a seguir.



Sobre esta substância, é correto afirmar que:

- a) Ao nível do mar e 25 °C, o UF₆ 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



Modalidade

В

OBQ 2024

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 (I e m_I), 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

Mineral +
$$C_{(s)} \rightarrow Fe_{(s)} + CO_{(g)}$$

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



Modalidade

В

OBQ 2024

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 . 10 5 mols

b) +2; 9,3. 10 5 mols

c) +3; 6,0 . 10 5 mols

d) +2; 4,2.10 4 mols

e) +2; 1,2.10 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 Ca(NO₃)₂, K₂CO₃, KNO₃, MgSO₄ 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 g cm⁻³)

- a) NaCl
- b) MgSO₄
- c) KNO₃
- d) K₂CO₃
- e) Ca(NO₃)₂

Questão 13 – Depois da pandemia do Covid, em muitos Estados do Brasil há a pandemia da dengue, zica e Chikungunya, doenças infecciosas causadas por vírus, transmitidas por mosquitos como o *Aedes aegypti*. São necessárias medidas de proteção para impedir a proliferação dos mosquitos, fazer uso de repelentes e inseticidas para eliminar os insetos. Os principais inseticidas têm em sua composição as seguintes substâncias:



Modalidade **B**

OBQ 2024

Observe que estas substâncias têm uma parte da fórmula em comum, característica dos piretróides.

A respeito dessas fórmulas são feitas as seguintes proposições:

- I. As três estruturas apresentam a função éster.
- II. Além da função éster, a transflutrina apresenta a função haleto orgânico.
- III. A cipermetrina apresenta na sua estrutura as funções éster, éter e amina.
- IV. A imiprotrina apresenta na sua estrutura as funções éster, amina e cetina.
- V. A cipermetrina apresenta na sua estrutura três centros de quiralidades.

Assinale a alternativa que indica as proposições verdadeiras:

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

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:

$$SO_2(g) + H_2O(1) \rightarrow H_2SO_3(aq)$$

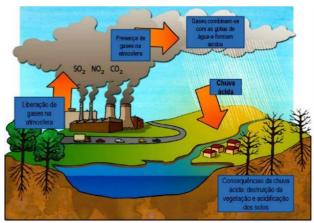
2 $NO_2(g) + H_2O(1) \rightarrow HNO_3(aq) + HNO_2(aq)$
 $NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) + H_2O(1) \rightarrow HNO_3(aq)$

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.



Modalidade **B**

OBQ 2024



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 NO_x e SO₂ 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 – "A solubilidade de uma substância orgânica está diretamente relacionada com a estrutura molecular, especialmente com a polaridade das ligações e da espécie química como um todo (momento de dipolo). Geralmente, os compostos apolares ou fracamente polares são solúveis em solventes apolares ou de baixa polaridade, enquanto que compostos de alta polaridade são solúveis em solventes também polares, o que está de acordo com a regra empírica de grande utilidade: "polar dissolve polar, apolar dissolve apolar" ou "o semelhante dissolve o semelhante". A solubilidade depende, portanto, das forças de atração intermoleculares que foram documentadas pela primeira vez por Van der Waals, prêmio Nobel de Física de 1910.".

Química Nova, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013

Considerando as informações apresentadas, são feitas as seguintes proposições:

- I. O etanol (álcool etílico) é miscível com hexano em qualquer proporção.
- II. O fenol (benzenol) apresenta maior solubilidade em água que o hexan-1-ol.
- III. A butan-2-ona apresenta maior solubilidade em água que o butan-1-ol.



Modalidade

В

OBQ 2024

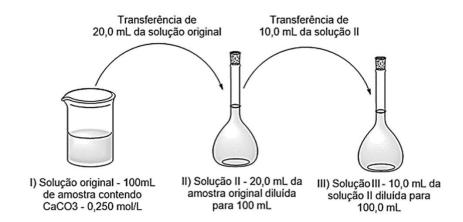
- IV. O 4-nitrofenol apresenta maior solubilidade em água que o 2-nitrofenol.
- V. A etanamina apresenta maior solubilidade em água que a *N*,*N*-dietiletanamina.

Assinale a alternativa que indica as proposições verdadeiras:

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

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 CaCO₃ 0,250 mol 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 CaCO₃ foram retirados da solução original para a primeira diluição?
- b) Qual a concentração de CaCO₃ na solução II?
- c) Qual a concentração de CaCO3 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 CaCO₃ com concentração final de 0,1 mol L⁻¹, qual deveria ser o volume da alíquota da amostra original?



