

Nome do(a) candidato(a): _____

QUÍMICA DO ENXOFRE

O enxofre é utilizado em diversos processos industriais, dentre os quais destacam-se a produção de ácido sulfúrico e a vulcanização da borracha. Concernente ao seu papel biológico, enxofre está presente nos aminoácidos cisteína, metionina e taurina, nos quais forma pontes de dissulfeto importantes para as estruturas espaciais das proteínas. Abaixo encontram-se questões sobre este importante elemento e seus derivados.

Questão 1) O oxidação eletroquímica de SO_2 é de extrema relevância na dessulfurização de gases emitidos por usinas energéticas que queimam combustíveis fósseis. Dentre as equações do mecanismo de reação, que é bastante complexo, a que apresenta maior potencial de redução é a $\text{SO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. Considerando-se 1,00 L de solução inicialmente neutra, qual o pH resultante após eletrólise de 1,00 L daquela solução por 30,0 min a uma corrente de 0,550 A? Desconsidere quaisquer equilíbrios que contribuam para formação ou consumo de íons hidrogênio. Dados: constante de Faraday = 96.485,33 C/mol; amper = C/s.

- (a) 1,69
 - (b) 1,39
 - (c) 1,99
 - (d) 3,46
-

Questão 2) A combustão de 1 mol de enxofre atômico para gerar SO_2 libera 1.300 calorias. Quando 1 mol de enxofre atômico é convertido a SO_3 via combustão, 3.600 calorias são liberadas. Qual o a variação de entalpia quando 1 mol de SO_2 é queimado para gerar SO_3 ?

- (a) -4.600 cal
 - (b) -1.500 cal
 - (c) -2.300 cal
 - (d) +8.000 cal
-

Questão 3) Um estudo de velocidade de reação para $\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}_2$ resultou nos dados da tabela abaixo:

$[\text{SO}_2]$, mol/L	$[\text{O}_3]$, mol/L	Velocidade inicial, mol/L . s
0,25	0,40	0,118
0,25	0,20	0,118
0,75	0,20	1,062

As ordens com relação ao SO_2 e O_3 são, respectivamente

- (a) 1 e 3
- (b) 0 e 1
- (c) 2 e 0
- (d) 1 e 1

Questão 4)

Complexos octaédricos de monotiocarbamato de Fe(III) foram preparados. Para os complexos de metil e etil, o momento magnético de spin, μ_s , é 5,7 e 5,8 μ_B a 300 K. Ele muda para 4,7 e 5,0 μ_B a 150 K, e cai ainda mais para 3,6 e 4,0 μ_B a 78 K. A cor muda de vermelho para laranja, conforme a temperatura é reduzida. Para os compostos de coordenação da primeira série de transição, $\mu_s = (n(n + 2))^{1/2} \mu_B$, em que n é o número de elétrons desemparelhados e μ_B é uma constante chamada magneton de Bohr.

De acordo com o enunciado é mais adequado a seguinte afirmação:

- (a) A 300 K ambos os complexos são de spin alto e conforme a temperatura é reduzida os valores de μ_s indicam uma mistura de spin alto e baixo.
- (b) A 78 K ambos os complexos de Fe(III) são de spin alto.
- (c) Conforme a temperatura é reduzida ambos os complexos mudam de spin baixo para spin alto
- (d) A 150 K o momento magnético de spin, μ_s , indica 2 elétrons desemparelhados para os dois complexos.

Questão 5)

O sulfato de bário, BaSO_4 , e o sulfeto de cobre (I), Cu_2S , são exemplos de sais pouco solúveis em água. Sabendo que a 25°C as constantes do produto de solubilidade do BaSO_4 e do Cu_2S valem, respectivamente, $1,1 \times 10^{-10}$ e $2,0 \times 10^{-47}$, os valores de solubilidade molar para cada um dos sais são:

- (a) $1,7 \times 10^{-16}$ mol/L para BaSO_4 e $2,0 \times 10^{-5}$ mol/L para Cu_2S .
 - (b) $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L para BaSO_4 e $1,7 \times 10^{-16}$ mol/L para Cu_2S .
 - (c) $3,0 \times 10^{-4}$ mol/L para BaSO_4 e $3,2 \times 10^{-24}$ mol/L para Cu_2S .
 - (d) $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L para BaSO_4 e $3,2 \times 10^{-24}$ mol/L para Cu_2S .
-

