**EXAME TEÓRICO**



SETEMBRO DE 2015

**Instruções gerais para o exame teórico (TOTAL DE PONTOS = 90 que são equivalentes a 60% da nota final)**

1. Este exame contém um total de 45 páginas, incluindo um conjunto de equações universais e constantes que podem ser úteis.
2. Escreva seu nome e o código que tenha sido atribuída a você na capa do exame e em todas as folhas.
3. Você tem 5 horas para completar todo o exame e registrar suas respostas nos locais apropriados. Você deve parar o trabalho imediatamente após o recebimento do sinal de parada.
4. Você deve escrever todos os seus resultados nas caixas apropriadas em cada página. Nada escrito em outros lugares será considerado para a pontuação, mas você pode usar o verso das folhas como papel de rascunho.
5. Faça os cálculos relevantes nos espaços apropriados quando necessário. Você receberá a mais alta pontuação apenas se o processo para obter o resultado final estiver explícito.
6. Use somente a caneta, a tabela periódica e a sua calculadora.
7. Observe que para os dados numéricos, o ponto separa milhares e a vírgula separa a parte inteira da parte dos decimais.
8. Para ir ao banheiro, peça permissão ao supervisor.
9. Após a conclusão do exame e, quando solicitado, você entregará o exame e seguirá as instruções dadas pelo supervisor. Não deixe o gabinete sem ser previamente autorizado.

**Constantes Físicas e Equações**

|  |  |
| --- | --- |
| Constante de Avogadro | *N* = 6,0221 x 1023 mol−1 |
| Constante de Boltzmann | *k*B = 1,3807 x 10−23 J·K−1 |
| Constante dos gases | *R* = 8,3145 J·K−1·mol−1 = 0,08205 atm·L·K−1·mol−1 |
| Constante de Faraday | *F* = 96485,3 C·mol−1 |
| Velocidade da luz | *c* = 2,9979 x 108 m·s−1 |
| Constante de Planck | *h* = 6,6261 x 10−34 J·s |
| Carga do elétron | *e* = 1,602 x 10−19 C |
| Permissividade do vácuo | *ε*0 = 8,8541 x 10−19 C2·J−1·m−1 |
| Massa do elétron | *m*e = 9,10938215 x 10−31 kg |
| Pressão padrão | *P* = 1 bar = 105 Pa |
| Pressão atmosférica | *P*atm = 1,01325 x 105 Pa = 760 mm·Hg = 760 Torr |
| Zero da escala Celsius | 273,15 K |
| nanômetro (nm) | 1 nm = 10−9 m |
| picômetro (pm) | 1 pm = 10−12 m |
| Ångström (Å) | 1 Å = 10−10 m |
| π | 3,1416 |
| *ß*4 | = [Zn(OH)42–] / ([Zn2+] · [OH–]4) |

Para técnica ESR: $Idade=\frac{Dose de radiação ionizante absorvida}{\sum\_{}^{}Velocidade de absorção de radiação}$

Cinética de primeira ordem: *m*final = *m*inicial · e−*kt* e $k= \frac{ln2}{t\_{1/2}}$ ,

onde *m* = massa, *k* = constante de velocidade, *t* = tempo decorrido e $ $*t*1/2 = tempo de meia-vida

Entalpia de fusão: *H*fusão = *m*.*L*fusão, onde *m* = massa e *L*fusão = calor latente de fusão.

**O B-R-Ó-BRÓ**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Questão** | 1.1.1 | 1.1.2 | 1.2.1 | 1.2.2 | Total |
| **Pontos (máximo)** | 3,0 | 2,0 | 3,0 | 2,0 | 10 |
| Pontos (correção) |  |  |  |  |  |

01- Quase todos os moradores da cidade de Teresina conhecem a expressão “B-R-Ó-BRÓ” que corresponde a um período do ano caracterizado por dias com altas temperaturas (às vezes, por volta de 40 °C) e baixa umidade relativa do ar. A expressão se origina da terminação dos nomes dos meses (em português) correspondentes ao período, ou seja, Setembro, Outubro, Novembro e Dezembro. Portanto, estamos em pleno “B-R-Ó-BRÓ” e como é dito popularmente na cidade, nesta época “um aparelho de ar condicionado não é um luxo e sim, uma necessidade”.

Um aparelho de ar condicionado é uma máquina que “destrói” trabalho num ciclo, resultando na retirada de calor de uma fonte fria (o ambiente em que se deseja resfriar) para uma fonte quente (o meio externo). Apesar dos diferentes arranjos e modos com que diferentes aparelhos de ar condicionados são construídos, se focarmos **no que eles fazem** e não em **como eles fazem** podemos entender estes dispositivos como refrigeradores de Carnot e assim aplicando a primeira e a segunda lei da Termodinâmica estabelecer um limite aos seus desempenhos.

