



EXAME DA FASE III

PARTE I - QUESTÕES DE MÚLTIPLA ESCOLHA

Leia o texto abaixo e responda as Questões 1 e 2:

Em janeiro de 2019 o mundo ficou consternado com a tragédia do rompimento da barragem de Brumadinho-MG. Além de centenas de mortes provocadas pelo avanço da lama (rejeitos de mineração) houve danos incalculáveis à saúde pública e ao meio ambiente. Uma das grandes preocupações ambientais relacionadas com esse desastre foi o alcance dos rejeitos à Barragem de Três Marias, que fica no Rio São Francisco. Vazaram da barragem cerca de 12 milhões de metros cúbicos de rejeitos, oriundos da extração e beneficiamento de ferro. Em sua maior parte, as impurezas do minério de ferro são silicatos (SiO_2) como areia e argilas, mas contém também compostos de outros elementos como Al, Mn, Pb, Hg, Cu, Cd. Em análises preliminares feitas da lama que chegou ao Rio Paraopeba, afluente do Rio São Francisco, detectou-se uma concentração de chumbo total de cerca de vinte vezes maior que a concentração permitida deste metal para o descarte de efluentes.

Considere também as seguintes informações complementares:

- Capacidade total da Barragem de Três Marias: 20 bilhões de metros cúbicos de água;
- Volume de água da Barragem de Três Marias: 60% da capacidade total;
- A concentração de chumbo na Barragem de Três Marias é equivalente à concentração limite característica de água doce, conforme a Tabela 1:

Tabela 1 – Valores máximos permitidos (VMP) de chumbo em água.

Legislação	Padrão Referente	Limite (mg L ⁻¹)
CONAMA nº 357 (2005)	Águas Doces	0,033
Portaria nº 518 M.S. (2004)	Potabilidade	0,01
CONAMA nº 430 (2011)	Lançamentos de efluentes	0,50

Fonte: Resoluções n. 357/2005 e 430/2011 do CONAMA e Portaria n. 518 do MS.

Questão 1 – Analise os itens a seguir:

I - Compostos de metais pesados como alumínio e silício representam grandes riscos ao meio ambiente e ao próprio homem quando ingeridos ou em contato com a pele.

II - Concentrações significativas de partículas de metais como mercúrio e chumbo, além dos seus respectivos íons solúveis, em fontes aquáticas, utilizadas para o consumo humano estão entre os principais problemas ambientais do desastre de Brumadinho.

III - O minério de ferro pode ser separado da areia por flotação devido a sua maior densidade.

IV – Uma água com concentração de chumbo de $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ é classificada como potável. III - O minério de ferro pode ser separado da areia por flotação devido a sua maior densidade.

IV – Uma água com concentração de chumbo de $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ é classificada como potável.

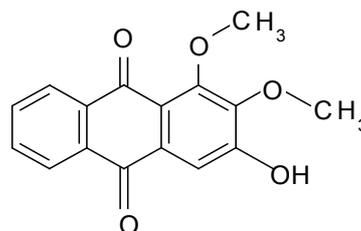
Estão CORRETOS apenas os itens:

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

Questão 2 – Qual seria a concentração de chumbo na Barragem de Três Marias caso vinte por cento da lama da Barragem de Brumadinho fosse despejada na mesma. Considere uma adição instantânea da lama, com completa homogeneização.

- a) 0,035 g.L⁻¹
- b) 0,043 mg.L⁻¹
- c) 0,035 mg.L⁻¹
- d) 0,043 g.L⁻¹
- e) 2,000 mg.L⁻¹

Questão 3 – Diversas plantas produzem fitoalexinas, substâncias que atuam na defesa contra fungos. A *Chincona* produz o antragol (3-hidróxi-1,2-dimetoxiantraquinona), cuja estrutura é dada a seguir:



Considerando a estrutura do antragol, marque a alternativa INCORRETA:

- a) As funções orgânicas presentes na molécula são cetona, éter e fenol.



EXAME DA FASE III

b) As duplas ligações da carbonila podem entrar em ressonância com os anéis, conferindo estabilidade à molécula.

c) A fórmula molecular do antragol é $C_{16}H_{12}O_5$.

d) Na molécula do antragol há 8 ligações pi e 33 ligações sigma.

e) A molécula tem caráter alcalino devido à presença da hidroxila fenólica.

Questão 4 – A Organização das Nações Unidas proclamou o ano de 2019 como o Ano Internacional da Tabela Periódica, por conta dos 150 anos da descoberta do Sistema Periódico, pelo químico russo Dmitri Mendeleev. As características periódicas são essenciais para se estabelecerem as propriedades de um determinado elemento ou substância. Uma dessas propriedades é a energia de ionização. Quais são os quatro fatores que afetam os valores obtidos da energia de ionização para um determinado elemento?

a) Período; Número Atômico; Raio Covalente; Número de Camadas;

b) Carga Nuclear; Número Atômico; Grupo; Eletroafinidade;

c) Carga Eletrônica; Período; Subnível; Estado Físico;

d) Número de Elétrons; Raio Covalente; Família; Eletroafinidade;

e) Carga Nuclear; Efeito de Blindagem; Raio Atômico; Subnível;