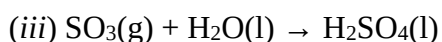
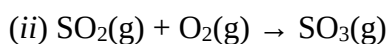
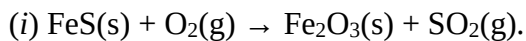
Questão 6)

O raio iônico, uma importante propriedade periódica, segue um padrão geral em relação aos ânions: *todos os ânions são maiores que os átomos que lhes deram origem*. Tal fato fica evidenciado quando se analisa os raios calculados para o átomo de enxofre e para o ânion sulfeto (S^{2-}) que valem, respectivamente, 104 e 184 picômetros. Dois fatores em especial podem ser atribuídos para justificar a tendência periódica do raio iônico dos ânions, sendo eles:

- (a) Alta eletronegatividade e alta energia de ionização.
 - (b) Baixa eletronegatividade e alta afinidade eletrônica.
 - (c) Maior repulsão eletrônica e maior carga nuclear efetiva
 - (d) Maior repulsão eletrônica e menor carga nuclear efetiva.
-

Questão 7)

O ácido sulfúrico é um dos mais importantes produtos químicos fabricados em escala industrial. Estima-se que mais 80% do H_2SO_4 produzido sejam utilizados na fabricação de fertilizantes. Nas equações abaixo, não balanceadas, são mostrados uma das formas, usada pela indústria, de se obter o H_2SO_4 .



Considerando que o grau de pureza de obtenção do H_2SO_4 concentrado é 98% em massa, a quantidade em litros de H_2SO_4 (densidade = 1,8356 g/mL) obtida a partir de 1,0 tonelada (10^3 kg) de FeS(s) será aproximadamente:

- (a) 1000 L
 - (b) 595 L
 - (c) 607 L
 - (d) 830 L
-

Questão 8)

Marque a alternativa correta que identifica a hibridização usada do átomo central (sublinhado) das seguintes moléculas: S O_2 , S O_2F^- , S F_4 e S F_3^+ .

- (a) sp^2 , sp^3d , sp^3d^2 e sp^3 .
 - (b) sp^3 , sp^3 , sp^3d^2 e sp^3d .
 - (c) sp^3 , sp^3 , sp^3d e sp^3d .
 - (d) sp^2 , sp^3 , sp^3d e sp^3 .
-

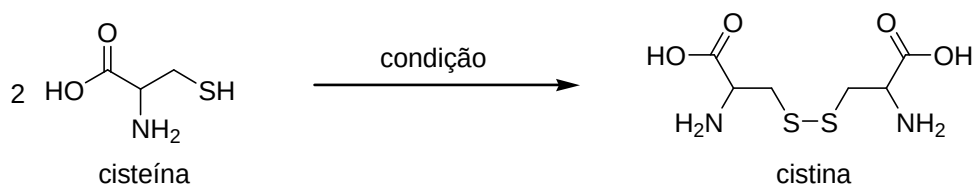
Questões discursivas

Questão 9)

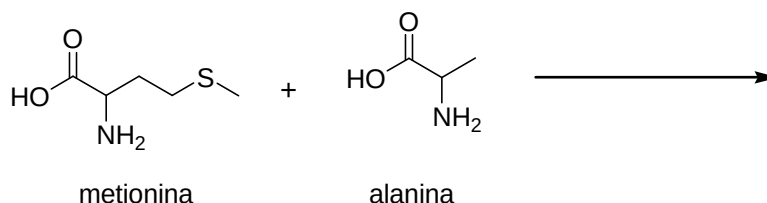
A cisteína é um aminoácido sulfurado que desempenha importantes funções em nosso organismo, incluindo sua conversão em outros aminoácidos, tais como cistina e metionina, além de atuar na formação de peptídeos. Em laboratório, este último processo pode ser mimetizado através de uma reação em equilíbrio entre um ácido carboxílico e uma amina, sob altas temperaturas, formando uma amida.

Faça o que se pede nos itens abaixo.

- i) Na reação abaixo, de conversão de cisteína em cistina, indique se o aminoácido de partida foi reduzido ou oxidado.