Para um refrigerador de Carnot, o coeficiente de desempenho, **, é calculado através da razão entre benefício e o custo, ou seja, o benefício é o calor retirado da fonte fria, *Q*c, e o custo é o trabalho destruído, *W*. Este trabalho, num ar condicionado, é a energia elétrica gasta no seu funcionamento. Se o calor cedido para a fonte quente é *Q*h, então a primeira lei da Termodinâmica diz que: *Q*h = *Q*c + *W*. Ainda, impondo o segundo princípio da Termodinâmica temos que: 1) se o ciclo operar reversivelmente, a variação de entropia será zero, ou seja, *S*h = *S*c ou *Q*h/*T*h = *Q*c/*T*c, onde *T*h e *T*c são as temperaturas das fontes quente e fria, respectivamente; 2) Se o ciclo opera irreversivelmente (transformação real) há aumento de entropia e assim *Q*h/*T*h > *Q*c/*T*c. Diante disso podemos escrever que:

$$η=\frac{Q\_{c}}{W}=\frac{Q\_{c}}{Q\_{h}-Q\_{c}}=\frac{1}{{Q\_{h}}/{Q\_{c}}-1}$$

Mas como:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| $$\frac{Q\_{h}}{T\_{h}}\geq \frac{Q\_{c}}{T\_{c}}$$ | ou | $$\frac{Q\_{h}}{Q\_{c}}\geq \frac{T\_{h}}{T\_{c}}$$ |

Finalmente:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| $$η\leq \frac{1}{{T\_{h}}/{T\_{c}}-1}$$ | ou | $$η\leq \frac{T\_{c}}{T\_{h}-T\_{c}}$$ |

A desigualdade da equação acima mostra que o máximo desempenho possível é obtido operando reversivelmente. Na prática, para aparelhos de ar condicionado e freezers (ou geladeiras) a operação reversível é impossível, uma vez que tomaria um tempo infinito (a operação reversível tem modificações infinitesimais).

* 1. Considere um aparelho de ar condicionado de 30000 Btu/h, operando numa sala em Teresina, com razão de eficiência energética (EER, do inglês, *Energy Efficiency Ratio*) de 8,5 Btu h-1 Watt-1. A EER é definida como o número de Btu/h extraída do ambiente dividida pelo consumo de energia em Watt. (1 Watt = 1 J/s e 1 Btu = 1,055 kJ).

1.1.1. Calcule o coeficiente de desempenho do ar condicionado

|  |
| --- |
| Coeficiente de desempenho: |

1.1.2. Se a temperatura externa é 40 °C e a temperatura interna 20 °C, qual a porcentagem do valor máximo teórico será o coeficiente de desempenho?

|  |
| --- |
| Porcentagem: |

1.2. Em Teresina, tão importante quanto os aparelhos de ar condicionados são as geladeiras. Necessitamos de muita água gelada por aqui.

1.2.1. Suponha que um motor elétrico forneça o trabalho para operar um refrigerador de Carnot. O interior do refrigerador se encontra a 0 °C e água líquida também a 0° C é convertida em gelo a 0 °C. Sabendo que *H*fusão = 334 J/g para o gelo, se a temperatura do lado de fora do refrigerador for 40 °C, qual a massa de gelo que pode ser produzida em 10 minutos por um motor de ¼ HP (186,5 Watt) operando continuamente? Admita que o refrigerador é perfeitamente isolado e que a eficiência envolvida tem o seu máximo valor possível.

|  |
| --- |
| Massa de gelo: |

1.2.2. Em um refrigerador com uma potência de ¼ HP (186,5 Watt), se a temperatura no lado interno for mantida em -20 °C contra uma temperatura exterior máxima de 45 °C, qual é a quantidade de calor máxima que se pode extrair (em Watt) se o motor opera continuamente? Assuma que o coeficiente de desempenho é 75 % do valor para a operação reversível.

|  |
| --- |
| Calor extraído: |

**A cajuína cristalina em Teresina**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Questão** | 2.1.1 | 2.2.1 | 2.3.1 | 2.3.2 | Total | TotalPadronizado |
| **Pontos (máximo)** | 10 | 60 | 10 | 10 | 90 | 15 |
| Pontos (correção) |  |  |  |  |  |  |

02- “A cajuína cristalina em Teresina”. Esta frase está presente numa música de autoria do artista baiano, Caetano Veloso, e segundo ele próprio a música foi composta após um encontro, em Teresina, com o pai de um amigo falecido (Pai do artista piauiense Torquato Neto). Na ocasião, os dois, enlutados, conversavam e tomavam cajuína.