Modalidade **B**

OBQ 2024

a) Sabe-se que a concentração de CaCO₃ na amostra original é 0,250 mol L⁻¹. Pode-se encontrar o número de mols (*n*) de CaCO₃ multiplicando a sua concentração molar pelo volume em litros da alíquota.

$$n = 0.250 \text{ mol } L^{-1} \times 0.020 L = 5 \times 10^{-3} \text{ mols de CaCO}_3$$

b) Na solução II a quantidade de matéria de CaCO₃ é 5 x 10⁻³ mols. A concentração pode ser obtida dividindo o número de mols pelo volume em litros.

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

c) No preparo da solução III é retirada uma alíquota (10,0 mL) da amostra já diluída cuja concentração é 5×10^{-2} 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 CaCO₃ na solução III.

d) Para determinar o quanto a solução III é menos concentrada que a solução I, basta dividir a concentração de CaCO₃ da solução original pela concentração de CaCO₃ da solução final.

 $0.250 / 5 \times 10^{-3} = 50$ vezes mais diluída ou menos concentrada.

e) Para calcular o volume necessário para produzir uma solução mais diluída basta utilizar a equação:

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f$$

Onde.

 C_i = Concentração da amostra original

 V_i = Volume da amostra original a ser pipetado

 V_f = Volume final (que se deseja obter)

 C_f = Concentração final (concentração desejada)

 $0.250 \text{ mol } L^{-1} \times Vi = 500 \text{ mL} \times 0.1 \text{ mol } L^{-1}$

V1 = 200.0 mL

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



Modalidade

В

OBQ 2024

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, revestimento	s
		antirreflexo	
Fluoreto de lítio	1,84 × 10 ⁻³	Fundente para a produção de cerâmicas	
Fluoreto de	5,81 × 10 ⁻²⁴	Revestimentos ópticos, catalisador, filtro	s
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 (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 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 mol L⁻¹ de fluoreto de sódio.
- e) O íon fluoreto é isoeletrônico dos íons O²⁻ e 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.

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2 F^{-}(aq)$$

$$LiF(s) \rightleftharpoons Li^{+}(aq) + F^{-}(aq)$$



Modalidade **B**

OBQ 2024

$$ScF_3(s) \rightleftharpoons Sc^{3+}(aq) + 3 F^{-}(aq)$$

b) Calcule a concentração mássica (g L-1) da solução aquosa saturada de cada uma das substâncias listadas.

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

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

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

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

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

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

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

$$K_{ps} = [S] [3S]^3 \implies K_{ps} = 27S^4 \implies S = 6.811 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

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 mg L⁻¹. Qual das três substâncias listadas no quadro gera menor impacto ambiental caso seja descartada no ambiente? Justifique sua resposta.

Substância escolhida: ScF₃

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 mol L⁻¹ de fluoreto de sódio.

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

$$K_{ps} = [S] [3S + 0.100]^3 \implies Como 3S \text{ \'e muito menor que } 0.100 \implies K_{ps} = [S] [0.100]^3$$

$$K_{ps} = 1 \times 10^{-3} \text{ S} \implies S = 5.81 \times 10^{-21} \text{ mol L}^{-1}$$

e) O íon fluoreto é isoeletrônico dos íons O²⁻ e Na⁺. Coloque esses íons em ordem crescente de raio iônico e justifique sua resposta.

Ordem crescente de raio: Na+ < F- < O²⁻

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



Modalidade **B**

OBQ 2024

atração núcleo/elétrons, menor é o raio do íon. Consequentemente Na⁺ (Z = 11) < F⁻ (Z = 9) < O²⁻ (Z = 8).

Questão 18 – "Uma das definições mais fiéis do que representa a síntese orgânica, dentro de um contexto científico e do espírito humano, foi elaborada por E. J. Corey, detentor do prêmio Nobel de Química de 1990 e criador do "Disconnection Approach", ferramenta de grande valor usada rotineiramente para o planejamento sintético: "Um químico sintético é mais que um estrategista com lógica. Ele é um explorador altamente influenciado na arte de especular, imaginar e também criar. Estes elementos dão a ele um toque de artista o qual dificilmente poderia ser incluído nos compêndios dos princípios básicos de síntese. Estes elementos são reais e extremamente importantes.".

Química Nova, v. 25, supl. 8, p. 74-81, 2002.