- ii) Dê o produto do peptídeo formado a partir da reação entre metionina (eletrófilo) e alanina (nucleófilo), e sugira um mecanismo para este processo, na ausência de qualquer outro reagente ou catalisador. Desconsidere qualquer outra reação química.



Questão 10)

O dióxido de enxofre (SO_2) pode formar complexos fracos com bases de *Lewis* simples do bloco *p*. Por exemplo, F^- , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ e OH^- formam complexos estáveis com SO_2 . Esboce as estruturas de *Lewis*, calcule a carga formal e preveja as geometrias prováveis (considerando S o átomo central) de SO_2 e SO_2F^- .

Chave de respostas

SELEÇÃO PRGQ 2018. I

Questão (1)

$$n_{H^+} = (0,55 \text{ C/s}) \times (1800 \text{ s}) \times \left(\frac{1 \text{ mol de elétrons}}{96.485,33 \text{ C}} \right) \times \left(\frac{4 \text{ mols de } H^+}{2 \text{ mols de elétrons}} \right) = 0,0205 \text{ mol de } H^+$$

$$pH = -\log[0,0205] = 1,69$$

Questão (2)



A reação de interesse é $SO_2 + 1/2 O_2 \rightarrow SO_3$

Que é obtida invertendo-se a primeira e somando-se à segunda. O ΔH resultante é

$$+1.300 - 3.600 = -2.300 \text{ cal}$$

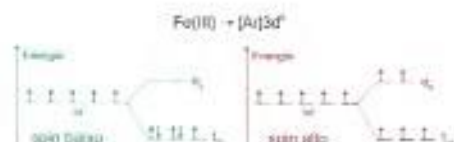
Questão (3) Com relação ao SO_2

$$\frac{1,062}{0,118} = \frac{k \left(\frac{0,75}{0,25} \right)^m \left(\frac{0,20}{0,20} \right)^n}{k \left(\frac{0,25}{0,25} \right)^m \left(\frac{0,20}{0,20} \right)^n} \quad 9 = 3^m \Leftrightarrow m = 2$$

com relação ao O_3

$$\frac{0,118}{0,118} = \frac{k \left(\frac{0,25}{0,25} \right)^m \left(\frac{0,40}{0,20} \right)^n}{k \left(\frac{0,25}{0,25} \right)^m \left(\frac{0,20}{0,20} \right)^n} \quad 1 = 2^n \Leftrightarrow n = 0$$

Questão (4)



$\mu_s = (n(n+2))^{1/2} \mu_B$, então para spin baixo ($n = 1$) $\mu_s = 1,73 \mu_B$ e para spin alto ($n = 5$) $\mu_s = 5,90 \mu_B$. Para $n = 2 \rightarrow \mu_s = 2,83 \mu_B$. Para $n = 3 \rightarrow \mu_s = 3,87 \mu_B$. Para $n = 4 \rightarrow \mu_s = 4,90 \mu_B$. Uma comparação entre os resultados calculados de μ_s com os dados experimentais indica que a 300 K ambos os complexos são de spin alto e conforme a temperatura é reduzida os valores de μ_s indicam uma mistura de spin alto e baixo.

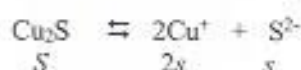
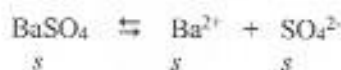
Questão (5)

Para o BaSO_4 ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$)

Para o Cu_2S ($K_{ps} = 2,0 \times 10^{-17}$)

Considerando s a solubilidade:

Considerando s a solubilidade:



$$K_{ps} = s \cdot s$$

$$K_{ps} = (2s)^2 \cdot s$$

$$K_{ps} = s^2$$

$$K_{ps} = 4s^2 \cdot s$$

$$K_{ps} = 4s^3$$

$$K_{ps} = \sqrt{1,1 \times 10^{-10}}$$

$$s^3 = \frac{K_{ps}}{4}$$

$$s = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{2,0 \times 10^{-17}}{4}}$$

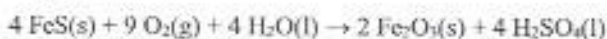
$$s = 1,71 \times 10^{-16} \text{ M}$$

Questão (6)

Maior repulsão eletrônica e menor carga nuclear efetiva.