Os atrativos da bebida são (é claro) o seu sabor peculiar, em geral, doce com um sabor residual levemente azedo, e a sua aparência ou coloração, que varia de amarelo a âmbar. Em geral, a cajuína é obtida artesanalmente, pelas seguintes etapas: 1) O suco de caju, obtido da prensagem do pedúnculo, é inicialmente filtrado para remoção de resíduos grosseiros; 2) A seguir ocorre a precipitação dos **taninos** mediante a formação de complexos com gelatina (colágeno); 3) Uma nova filtração retira os complexos formados e fornece um líquido quase incolor; 4) Os frascos nos quais este último líquido é colocado são submetidos a aquecimento em banho-maria, numa temperatura de cerca de 90 °C. Nesta última etapa, a cajuína adquire sua coloração típica, graças à caramelização do açúcar naturalmente contido no suco de caju, a **frutose**.

2.1. Taninos são compostos polifenólicos com sabor amargo e adstringente que podem precipitar proteínas e outros compostos orgânicos, como alcalóides. Os taninos hidrolisáveis são derivados do ácido gálico (ácido 3,4,5-triidróxibenzóico), onde unidades deste ácido se encontram esterificadas com polialcoois. O ácido tânico é um exemplo desta classe e tem como uma de suas possíveis estruturas, a que é mostrada a seguir.



**Ácido Tânico (C76H52O46)**

«Tannicacid» de en:User\_talk:Ronhjones - Trabajopropio. Disponible bajo la licencia Dominio público vía Wikimedia Commons - https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tannic\_acid.svg#/media/File:Tannic\_acid.svg

2.1.1. Qual o número de carbonos assimétricos no ácido tânico mostrado abaixo e qual seu índice de deficiência de hidrogênio?

|  |
| --- |
| **Número de carbonos assimétricos:** |

|  |
| --- |
| **IDH:** |

2.2. A partir do ácido gálico, a mescalina (C11H17NO3), um alucinógeno com importância farmacológica, pode ser sintetizada. Em 1951, Tsao propôs a síntese da mescalina (*J. Am. Chem. Soc.* 5495 – 5496) a partir do ácido gálico correspondendo ao esquema que é parcialmente mostrado abaixo:



2.2.1. Desenhe as estruturas dos compostos **A**, **B**, **C**, **D**, **E** e **F** (mescalina). (60 pontos, 10 pontos por estrutura).





2.3. Na caramelização do açúcar (para dar a coloração à cajuína) ocorrem diversas reações complexas, sendo ao final a produção das chamadas melanoidinas que são polímeros coloridos (amarelos) cujo monômero é o hidroximetilfurfural (HMF). O HMF é uma molécula resultante da transformação da frutose e da glicose. No caso da cajuína, supostamente, há a presença apenas da frutose. A estrutura da D-frutose (uma ceto-hexose) é mostrada abaixo, em notação de Fischer, ao lado da estrutura do HMF. É mostrada também uma estrutura em projeção de Haworth da -D-frutopiranose, que decorre da ciclização da frutose em um anel de seis membros.

|  |  |
| --- | --- |
| 126px-D-Fructose**D-frutose** | Hydroxymethylfurfural**Hidroximetilfurfural (HMF)** |
| **-D-frutopiranose** |

2.3.1. Desenhe a estrutura da alfa-D-frutofuranose, na notação de Haworth e dê a configuração (R ou S) para o carbono anomérico.

ESTRUTURA:



CONFIGURAÇÃO:



2.3.2. **Marque, com um X, a única opção que completa corretamente os espaços em branco do texto abaixo:**

Na sequência, a partir da **-D-frutofuranose** seguem-se \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ desidratações, \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ o anel de cinco membros, até a obtenção do HMF, que é um composto \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_, tendo os intermediários de sua formação compostos com fórmulas moleculares \_\_\_\_\_\_\_\_ e \_\_\_\_\_\_\_\_.

( ) Três – quebrando-se – alifático – C6H10O5 – C5H6O3

( ) Duas – mantendo-se – aromático – C6H10O5 – C6H8O4

( ) Duas – quebrando-se – alifático – C5H8O4 – C5H6O3

( ) Três – mantendo-se – aromático – C6H10O5 – C6H8O4

( ) Duas – quebrando-se – alifático – C5H8O4 – C5H6O3

( ) Três – mantendo-se – aromático – C5H8O4– C6H8O4

**PRODUTOS NATURAIS DO PIAUÍ**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Questão** | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | Total |
| **Pontos (máximo)** | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 3,0 | 15 |
| Pontos (correção) |  |  |  |  |  |