Questão 5 – A Vitamina C é considerada fundamental para a saúde do indivíduo. Uma de suas funções mais importantes no corpo humano é evitar que o ferro seja oxidado do estado II para o estado III. O ferro é importante, pois a sua deficiência causa, entre outros problemas, a anemia. Assim, a ingestão de Vitamina C com alimentos que contenham ferro é importante para a manutenção da saúde de um indivíduo. Isso ocorre porque:

a) O ferro II é menos reativo do que o ferro III;

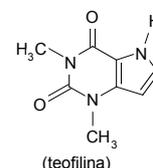
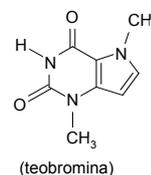
b) A Vitamina C é um agente redutor, com um potencial de oxidação maior do que o ferro.

c) O ferro III é um agente redutor, com um potencial de oxidação maior do que a Vitamina C.

d) Como o ferro III é mais reativo do que o II, a Vitamina C oxida o mesmo, impedindo qualquer reação.

e) A Vitamina C forma um complexo octaédrico com o ferro III, impedindo-o de reagir com qualquer substância, no corpo humano.

Questão 6 – Cafeína, teofilina e teobromina são alcaloides comuns em vários alimentos e bebidas, tais como o café, chocolate, chá, mate e guaraná. Assim, são dadas as seguintes estruturas:



Considerando essas estruturas, marque a alternativa CORRETA:

a) Teobromina e teofilina formam ligações de hidrogênio; portanto, são menos solúveis em água que a cafeína.

b) As funções orgânicas presentes nessas moléculas são amina (imina) e cetona.

c) Teobromina e teofilina são isômeros constitucionais funcionais.

d) Dessas estruturas, somente a cafeína possui um carbono assimétrico, podendo apresentar as configurações R e S.

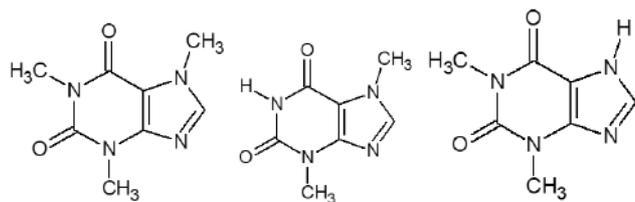
e) Cafeína, teobromina e teofilina são muito solúveis em água devido a presença de átomos eletronegativos na molécula

Questão 7 – Em fevereiro deste ano, o Brasil acordou com a notícia da tragédia no alojamento do Centro de Treinamento do Flamengo, conhecido como “Ninho do Urubu”. Um incêndio se alastrou rapidamente levando à morte dez adolescentes e deixando três feridos. Considerando que a causa primária tenha sido um curto circuito nos aparelhos de ar condicionado e que o revestimento interno dos contêineres usados nos dormitórios eram compostos por uma espuma de poliuretano, a combustão se desenvolveu em grande velocidade, espalhando fumaça tóxica, constituída principalmente de monóxido de carbono e cianeto de hidrogênio. As uretanas são estruturas muito parecidas com as amidas e os ésteres. A poliuretano é um polímero de rearranjo que resulta da reação entre o 1,4 diisocianatobenzeno com etilenoglicol, e apresenta a uretana como grupo que se repete na polimerização. Observe o esquema a seguir:



EXAME DA FASE III

B



Cafeína

Teobromina

Teofilina

Com base no exposto, assinale a alternativa CORRETA.

- a) Na estrutura do polímero encontramos uma função mista com amida e éter presentes.
- b) O átomo de carbono no monóxido de carbono sofre hibridização do tipo sp e uma ligação coordenada.
- c) A molécula do cianeto de hidrogênio é angular e tem orbitais híbridos sp^2 e um par não ligante.
- d) As semelhanças estruturais entre CO e CN^- levam-nas a ligar-se a hemoglobina causando asfixia
- e) A reação que forma o polímero é do tipo rearranjo por condensação com eliminação de HCN.

Questão 8 – Uma técnica clássica de quantificação é a titulação do excesso de ácido ou base em uma reação de neutralização. Para exemplificar, no laboratório um estudante de química reagiu 1,295 g de amostra de um carbonato metálico (MCO_3) com 500 mL de solução de HCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. E o ácido HCl excedente foi neutralizado por 32,80 mL de $NaOH$ $0,588 \text{ mol L}^{-1}$. Com base nos dados identifique o metal M?

Dados de Massas Molares (g mol^{-1}): C = 12 e O = 16.

- a) Ba (137,3 u);
- b) Zn (65,4 u);
- c) Cu (63,5 u);
- d) Mg (24,3 u);
- e) Ca (40,1 u).

Questão 9 – A figura abaixo mostra a célula galvânica para mensurar o potencial padrão de redução do zinco (E°), a 25°C . Em outra condição para a célula galvânica, o seu potencial (E) foi medido a 25°C , tendo-se obtido o valor de 0,54 V.

Considere que $[Zn^{2+}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e que $p(H_2) = 1,0 \text{ atm}$. Calcule a concentração molar aproximada de H^+ .



Dados: constante dos gases, $R = 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e constante de Faraday, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$.