Com base no exposto, considere a rota sintética abaixo e responda os itens a seguir:

$$C_4H_8 \xrightarrow{A} C_4H_{10}O \xrightarrow{B} C_4H_8O_2 \xrightarrow{C} C_4H_7CIO \xrightarrow{D} C_{10}H_{12}O \xrightarrow{D}$$

E F G H I

- a) Identifique os reagentes empregados indicados pelas letras de A, B, C e D.
- b) Identifique as funções orgânicas e a nomenclatura sistemática dos compostos indicados pelas letras de E, F, G, H e I.
- c) Identifique o número total de isômeros estruturais do composto F e coloque em ordem crescente de temperatura de ebulição aqueles que apresentam cadeia homogênea.
- d) O tratamento do benzeno com o 1-clorobutano a 0 °C na presença de AlCl₃ leva à formação do (butan-2-il)benzeno como produto principal (65%) da alquilação de Friedel-Crafts em detrimento do butilbenzeno (35%). Proponha um mecanismo que busque justificar essa afirmação.
- e) O tratamento do composto G com o 2-metilpropan-2-ol em presença de ácido sulfúrico leva à produção de um composto orgânico de fórmula molecular C₈H₁₆O₂ e água. Proponha um mecanismo para a reação e identifique a função e a nomenclatura sistemática desse produto orgânico.



Modalidade **B**

OBQ 2024

a)

A
$$\Leftarrow \frac{B_2O_6, diglima}{H_2O_2, OH^-}$$
 ou $\frac{BH_3, THF}{H_2O_2, OH^-}$

$$\mathrm{B} \Leftarrow \frac{1.\ KMnO_{4(aq)},OH^-,\Delta}{2.H_3O^+}$$

 $C \Leftarrow SOC\ell_2$ ou $PC\ell_5$

D
$$\Leftrightarrow \frac{Zn(Hg)}{HCl}$$
 ou $\frac{H_2NNH_2,KOH}{trietilenoglicol\,(175\,^{\circ}C)}$

b)

c)

Com a fórmula molecular C₄H₁₀O são possíveis 6 isômeros estruturais:

Ordem crescente de temperatura de ebulição:

d)

O carbocátion formado por reação direta do $A\ell C\ell_3$ com o 1-clorobutano seria um carbocátion primário; entretanto, ocorre um rearranjo para o carbocátion secundário mais estável antes que ele possa reagir com o benzeno.

Proposta de mecanismo



Modalidade

В

OBQ 2024

e)

Na reação de esterificação de Fischer com álcoois terciários, o mecanismo é via carbocátion.

Proposta de mecanismo

Questão 19 - Rotineiramente em calorimetria são usadas as seguintes relações:

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

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, ΔT 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 $\Delta_f H^o$ para óxido de magnésio.

a) Descreva a equação balanceada para a formação de óxido de magnésio, cuja variação de entalpia é $\Delta_f H^o$.



Modalidade

В

OBQ 2024

- b) Para determinar a capacidade térmica do calorímetro, 49,6 mL de HCl 1,01 mol L⁻¹ reagem com 50,1 mL de NaOH 0,998 mol L⁻¹. 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⁻¹ °C⁻¹ e a entalpia de neutralização é –55,9 kJ por mol de H₂O. Considere a densidade da solução de 1,00 g mL⁻¹.
- c) Quando 0,221 g de aparas de magnésio são adicionados a 49,9 mL de HCℓ mol L⁻¹ e 49,7 mL de H₂O no mesmo calorímetro, a temperatura aumenta 9,67 °C. Escreva uma equação balanceada para a reação que ocorre e calcule o ΔH por mol de magnésio. Suponha que a capacidade térmica específica da solução seja 3,862 J·g⁻¹ °C⁻¹ 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⁻¹ e 50,1 mL de H₂O no mesmo calorímetro, a temperatura aumenta 4,72 °C. Escreva uma equação balanceada para esta reação e calcule seu ΔH por mol de MgO usando as mesmas suposições no item c.
- e) Use os resultados acima e $\Delta_f H^o$ de H₂O(ℓ) (–285,8 kJ·mol⁻¹) para calcular $\Delta_f H^o$ de óxido de magnésio.
- a) A reação de formação do óxido de magnésio é:

$$Mg(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow MgO(s)$$

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,

$$HCI(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCI(aq) + H_2O(\ell)$$
 $\Delta H = -55.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

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⁻¹, então temos 99,7 g de massa da solução.