03- *Cenostigma macrophyllum* Tul. var. acuminata Teles Freire é uma árvore conhecida popularmente por caneleiro, sendo bastante comum no Piauí. Sua beleza, decorrente de flores amarelas, faz com que esta seja empregada como planta ornamental, sobretudo na região da grande Teresina – PI, onde foi escolhida, através de decreto municipal, como a árvore símbolo da cidade (Silva, H. R., *et al*., ***Quím. Nova***, 30, 8, 2007). Estudos com extrato de folhas desta espécie revelaram a presença de atividades antioxidante, anti-inflamatória, antinociceptiva, antibacteriana, antiulcerogênica e hepatoprotetora. Adicionalmente, esta planta teve a composição química das cascas do seu caule estudada por pesquisadores da Universidade Federal do Piauí, sendo observada, por exemplo, a ocorrência de colesterol, um esteroide muitas vezes considerado apenas com origem animal. Os demais constituintes identificados são mostrados na Figura abaixo (Nas duas estruturas mais abaixo da Figura, o grupo R é indicado para diferentes constituintes com um “esqueleto” básico comum).

3.1. Identifique **TODAS** as famílias de compostos orgânicos (por exemplo, aldeído, cetona, éster, etc.) nas estruturas **2**, **4**, **6** e **15** presentes na figura a seguir, as quais foram identificadas nas cascas do caule do caneleiro:



**OBSERVAÇÃO:** A notação C***X***:***Y*** (***a,b***) representa radical acila, com cadeia hidrocarbônica contendo ***X-1*** carbonos e ***Y*** ligações duplas que estão localizadas nos carbonos ***a*** e ***b***.

**2:**

**4:**

**6:**

**15:**

*Protium heptaphyllum* March, pertencente à família Burseraceae e, comumente conhecida por almécega, é outra planta encontrada no Piauí cuja resina exsudada a partir do tronco possui cerca de 45,3% de uma mistura de -amirina (**20**) e -amirina (**21**) que são compostos naturais pertencentes à classe dos triterpenóides pentacíclicos. Geralmente a - e -amirina (**20**+**21**) são isoladas em mistura de difícil separação e em cromatografia em camada delgada (CCD) de gel de sílica, eluída com hexano-acetato de etila (8:2) a mistura mostra uma única mancha (Vieira Júnior *et al.*, ***Quím. Nova***, 30, 2, 2007). Estes compostos possuem várias atividades farmacológicas.

A reação da mistura de -amirina (**20**) e -amirina (**21**) com anidrido acético em presença de piridina como catalisador, à temperatura ambiente, origina a mistura de **22+23** (sendo **22** resultante de **20** e **23** resultante de **21**), conforme esquematizado a seguir:



**22 + 23**

**21**

**20**

3.2. Desenhe a estrutura dos compostos **22** e **23**.

|  |
| --- |
| **22**: **23**: |

3.3. Sobre os constituintes mostrados acima e os princípios da CCD em gel de sílica, analise as afirmações abaixo e assinale V para VERDADEIRO ou F para FALSO.

- As substâncias - e -amirinas possuem o mesmo Rf: ( ) V ( ) F

- Sobre os constituintes da resina de almécega e seus derivados, o composto **23** possui menor Rf do que o composto **21**: ( ) V ( ) F

- Sobre os constituintes da casca do caule do caneleiro, o composto **2** possui maior Rf do que o composto **1**: ( ) V ( ) F

- Sobre os constituintes da casca do caule do caneleiro, para os compostos **17**, **18** e **19**, observa-se que não há diferenças apreciáveis de Rf: ( ) V ( ) F

3.4. Ainda sobre CCD em gel de sílica, considere uma mistura composta de bifenil, ácido benzóico e álcool benzílico (**mistura 1**) e uma mistura dos compostos *meta*-hidroxi-fenol, *meta*-dimetil-benzeno e *meta*-metoxi-fenol (**mistura 2**).

Desenvolvendo a CCD, em condições adequadas para cada mistura, qual deve ser a ordem relativa dos compostos após o desenvolvimento da placa cromatográfica?

Para sua resposta utilize as Figuras abaixo, onde as posições são apenas hipotéticas:

**Mistura 1:**



.

**Mistura 2:**



.

**BREAKING BAD**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Questão** | 4.1 | 4.2.1 | 4.2.2 | 4.2.3 | Total |
| **Pontos (máximo)** | 4,0 | 3,0 | 0,5 | 2,5 | 10 |
| Pontos (correção) |  |  |  |  |  |

04- O seriado *Breaking Bad* foi um dos *TV shows* de maior sucesso nos últimos anos na televisão americana e mundial. O personagem principal Walter White é um professor de Química de ensino médio e ajudante numa lavadora de carros nas horas vagas.

Dentre as diversas situações em que Heisenberg (Walter White) se envolve, junto com o seu ex-aluno e ajudante no mundo do crime, Jesse Pinkman, há referências explícitas do seu ótimo conhecimento de química.