- a) $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
- b) $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
- c) $2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
- d) $4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
- e) $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Questão 10 – A química nuclear é o estudo das reações que envolvem alterações dos núcleos atômicos. Começou com a descoberta da radioatividade natural por Antoine Becquerel seguido das investigações subsequentes de Pierre e Marie Curie, entre muitos outros. Mas, quanto as reações nucleares podem-se afirmar que:

- Os elementos (ou isótopos do mesmo elemento) são convertidos um no outro.
- Podem estar envolvidos os prótons, os nêutrons, os elétrons e outras partículas elementares.
- As reações são acompanhadas da absorção ou liberação de pequenas quantidades de energia.
- As velocidades das reações normalmente são afetadas pela temperatura, pela pressão ou pelos catalisadores.

As afirmações acima são, respectivamente.

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



PARTE II - QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

Questão 11 – Teste falha ao indicar que herbicida é cocaína, e homem fica 21 dias preso no Paraná. Um empresário no oeste do Paraná foi detido por policiais rodoviários federais depois que um teste preliminar indicou cocaína em pacotes supostamente contendo herbicida, encontrados no carro que ele dirigia. É um produto vendido sem restrição e que pode ser comprado por qualquer pessoa. Segundo o motorista, o produto foi comprado para matar ervas daninhas e mesmo assim os policiais rodoviários continuaram desconfiados e se convenceram de que era cocaína depois de fazerem o narcoteste. A justiça concedeu a liberdade após um laudo do Instituto de Criminalística do Paraná apontar que a substância não era droga ilícita. Em nota, a PRF informou que esta é a primeira vez no Paraná que se registra um “falso positivo” no narcoteste. O comunicado explica ainda que a identificação definitiva é feita por meio de perícia. (adaptado de <https://g1.globo.com/pr/oeste-sudoeste/noticia/teste-indica-que-herbicida-era-cocaína-e-homem-fica21-dias-presno-no-parana.ghm>. Acesso em 12/02/2019.)

Com base na notícia acima, responda o que se pede:

a) O que é narcoteste?

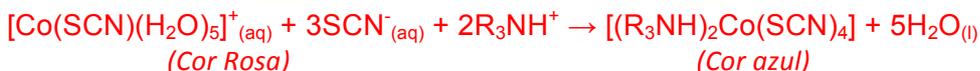
R: É um teste rápido, realizado pelos agentes nos locais das apreensões de cargas suspeitas, que ocorre por reação colorimétrica para detecção de droga “in natura”. Tem caráter preliminar e serve para complementar eventual indício de conduta criminosa.

b) Considerando o método de Scott, qual o nome científico do reagente químico utilizado para a realização do narcoteste?

R: O método de Scott é realizado utilizando-se uma solução de tiocianato de cobalto em meio ácido, que na presença da droga, produz um complexo de cobalto II, de coloração azul.

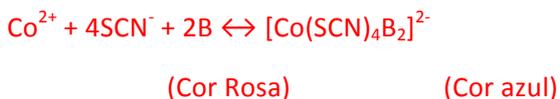
c) Considerando que a droga da notícia acima fosse cocaína ($C_{17}H_{21}NO_4$), equacione a reação química do ensaio do narcoteste.

R:



R₃ = cocaína.

ou



B = cocaína

d) Considerando que o herbicida da notícia acima fosse o ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)nicotínico - nome comercial Imazapir ($C_{13}H_{15}N_3O_3$), equacione a reação química que ocorreu no ensaio do narcoteste.



R:



(Cor Rosa)

(Cor azul)

B = Imazapir.

e) Com base nos conhecimentos químicos, quais os fatores que induziram os policiais ao “falso positivo” no narcoteste?

R: A identificação química de uma droga é uma tarefa imprescindível na investigação criminal. É realizada inicialmente pelo exame preliminar e, posteriormente, confirmada pelo exame definitivo. A cocaína apresenta em sua estrutura um sítio hidrofílico representado pela amina terciária do anel tropânico e um sítio hidrofóbico que é a estrutura aromática presente como éster do ácido benzoico. Entretanto, este mesmo grupamento amina também pode estar presente em outros produtos como herbicidas e fertilizantes. Como o método de Scott, utilizado no narcoteste, fundamenta-se na reação de uma solução de tiocianato de cobalto em meio ácido com o grupo amina, produzindo um complexo de coloração azul, esta mesma coloração também pode ocorrer quando do exame preliminar de alguns herbicidas e fertilizantes. Portanto, é imprescindível que sejam realizadas as análises definitivas em laboratório, para a confirmação da composição química da possível droga ilícita.

Questão 12 – Em um recipiente de 1,0 L foram colocados 4,0 mol de H_2 e 4,0 mol de Cl_2 , ambos gasosos. Em seguida, o recipiente foi aquecido a uma temperatura T , e logo se estabeleceu o equilíbrio químico $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(\text{g})$, com uma constante de equilíbrio de 0,25. A partir destas informações, responda o que se pede:

a) Determine as concentrações de todas as espécies químicas no equilíbrio;

:

- Equação química balanceada: $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{HCl}_{(\text{g})}$

- Base de cálculo: 4 mol para cada gás nos reagentes (H_2 e Cl_2).