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

calor = 99,7 g
$$\times$$
 4,025 J g⁻¹ o C⁻¹ \times 6,40 o C = 2568 J

Agora podemos calcular o calor absorvido pelo calorímetro:

$$2795I - 2568I = 227I$$

Então a capacidade térmica do calorímetro é

$$\frac{227 \text{ J}}{6.40 \,^{\circ}\text{C}} = 35.5 \,^{\circ}\text{C}^{-1}$$

c) A reação de magnésio com ácido é:

$$Mg(s) + 2H^{+}(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_{2}(g)$$

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:



Modalidade **B**

OBQ 2024

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

 $calor(calorímetro) = 35,5 \text{ J }^{\circ}\text{C}^{-1} \times 9,67 {}^{\circ}\text{C} = 343 \text{ J}$
 $calor\ total = 3728 \text{ J} + 343 \text{ J} = 4071 \text{ J}$

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: MgO(s) + 2H+(aq) \rightarrow Mg²⁺(aq) + H₂O(ℓ)

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)

$$calor(solução) = 101,676 \, g \times 3,862 \, J \, g^{-1} \, {}^{\circ}C^{-1} \times 4,72 \, {}^{\circ}C = 1853 \, J$$
 $calor(calorímetro) = 35,5 \, J \, {}^{\circ}C^{-1} \times 4,72 \, {}^{\circ}C = 168 \, J$ $calor \, total = 1853 \, J + 168 \, J = 2021 \, J$

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:

$$Mg^{2+}(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow MgO(s) + 2H^{+}(aq) \Delta H = +141,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

 $Mg(s) + 2H^{+}(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_{2}(q)$

 $\Delta H = -447.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

Resumido: Essas reações produzem

$$Mg(s) + H_2O(\ell) \rightarrow MgO(s) + H_2(g)$$

 $\Delta H = -306.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

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.



Modalidade **B**

OBQ 2024

USBERCO, João; Salvador, Edgard. Química Geral. 12ª.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.

- a) Qual técnica simples de separação e outra de purificação podem ser empregadas para isolar os cristais de AAS dos reagentes e subprodutos restantes?
- b) Explique como cada técnica contribui para a obtenção de um produto puro.
- c) Quais são os riscos associados à manipulação de anidrido acético na produção de ácido acetilsalicílico e como esses riscos podem ser mitigados?
- d) Explique o papel do meio aquoso acidificado na reação de esterificação que forma o ácido acetilsalicílico. Como a acidez influencia a reação?
- e) 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) A separação envolve filtração simples ou a vácuo e a purificação por cristalização.
- b) 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.
- c) O anidrido acético é um composto altamente reativo e corrosivo, que pode causar irritação severa à pele, olhos e trato respiratório. Para mitigar esses riscos, é crucial utilizar equipamentos de proteção individual, como luvas de proteção, óculos de segurança e máscaras respiratórias adequadas. Além disso, deve-se garantir uma ventilação adequada no local de trabalho para evitar a acumulação de vapores



Modalidade **B**

OBQ 2024

tóxicos. O manuseio do anidrido acético deve ser feito em áreas bem ventiladas ou sob capelas de exaustão.

- d) Na reação de esterificação para formar ácido acetilsalicílico, o meio aquoso acidificado atua como catalisador, acelerando a reação entre o ácido salicílico e o anidrido acético. A presença de um ácido (geralmente ácido sulfúrico ou ácido clorídrico) ajuda a protonar o oxigênio do grupo carboxila do ácido salicílico, aumentando a eletronegatividade do carbono carboxílico e tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico pelo anidrido acético. Isso resulta em uma reação mais rápida e em maior rendimento do produto desejado.
- e) Para verificar a pureza do ácido acetilsalicílico, podem ser empregadas técnicas como cromatografia, espectroscopia e titulação: Cromatografia (como HPLC Cromatografia Líquida de Alta Eficiência): permite a separação de componentes baseada em suas diferentes velocidades de migração através de uma coluna sob condições controladas. Esta técnica é útil para identificar e quantificar impurezas. Espectroscopia (como IR Espectroscopia de Infravermelho): usada para identificar grupos funcionais específicos e confirmar a estrutura química do composto através da absorção característica de diferentes comprimentos de onda da luz infravermelha. Titulação: método quantitativo que pode ser usado para determinar a pureza do AAS através da neutralização