4.1. Walter White não é só químico orgânico. No episódio 9 da segunda temporada, ele e seu pupilo vão para o meio do deserto produzir (cozinhar) a meta-anfetamina dentro de um trailer (Nos EUA trailers são chamados de RV’s, ou seja, Recreational Vehicles) que é usado como um laboratório ambulante. Por descuido ou burrice, Jesse Pinkman esquece a chave no contato com a ignição ligada e a bateria do (velho) veículo descarrega, impedindo que eles dêem a partida no motor para ir embora. Estando no “meio do nada” os personagens entram em pânico e na iminência de morrerem de sede, e num lampejo de inteligência, Walter White usa os seus conhecimentos químicos para fazer uma bateria. Usando esponjas embebidas com uma solução eletrolítica, metais galvanizados (parafusos, porcas, arruelas, moedas de dólar, etc) e as pastilhas de freio do trailer, ele monta um sistema de células eletroquímicas em série, o qual ligado convenientemente aos polos da bateria no motor do trailer permite que seja dada a ignição.

Os constituintes de cada célula eletroquímica são delineados no diálogo entre os personagens. Entende-se que: 1) A solução eletrolítica é uma solução de hidróxido de potássio; 2) Os metais galvanizados fornecem o zinco; 3) A partir das pastilhas de freio é retirado grafite revestido com óxido de mercúrio (por simplicidade admitiremos o óxido de mercúrio II – HgO); 4) Fios de cobre são utilizados nas ligações entre os eletrodos e as células; e 5) Só existia material disponível para a construção de seis células.

Sabendo que os potenciais padrões de redução das semi-reações de Zn2+/Zn e Hg2+/Hg são, respectivamente, - 0,76 V e 0,85 V, calcule a diferença de potencial padrão de uma célula construída por Walter White e a diferença de potencial máximo da bateria (sistema em série). Escreva as semi-reações que possivelmente ocorrem, bem como a reação global e identifique o cátodo, o ânodo e as suas polaridades.

|  |
| --- |
| Potencial da célula: |
| Potencial do sistema em série (bateria): |
| Semi reação no cátodo: Polaridade:  |
| Semi reação no ânodo:Polaridade: |
| Reação Global:  |

4.2. Em outro episódio marcante da série *Breaking Bad*, um já debilitado pelo tratamento de câncer, Walter White, ou melhor, Heisenberg como ele se autodenominou pela primeira vez neste mesmo episódio, procura reaver um pacote de meta-anfetamina que foi roubado do seu parceiro Jesse Pinkman por um traficante extremamente violento chamado Tuco Salamanca. Além do roubo, Tuco espancara Jesse brutalmente e assim Heisenberg claramente também busca vingança. Ele visita o traficante no seu escritório e apresenta um pacote com cristais que são supostamente meta-anfetamina. Quando Tuco o ironiza e tenta ameaçá-lo, ele revela que os cristais são de fulminato de mercúrio (Hg(CNO)2) e em seguida atira um dos cristais ao chão, resultando numa explosão que destrói o escritório. Heisenberg deixa claro que os demais cristais também são de fulminato de mercúrio e com isso Tuco colabora prontamente, pagando o carregamento anterior e se comprometendo a comprar carregamentos futuros.

O Hg(CNO)2 explode prontamente com a formação de vapor de mercúrio, monóxido de carbono e gás nitrogênio, em resposta ao impacto, fricção ou aquecimento: Hg(CNO)2 (s) → 2 CO (g) + N2 (g) + Hg (g)

A estrutura cristalina do fulminato de mercúrio não foi explicada até 2007 (Beck W *et al.*, Z. Anorg. Allg. Chem. 2007, 633, 1417-1422). Hoje, sabe-se que o fulminato de mercúrio cristaliza em uma cela ortorrômbica (Figura abaixo, em que cada ponto representa uma molécula) com face centrada e parâmetros de cela: distâncias a = 5,355 Å; b = 10,459 Å e c =7,558 Å. As distâncias de ligação na molécula são HgC = 2,029 Å, CN = 1,143 Å, NO = 1,248 Å. Os ângulos na molécula são CHgC = 180,0°, HgCN = 169,1°, CNO = 179,7°.

α = β = γ = 90°



**Retículo de Bravais ortorrômbico de face centrada.**

"Orthorhombic-face-centered" by Original PNGs by User:Rocha, traced in Inkscape by User:Stannered - Crystal structure. Licensed under CC BY-SA 3.0 via Commons - https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orthorhombic-face-centered.svg#/media/File:Orthorhombic-face-centered.svg

4.2.1. Calcule a densidade do fulminato de mercúrio em g/cm3.

|  |
| --- |
|  |

4.2.2. Qual o **número de átomos** em cada cela unitária, no fulminato de mercúrio?

|  |
| --- |
|  |

4.2.3. Sobre a estrutura do fulminato de mercúrio em comparação com o complexo tetraédrico [Hg(CNO)4]2-, marque com X, na lista abaixo, a única opção que completa a expressão de forma quimicamente coerente.