- Utilizando a tabela de equilíbrio químico:

	$\text{H}_{2(\text{g})}$ (mol)	$\text{Cl}_{2(\text{g})}$ (mol)	\rightleftharpoons	$2 \text{HCl}_{(\text{g})}$ (mol)
Início	4	4		0
Reage	α	α		2α
Equilíbrio	$(4 - \alpha)$	$(4 - \alpha)$		2α

- Determinação das expressões das concentrações molares (mol.L^{-1}):

$$[\text{H}_2] = \frac{4 - \alpha}{V}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{4 - \alpha}{V}$$

$$[\text{HCl}] = \frac{2\alpha}{V}$$

- Cálculo do grau de dissociação (α):

**EXAME DA FASE III**

$$K_c = \frac{[HCl]^2}{[H_2] \cdot [Cl_2]} = 0,25.$$

$$\frac{\left[\frac{2\alpha}{V}\right]^2}{\left[\frac{4-\alpha}{V}\right]^2} = 0,25$$

- Tirando a raiz quadrada da equação acima, tem-se:

$$\sqrt{\frac{\left[\frac{2\alpha}{V}\right]^2}{\left[\frac{4-\alpha}{V}\right]^2}} = \sqrt{0,25}$$

$$\frac{2\alpha}{4-\alpha} = 0,5$$

$$\alpha = 0,80 \text{ (80\%).}$$

- Cálculo das expressões das concentrações molares (mol.L^{-1}):

$$[H_2] = \frac{(4-0,8)}{1} = 3,20 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Cl_2] = \frac{(4-0,8)}{1} = 3,20 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HCl] = \frac{2 \times (0,8)}{1} = 1,60 \text{ mol.L}^{-1}$$

a) Calcule o valor de K_c da equação inversa.

:
- Cálculo da constante de equilíbrio inversa (K_c'):

Para a reação direta: $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2 HCl_{(g)}$

$$K_c = \frac{[HCl]^2}{[H_2] \times [Cl_2]} = 0,25$$

Para a reação inversa: $2 HCl_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Cl_{2(g)}$

$$K_c' = \frac{[H_2] \times [Cl_2]}{[HCl]^2} = \frac{1}{0,25} = 4.$$

b) Calcule o valor de K_p da equação direta.

Primeira maneira de resolução:

- Cálculo do número de mol total:

$$n_T = n_{H_2} + n_{Cl_2} + n_{HCl}$$



EXAME DA FASE III

$$n_T = (4 - \alpha) + (4 - \alpha) + 2\alpha$$

$$n_T = 8 \text{ mol.}$$

- Cálculo das pressões parciais:

$$\text{Pressão Parcial do } P_{H_2}: P_{H_2} = X_{H_2} \times p_T$$

$$P_{H_2} = \frac{(4 - \alpha)}{8} \cdot p_T = \frac{(4 - 0,8)}{8} \cdot p_T = \frac{3,2}{8} \cdot p_T = 0,4 \cdot p_T$$

$$\text{Pressão Parcial do } P_{Cl_2}: P_{Cl_2} = X_{Cl_2} \times p_T$$

$$P_{Cl_2} = \frac{(4 - \alpha)}{8} \cdot p_T = \frac{(4 - 0,8)}{8} \cdot p_T = \frac{3,2}{8} \cdot p_T = 0,4 \cdot p_T$$

$$\text{Pressão Parcial do } P_{HCl}: P_{HCl} = X_{HCl} \times p_T$$

$$P_{HCl} = \frac{(2\alpha)}{8} \cdot p_T = \frac{(2 \times 0,8)}{8} \cdot p_T = \frac{1,6}{8} \cdot p_T = 0,2 \cdot p_T$$

- Cálculo da constante de equilíbrio em função das pressões parciais:

$$K_p = \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2} \times P_{Cl_2}} = \frac{(0,2 \cdot p_T)^2}{(0,4 \cdot p_T) \cdot (0,4 \cdot p_T)} = 0,25.$$

Segunda maneira de resolução:

- Sabendo que a relação entre K_p e K_c é dado pela seguinte equação química, tem-se:

$$K_p = K_c \times (R \cdot T)^{\Delta n}$$

- Cálculo da variação do número de mol:

$$\Delta n = n_{\text{produtos}} - n_{\text{reagentes}} = 2 - (1 + 1) = 0.$$

$$\frac{K_p}{K_c} = (R \cdot T)^0 = 1. \text{ Ou seja, } K_p = K_c.$$

Como no enunciado do problema $K_c = 0,25$, logo, $K_p = 0,25$.

c) Mantendo a temperatura constante, descreva o que se observa no valor de K_1 , com o aumento da concentração de $Cl_2(g)$.

Como a temperatura é constante, a constante de equilíbrio químico (K_c) não muda, permanecendo constante.

d) Após o equilíbrio ser alcançado, foram inseridos 0,75 mol de gás hidrogênio no sistema. De acordo com o Princípio de Le Chatelier, o que deve ocorrer com o sistema?