Questão (7)

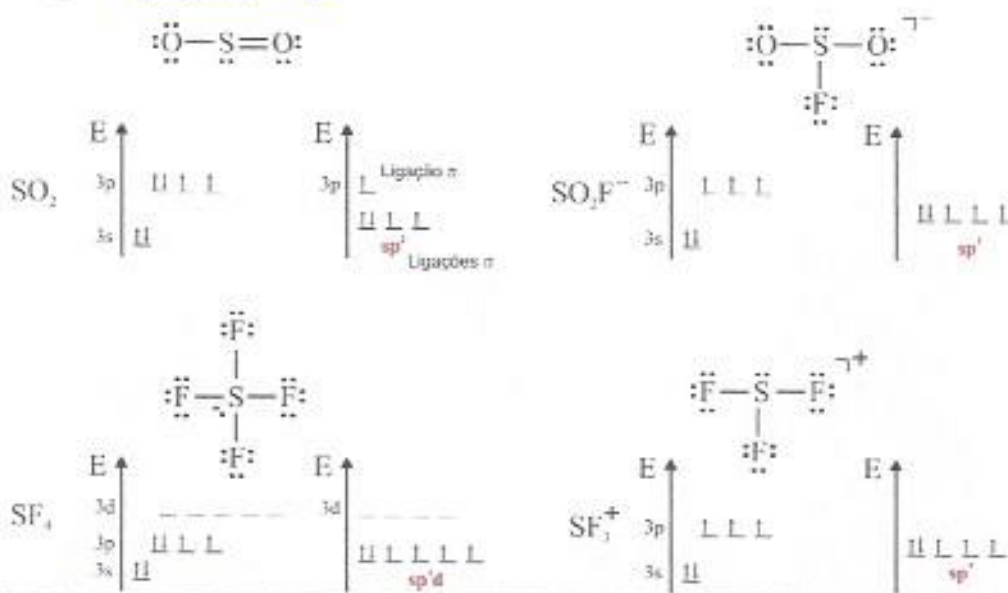
Equação balanceada



$$V = (10^6 \text{ g}) \times \left(\frac{1 \text{ mol}}{87,9 \text{ g}} \right) \times \left(\frac{4 \text{ mol } \text{ác. sulfúrico}}{4 \text{ sulf. de ferro}} \right) \times \left(\frac{98,1 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \times 0,98 \times \frac{1 \text{ mL}}{1,8356 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 595 \text{ L}$$

Questão (8)

Resposta: sp^2 , sp^3 , sp^3d e sp^3

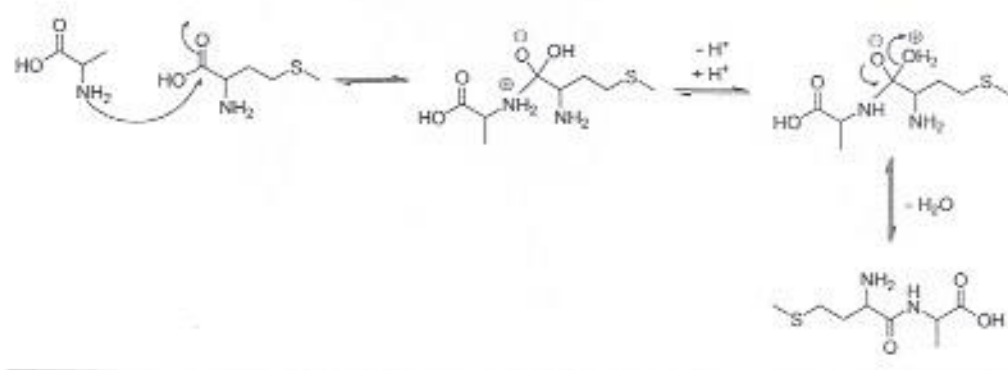


Questão (9)

i) a cisteína, aminoácido de partida, é oxidada. (0,20 ponto)

ii) estrutura correta do peptídeo: (0,30 ponto)

mecanismo correto para formação do peptídeo (0,50 ponto)



Questão (10)

Estrutura de Lewis: 0,40 ponto

Carga Formal: 0,30 ponto

Geometria: 0,30 ponto