“As ligações Hg-C nas moléculas de Hg(CNO)2, que são moléculas \_\_\_\_\_\_\_\_\_, são mais curtas do que aquelas no complexo tetraédrico, uma vez que há uma \_\_\_\_\_\_\_\_ contribuição do orbital \_\_\_\_\_\_\_ na ligação Hg-C do Hg(CNO)2.

( ) Lineares – maior – 5s

( ) Lineares – menor – 6s

( ) Angulares – maior – 5s

( ) Lineares – maior – 6s

( ) Angulares – maior – 6s

**EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Questão** | 5.1 | 5.2 | 5.3 | 5.4 | 5.5 | 5.6 | 5.7 | 5.8 | Total |
| **Pontos (máximo)** | 1,0 | 1,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 3,0 | 2,0 | 15 |
| Pontos (correção) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

05. Íons zinco podem reagir com íons hidróxido para formar uma espécie insolúvel, o hidróxido de zinco. Entretanto, a adição de um excesso de moléculas do ligante (neste caso, OH‑) pode resultar na formação de espécies solúveis, tal como os íons complexos Zn(OH)+; Zn(OH)2(aq); Zn(OH)3-; Zn(OH)42-, aumentando a sua solubilidade. Em relação ao hidróxido de zinco, seu produto de solubilidade é 1,80 x 10-17.

5.1 Calcule a solubilidade do hidróxido de zinco em meio aquoso.



5.2. Calcule o pH de uma solução saturada de hidróxido de zinco, desprezando a formação de algum complexo em meio aquoso. Caso não tenha obtido o valor da solubilidade na questão 5.1, considere o valor 2,0 x 10-6 para esta.



Os potenciais padrões das seguintes reações abaixo são:

[Zn(OH)4]2- + 2e-⇌ Zn(s) + 4 OH- E° = -1,285 V

Zn2+ + 2e-⇌ Zn(s) E° = -0,762 V

5.3. Calcule a constante de formação global do complexo (β4) [Zn(OH)4]2-.



5.4. Calcule a solubilidade do hidróxido de zinco em pH 9,58 desprezando a formação de complexos.



5.5. Calcule a solubilidade do hidróxido de zinco em pH 9,58 levando em consideração a formação do complexo [Zn(OH)4]2-. (Obs.: Caso não tenha encontrado o valor de β4 no item 5.3, considerar β4 = 5,0 x 1017; caso não tenha encontrado o valor da solubilidade no item 5.4, considerar S = 2,0 x 10-8).



A concentração de cromato em uma solução deve ser regulada controlando o pH. O equilíbrio de íons cromato, dependente do pH, pode ser visto no equilíbrio abaixo:

2H+ + 2 CrO42- ⇄ Cr2O72- + H2O K = 1,50 x 1015

O produto de solubilidade do sal de cromato de prata é:

Ag2CrO4; KPS = 1,2 x 10-12

5.6. Calcule a solubilidade do Ag2CrO4, em meio básico, onde somente existam íons cromato, considerando que não haja formação de outros sólidos.

**Resposta:**

5.7. O pH de uma solução contendo 0,10 mol.L-1 de K2Cr2O7 é ajustado a 3,00 através de um tampão ácido acético / acetato de sódio. Calcular as concentrações de Cr2O72- e de CrO42- nesta solução. Além disso, calcular o menor valor da concentração de Ag+, na qual a precipitação do respectivo cromato inicia.



5.8. No preparo de 1 litro de solução tampão ácido acético/acetato, com concentração final de ácido acético 0,1 mol.L-1, calcule a massa de acetato de sódio necessária para atingir o pH 4,00. A constante de acidez do ácido acético é 1,78 x 10-5.



**equilibrio de oxidação-redução**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Questão** | 6.1 | 6.2 | 6.3 | 6.4 | 6.5 | 6.6 | 6.7 | 6.8 | Total |
| **Pontos (máximo)** | 1,0 | 1,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 3,0 | 1,0 | 3,0 | 15 |
| Pontos (correção) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

06- A magnetita é um dos mais importantes minérios de ferro em função da sua abundância e alto teor de ferro. A análise quantitativa do ferro é expressa na forma de óxido de ferro(III) e pode ser feita usando a titulometria de oxidação-redução. Para isso, o analito precisa estar em um único estado de oxidação. Geralmente, as etapas que precedem a titulação, tais como a dissolução da amostra e a separação de interferências, convertem o analito a uma mistura de estados de oxidação. Por exemplo, quando uma amostra contendo ferro é dissolvida, normalmente a solução resultante contém uma mistura de íons Fe(II) e Fe(III). Se utilizamos um oxidante padrão para determinar o ferro, primeiro precisaremos tratar a solução contendo a amostra com um agente redutor auxiliar para converter todo o ferro para Fe(II).