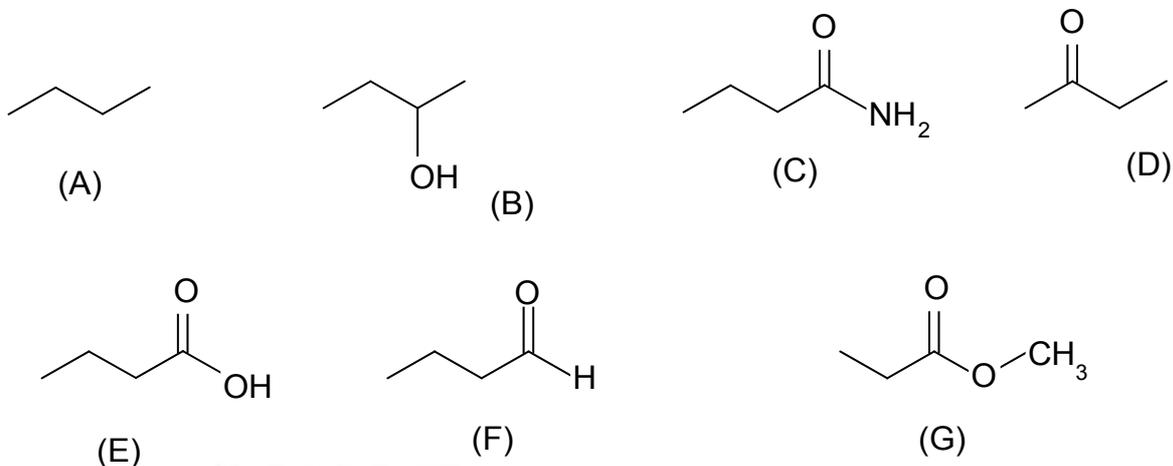
RESPOSTA:

De acordo com esse princípio, qualquer perturbação no sistema promoverá uma reorganização do mesmo, para alcançar um novo equilíbrio. Como foi adicionada uma quantidade de



reagente, o sistema reagirá para diminuir essa nova concentração, fazendo a reação deslocar-se em direção dos produtos, ou seja, aumentando a concentração do produto formado.

Questão 13 – São dadas as seguintes estruturas de substâncias orgânicas:



Assim, responda o que se pede:

a) Escreva o nome sistemático e função orgânica dessas substâncias.

R:

A = butano / hidrocarboneto

B = butan-2-ol / álcool

C = butanamida / amida

D = butanona / cetona

E = ácido butanoico / ácido carboxílico

F = butanal / aldeído

G = propanoato de metila / éster

b) Ordene-as em ordem decrescente de temperaturas de fusão e de ebulição.

R: C > E > B > G > D > F > A

c) Dessas substâncias, cite uma que tem estado de agregação sólido, líquido e gasoso, à temperatura ambiente.

c.1 – sólido: C

c.2 – gasoso: A

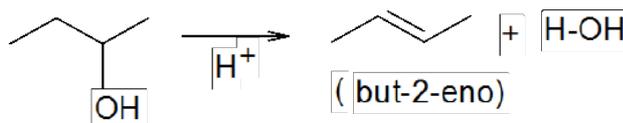
c.3 – líquido: B ou D ou E ou F ou G

Considera-se, também, a resposta do aluno, que tentou sugerir uma substância que estivesse nos 3 estados de agregação ao mesmo tempo.

d) A desidratação intramolecular da substância B pode produzir dois isômeros. Escreva a equação química balanceada que representa a reação que gera o produto majoritário.



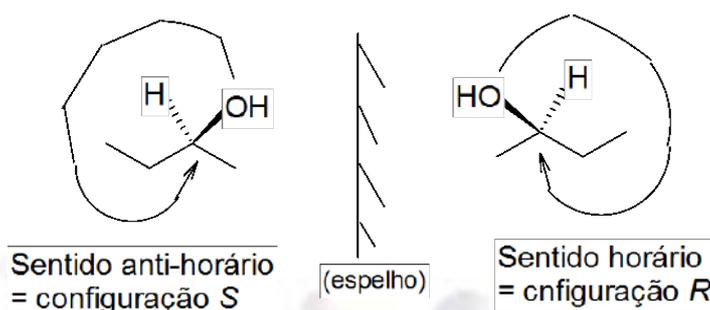
EXAME DA FASE III



O produto majoritário é o but-2-eno porque segue a Regra de Saeytzeff: na eliminação de água, halogenidreto é retirado o H do carbono vizinho menos hidrogenado.

e) A substância B apresenta um carbono assimétrico ou centro de quiralidade. Faça as estruturas do par de enantiômeros e especifique as configurações R e S..

RESPOSTA:



Questão 14 – A trinitroglicerina, $C_3H_5N_3O_9$ (geralmente referida simplesmente como nitroglicerina), tem sido amplamente utilizada como explosivo e Alfred Nobel a utilizou para fazer dinamite em 1866. Surpreendentemente, também é usada como medicamento, para aliviar a angina (dores no peito resultantes de artérias parcialmente bloqueadas no coração) dilatando os vasos sanguíneos. A 1 atm de pressão, a entalpia de decomposição da trinitroglicerina para formar gás nitrogênio, gás dióxido de carbono, água líquida e oxigênio gasoso é $-1541,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

a) Escreva uma equação química balanceada para a decomposição da trinitroglicerina.

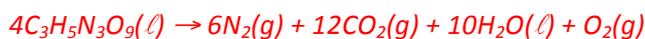
A forma geral da equação que devemos equilibrar é



Nós nos equilibramos da maneira usual. Para obter um número par de átomos de nitrogênio na esquerda, nós multiplicamos a fórmula para $C_3H_5N_3O_9$ por 2, o que nos dá 3 mol de N_2 , 6 mol de CO_2 e 5 mol de H_2O . Tudo está equilibrado, exceto pelo oxigênio. Nós temos um número ímpar de oxigênio átomos à direita. Podemos equilibrar o oxigênio adicionando $\frac{1}{2}$ mol de O_2 à direita:



Nós multiplicamos por 2 para converter todos os coeficientes em números inteiros:



(À temperatura da explosão, a água é um gás. A rápida expansão dos produtos gasosos cria a força de uma explosão.)

b) Calcule o calor padrão de formação da trinitroglicerina. Use os dados da tabela abaixo.



EXAME DA FASE III

Substância	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CO}_2(\text{g})$	- 393,5
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	- 258,8
$\text{N}_2(\text{g})$	0
$\text{O}_2(\text{g})$	0

O calor de formação é a variação de entalpia na equação química balanceada:



Podemos obter o valor usando a equação para o calor da decomposição de trinitroglicerina:



A variação de entalpia nesta reação é $4 \times (-1541,4 \text{ kJ mol}^{-1}) = -6561,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, pois existe 4 mols de $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(\ell)$ na equação balanceada. Essa variação de entalpia é dada pela soma dos calores de formação dos produtos menos os calores de formação do reagente, cada um multiplicado pelo seu coeficiente na equação balanceada, logo:

$$-6165,6 \text{ kJ mol}^{-1} = \{6\Delta_f H^\circ[\text{N}_2(\text{g})] + 12\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 10\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\ell)] + \Delta_f H^\circ[\text{O}_2(\text{g})]\} - 4\Delta_f H^\circ[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(\ell)]$$

Os valores para $\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ são zero, por definição. Usando os valores para $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ e $\text{CO}_2(\text{g})$ da tabela acima pode-se estimar a variação de entalpia de formação da nitroglicerina:

$$-6165,6 \text{ kJ} = 12 \times (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 10 \times (-258,8 \text{ kJ mol}^{-1}) - 4\Delta_f H^\circ[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(\ell)]$$

$$\Delta_f H^\circ[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(\ell)] = -286,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c) Uma dose padrão de trinitroglicerina para alívio da angina é de 0,60 mg. Se a amostra for eventualmente oxidada no corpo (não explosivamente!) a gás nitrogênio, gás dióxido de carbono e água líquida, que número de calorias é liberada?

Dados: Massa Molar (g mol^{-1}): C = 12; H = 1; N = 14 e O = 16. 1 cal = 4,184 J.

: Sabemos que na oxidação 1 mol de $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(\ell)$ produz 1541,4 kJ. Precisamos calcular o número de moles de $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(\ell)$ em 0,60 mg:

$$\Delta H = (0,60 \times 10^{-3} \text{ g } \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9) \times \left(\frac{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9}{227 \text{ g } \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} \right) \times \left(\frac{1541,4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} \right)$$

$$\Delta H = 4,1 \times 10^{-3} \text{ kJ} = 4,1 \text{ kJ}$$

d) Uma forma comum de trinitroglicerina funde-se aproximadamente a 3 °C. A partir dessas



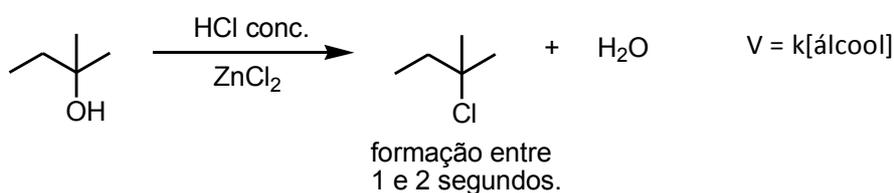
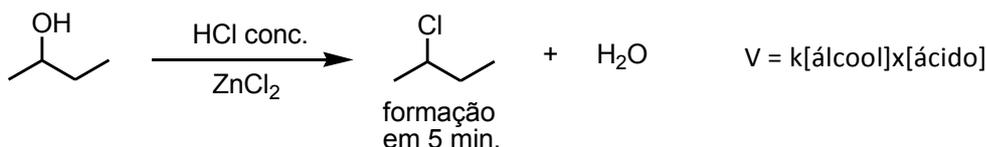
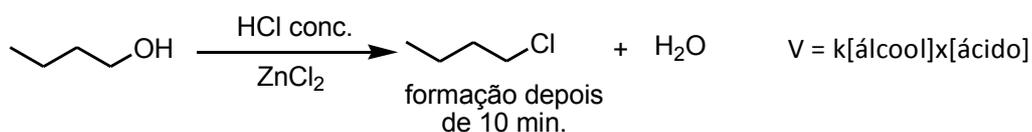
informações e da fórmula da substância, você esperaria que ela fosse um composto molecular ou iônico? Justifique sua resposta.