Em uma análise do teor de ferro na magnetita, 4,00 g de pó de magnetita foram tratados com ácido clorídrico concentrado. O material insolúvel foi separado por filtração sendo lavado cuidadosamente. No material filtrado, todos os íons de ferro foram reduzidos para ferro (II). A solução (pH = 0) foi titulada com íons dicromato (CM = 0,100 mol.L-1), como agente oxidante. O volume utilizado na titulação foi de 33,74 mL.

6.1. Escreva a reação química balanceada para a reação do óxido de ferro(III) com ácido clorídrico.



6.2. Dentre os pares redox abaixo, marque com um X quais espécies poderiam ser agentes redutores adequados para a reação de redução para obter-se Fe(II)? Use as informações (potenciais de redução) contidas na tabela abaixo.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Ox/Red** | **E° (V)** | **Ox/Red** | **E° (V)** | **Ox/Red** | **E° (V)** |
| Zn2+/Zn | -0,76 | Fe3+/Fe2+ | 0,77 | BrO3-/Br- | 1,44 |
| Sn4+/Sn2+ | 0,15 | Cr2O72-/Cr3+ | 1,33 | Mn3+/Mn2+ | 1,51 |
| SO42-/SO32- | 0,17 | Cl2/Cl- | 1,36 | MnO4-/Mn2+ | 1,51 |

( ) Br -

( ) Cr 3+

( ) SO3 2-

( ) Zn(s)

( ) Sn2+

6.3. Escreva a reação química balanceada para a reação de titulação dos íons ferro (II) com íons dicromato.



6.4. Calcule o percentual, em massa, do conteúdo de ferro na amostra de magnetita, expresso como óxido de ferro(III).



6.5. Calcule a constante de equilíbrio para a reação de titulação. (Se necessário, utilizar a tabela de potenciais de redução do item 6.2)



6.6. Calcule o potencial no ponto de equivalência para a reação de titulação nas condições citadas. (Se necessário, utilizar a tabela de potenciais do item 6.2).



6.7. Dentre os indicadores listados abaixo, marque com um X o melhor indicador redox para ser utilizado para esta titulação. (Caso não tenha obtido o valor do potencial no item 6.6, utilizar o valor 1,32 V)

( ) Fenantrolina (azul / vermelho; E ° = 1,14V);

( ) Ferroina (azul / vermelho laranja; E ° = 1,06V);

( ) Carmim de índigo (azul / amarelo; E ° = 0,29V);

( ) Azul de metileno (azul / incolor; E ° = 0,53 V);

( ) Sulfato Azul do Nilo (violeta / incolor; E ° = 0,41V)

Outra possibilidade para a determinação quantitativa de ferro (II) seria a titulação com solução de permanganato de potássio. O inconveniente de utilizar este oxidante com soluções que contém íons cloreto é a oxidação deste íon a cloro gasoso.

6.8. Calcule o pH mínimo no qual cloro poderá ser gerado, a partir de íons cloreto, em uma titulação com íons permanganato. (Obs.: Considerar as atividades de todas as espécies iguais a 1 e utilizar a tabela de potenciais de redução do item 6.2).



**O Homem Americano do Piauí**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Questão** | 7.1 | 7.2 | 7.3 | 7.4 | Total |
| **Pontos (máximo)** | 1,0 | 1,0 | 5,0 | 3,0 | 10,0 |
| Pontos (correção) |  |  |  |  |  |

07- A ocupação do homem e o seu espalhamento no novo mundo é uma das questões mais polêmicas na paleoantropologia. O bem conhecido paradigma de Clovis sugere que a chegada do *Homo Sapiens* ao continente americano ocorreu no Alasca por volta de 12000 anos atrás, com proveniência da Sibéria, utilizando-se para isso o acesso dado pelo estreito de Bering. O nome do paradigma vem da cidade do Novo México na qual foram encontradas pontas de lança fabricadas por uma população que ocupou parte das Américas do Norte e Central.

Entretanto, o modelo de Clovis é incapaz de explicar um grande número de sítios arqueológicos muito antigos encontrados em vários pontos do continente americano. Exemplos destes sítios ocorrem no estado do Piauí, na Toca do Serrote das Moendas que se situa no parque nacional da Serra da Capivara (Kinoshita, A. *et al.*, ***Journal of Human Evolution***, 77 (2014), 187-195), além da Toca da Tira Peia no município de Coronel José Dias, próxima ao mesmo parque nacional (Lahaye, C. *et. al.*, ***Journal of Archaeological Science***, 40 (2013) 2840-2847) onde existem evidências de ocupação humana pré-Clovis.