Como a trinitroglicerina se funde abaixo da temperatura ambiente, espera-se que seja um composto molecular. Com poucas exceções, as substâncias iônicas são geralmente materiais duros e cristalinos que se fundem a altas temperaturas. (Seções 2.6 e 2.7) Além disso, a fórmula molecular sugere provavelmente que seja uma substância molecular. Todos os elementos que compõe a trinitroglicerina são não-metals.

e) Descreva as várias conversões de formas de energia quando a trinitroglicerina é usada como um explosivo para quebrar os rochedos na construção de rodovias.

A energia armazenada na trinitroglicerina é a energia potencial química. Quando a substância reage explosivamente, ela forma substâncias como dióxido de carbono, água e gás nitrogênio, que são de energia potencial menor. No curso da transformação química, a energia é liberada na forma de calor; os produtos de reação gasosa são muito quentes. Essa energia térmica muito alta é transferida para o ambiente; os gases se expandem contra o ambiente, que podem ser materiais sólidos. O trabalho é feito movendo os materiais sólidos e transmitindo energia cinética para eles. Por exemplo, um pedaço de rocha pode ser impulsionado para cima. Foi-lhe dada energia cinética por transferência de energia dos gases quentes e em expansão. À medida que a rocha se eleva, sua energia cinética é transformada em energia potencial. Eventualmente, novamente adquire energia cinética quando cai na Terra. Quando atinge a Terra, sua energia cinética é convertida em grande parte em energia térmica, embora também possa ser feito algum trabalho pode ser feito nas vizinhanças também.

Questão 15 – Entre as mais variadas reações que são estudadas em síntese orgânica encontram-se as substituições nucleofílicas. De acordo com a cinética da reação elas podem ser classificadas em dois tipos mais comuns, S_N1 e S_N2 . Nessas reações um nucleófilo ataca um eletrófilo, e na estrutura de um dos reagentes um grupo abandonador está ligado a um carbono eletrofílico. Um bom exemplo para se entender este tipo de reação, é o observado na reação entre álcoois com HCl, conhecida com Teste de Lucas. O produto é de fácil observação porque os álcoois com poucos carbonos são solúveis nessa mistura e os haletos não são, então a mistura fica turva quando o produto se forma. Observe as reações abaixo:





EXAME DA FASE III

Com base no exposto, responda os itens a seguir:

- a) a) Explique a diferença entre nucleófilo e eletrófilo e qual a relação com a teoria de ácidos e bases de Lewis.

Eletrófilo é uma espécie química que apresenta orbital disponível para receber par de elétrons, agindo como ácido de Lewis. Nucleófilo é uma espécie química que apresenta par de elétrons disponível para doar realizando uma ligação covalente coordenada, agindo como base de Lewis.

- b) Com base na lei de velocidade das reações, explique o que significa os números “1” e “2” na representação SN_1 e SN_2 .

Os números 1 e 2 que aparecem nas representações SN_1 e SN_2 , respectivamente, correspondem às ordens de reação conforme as leis de velocidade de Guldberg Waage.

- c) Identifique o nucleófilo e o grupo abandonador nas reações representadas.

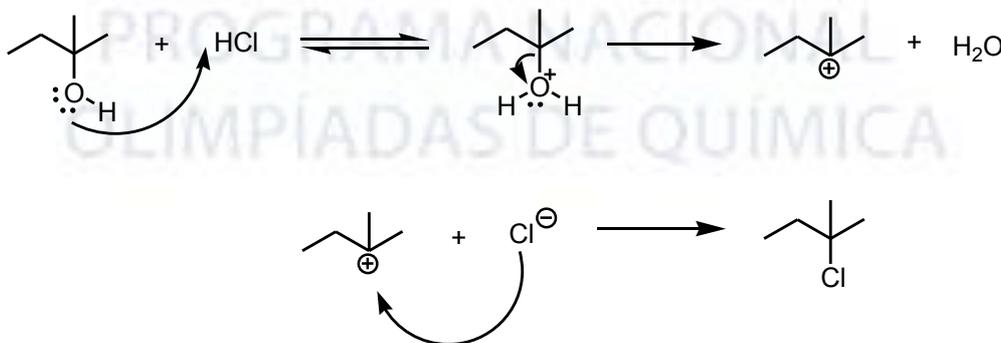
Nucleófilo é o ânion cloreto, Cl^- , e o grupo abandonador é a hidroxila protonada por H^+ (ver mecanismo na letra e).

- d) Baseado na estabilidade do carbocátion, explique por que o álcool terciário se forma mais rápido.

A energia de ativação para formar o carbocátion terciário é menor quando comparada com a formação de carbocátions secundário e primário, devido ao impedimento estérico, ou seja, os grupos metil estão protegendo o carbocátion formado.

- e) A reação do 2-metilbutan-2-ol é SN_1 e as reações do butan-1-ol e butan-2-ol são SN_2 . Proponha um mecanismo para a reação SN_1 .

R: Uma proposta de mecanismo é:



Questão 16 (COUCEIRO) – Em 2006, um ex-agente da KGB foi assassinado em Londres. As investigações demonstraram que a causa da morte foi o envenenamento com o isótopo radioativo $^{210}_{84}Po$, colocado na sua comida/bebida. (Figura abaixo é recorte da tabela periódica em destaque os elementos polônio e adjacentes)

ouro 79 Au 197,0	mercúrio 80 Hg 200,6	tálio 81 Tl 204,4	chumbo 82 Pb 207,2	bismuto 83 Bi 209,0	polônio 84 Po (209)	astato 85 At (210)	radônio 86 Rn (222)
----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------

- (i) O $^{210}_{84}Po$ é preparado pelo bombardeamento de $^{209}_{83}Bi$ com nêutrons. Escreva uma equação para a reação.

R A equação de bombardeamento é dada por



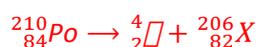


- a) Quem descobriu o elemento polônio? E qual a contribuição desse elemento no experimento de Rutherford?

O polônio foi descoberto por Marie Curie e Pierre Curie, em 1898. O polônio por ser um emissor natural de partícula alfa foi usado no bombardeamento de lâmina de ouro no experimento de Rutherford, que estabeleceu o modelo de atômico de sistema planetário.

- b) O tempo de meia-vida do ${}_{84}^{210}\text{Po}$ é de 138 d e ele decai com a emissão de uma partícula α . Escreva uma equação para o processo de decaimento. Considere que uma amostra de ${}_{84}^{210}\text{Po}$ de altíssima pureza foi preparada, guardada e isolada por 276 dias. Após esse período, quais elementos químicos estarão presentes na amostra e em que proporção, em número de átomos?

A reação do processo de decaimento é dada por



onde X = Pb (tabela periódica), logo:



Os elementos químicos presentes são polônio e chumbo, e seus números de átomos são estimados a seguir:

- ✓ número de átomos de polônio, $N_{{}_{84}^{210}\text{Po}}$:

$$N_{{}_{84}^{210}\text{Po}} \xrightarrow{138 \text{ dias}} \frac{N_{{}_{84}^{210}\text{Po}}}{2} \xrightarrow{138 \text{ dias}} \frac{N_{{}_{84}^{210}\text{Po}}}{4}$$
$$N_{{}_{84}^{210}\text{Po}}(\text{após 276 dias}) = \frac{N_{{}_{84}^{210}\text{Po}} \text{ inicial}}{4}$$

- ✓ número de átomos de chumbo, $N_{{}_{82}^{206}\text{Pb}}$:

$$N_{{}_{82}^{206}\text{Pb}} \xrightarrow{138 \text{ dias}} \frac{N_{{}_{84}^{210}\text{Po}}}{2} \xrightarrow{138 \text{ dias}} \frac{3N_{{}_{84}^{210}\text{Po}}}{4}$$
$$N_{{}_{82}^{206}\text{Pb}}(\text{após 276 dias}) = \frac{3N_{{}_{84}^{210}\text{Po}} \text{ inicial}}{4}$$

- c) Calcule a energia de uma partícula α emitida. Pressuponha que o núcleo pai e o núcleo filho têm energia cinética igual a zero.

Dados de massas atômicas (u): ${}^{210}\text{Po} = 209,98285$; ${}^{206}\text{Po} = 205,97444$; ${}^4\alpha = 4,00150$; unidade

atômica, $1 \text{ u} = 1,66 \times 10^{-24} \text{ kg}$; constante da velocidade da luz, $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$.

A massa de desintegração no processo de emissão de uma partícula α é

$$m = m({}_{84}^{210}\text{Po}) - [m({}_2^4\text{He}) + m({}_{82}^{206}\text{Pb})]$$

$$m = [209,98285 - (4,00150 + 205,97444)] \text{ u} = 6,91 \times 10^{-3} \text{ u}$$

$$m = 6,91 \times 10^{-3} \text{ u} \times \frac{1,66 \times 10^{-24} \text{ kg}}{1 \text{ u}} = 1,147 \times 10^{-26} \text{ kg}$$



Assim, a energia de emissão da partícula α é:

$$E = (1,147 \times 10^{-26} \text{ kg}) \times (3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 = 1,03 \times 10^{-9} \text{ J}$$

d) A ingestão de $1 \mu\text{g}$ de ^{210}Po pode ser fatal. Qual é a energia total liberada por esta quantidade ^{210}Po .

$$m({}_2^4\text{He}) = 1 \times 10^{-6} \text{ g} \times \frac{4,00150 \text{ u}}{209,98285 \text{ u}} = 1,90563 \times 10^{-8} \text{ g}$$

$$m({}_2^4\text{He}) = 1 \times 10^{-6} \text{ g} \times \frac{205,9744 \text{ u}}{209,98285 \text{ u}} = 9,80911 \times 10^{-7} \text{ g}$$

A massa convertida é

$$m = [1 \times 10^{-6} - (1,90563 \times 10^{-8} + 9,80911 \times 10^{-7})] \text{ g} = 3,27 \times 10^{-11} \text{ g} = 3,27 \times 10^{-14} \text{ kg}$$

Assim, a energia de emissão da partícula α é:

$$E = (3,27 \times 10^{-14} \text{ kg}) \times (3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 = 2,943 \times 10^3 \text{ J}$$

PROGRAMA NACIONAL
OLIMPIADAS DE QUÍMICA