Duas técnicas principais são utilizadas na datação de sedimentos e outros materiais arqueológicos, a saber, a Ressonância de Spin Eletrônico (ESR, do inglês, *Electron Spin Resonance*) e Luminescência Estimulada Opticamente (OSL, do inglês, *Optically Stimulated Luminescence*). Estas técnicas cobrem datações que se encontram além dos limites da técnica de datação por Carbono-14 e, portanto, são boas alternativas.

De modo geral, em ambas as técnicas, a idade do material é determinada através da razão entre a dose de radiação ionizante acumulada pela amostra e a velocidade de absorção desta radiação. Esta radiação ionizante corresponde a emissões  (alfa),  (beta) e  (gama) proveniente principalmente dos radioisótopos do Urânio (238U), Tório (232Th) e do Potássio (40K), além dos raios cósmicos que atingem a superfície terrestre.

$$Idade=\frac{Dose de radiação ionizante absorvida}{\sum\_{}^{}Velocidade de absorção de radiação}$$

Quando a radiação ionizante é absorvida pelo material isolante (ou semicondutor), como os cristais de quartzo dos sedimentos, elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos (sítios positivos) na primeira.

Eventualmente, tanto os elétrons quanto os buracos podem ser aprisionados em defeitos nas estruturas dos cristais. No caso específico da ESR, os centros paramagnéticos, que são os elétrons aprisionados, são medidos e a intensidade do sinal é, portanto, relacionada com a dose de radiação ionizante absorvida. Na OSL, uma excitação prévia com luz visível promove os elétrons aprisionados para a banda de condução, o que por sua vez é seguida de uma recombinação destes elétrons com os buracos, quando estes retornam ao estado fundamental. A luz emitida neste retorno é medida e assim a radiação ionizante absorvida pode ser determinada.

No exemplo do material arqueológico piauiense proveniente da Toca do Serrote das Moendas, as amostras correspondiam a dentes de cervos (*Blastocerus dichotomus*) associados a um material humano (ossos humanos). O estudo por ESR revelou que a dose de radiação absorvida pelas amostras era de 37 Gy (Gy = Gray – unidade de dose de radiação ionizante absorvida, no sistema internacional) e através da quantificação dos radioisótopos estabeleceu-se que a velocidade de absorção de radiação ocorreu com taxas de 305 Gy/ano para radiações  e 970 Gy/ano para radiações . A absorção da radiação  foi considerada desprezível, tendo em vista a remoção das camadas mais externas das amostras. Pela latitude e longitude da localização do sítio arqueológico sabia-se que a radiação cósmica respondia por uma taxa de 0,934 Gy/ano.

7.1. Utilizando os resultados da análise por ESR, qual a idade determinada para os dentes dos cervos (material arqueológico)?

|  |
| --- |
| Idade do Material arqueológico: |

7.2. Assinale a opção que explica razoavelmente o porquê da dose de radiação  ser desprezível no estudo em questão:

( ) Por possuir maior capacidade ionizante e menor poder de penetração, a radiação deve sempre ser desprezada em estudos deste tipo.

( ) Não há razão para considerar a radiação , uma vez que no decaimento dos radioisótopos em questão, este tipo de radiação não está envolvida.

( ) A radiação  tem um menor poder de penetração, portanto, a remoção das camadas externas das amostras praticamente removeu material onde há absorção desta radiação.

( ) O maior poder de penetração da radiação  permite que está tenha absorção quase nula nas camadas externas das amostras analisadas, por este motivo estas camadas foram removidas.

7.3. O potássio-40 possui tempo de meia vida igual a 1,27 x 109 anos. Suponha que o decaimento desse radioisótopo possa ser representado pelas reações:

40K →40Ca + $$ (Reação 1)

40K + $$→40Ar (Reação 2)

Onde 40Ca é um isótopo do cálcio e 40Ar um isótopo do argônio. Suponha também que seja possível, por algum método, medir as massas de argônio e de cálcio num material geológico. Se o processo na reação 1 é responsável por 90 % do decaimento radioativo do potássio e os 10% restantes decorrem da reação 2, calcule a idade do material geológico se a razão entre as massas do argônio e do cálcio é igual a 0,95.

|  |
| --- |
| Idade do material geológico: |

7.4. Na emissão da radiação ionizante natural a partir dos radioisótopos 238U e 232Th, tem-se duas famílias radioativas. A partir do 238U, o último elemento da série é o chumbo-206 (206Pb), e a partir do 232Th o último elemento é o 208Pb. Quantas emissões  e  são observadas em cada uma das séries citadas?

|  |
| --- |
|  |

|  |
| --- |
|  |