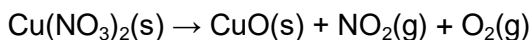


QUÍMICA INORGÂNICA

Questão 1. Os nitratos de metais de transição podem sofrer decomposição térmica produzindo o respectivo óxido metálico. Uma amostra de nitrato de cobre(II) sofre pirólise de acordo com a equação não balanceada a seguir:



a) Num determinado experimento, foi coletada uma massa de 18,4 g de NO_2 como produto. Supondo uma decomposição completa, qual é o valor mais próximo para a massa inicial do nitrato de cobre(II)?

Dados: $\text{MM}(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g/mol}$; $\text{MM}(\text{N}) = 14,01 \text{ g/mol}$; $\text{MM}(\text{O}) = 16,00 \text{ g/mol}$.

b) Na reação descrita acima, um dos produtos formados é o NO_2 . O dióxido de nitrogênio (NO_2), é um gás castanho, reativo, paramagnético e possui geometria angular distorcida. Em contrapartida, o óxido nitroso, também conhecido como monóxido de dinitrogênio (N_2O), se caracteriza por ser um gás incolor, pouco reativo e apresenta geometria linear. Desenhe a estrutura de ressonância **mais estável** e indique as **cargas formais** dos átomos no NO_2 e no N_2O . Justifique sua resposta para a escolha da estrutura de ressonância mais estável.

Questão 2. O monóxido de carbono, também conhecido como grupo carbonila, é um ligante muito comum na química organometálica. Com relação ao grupo carbonila e sua utilização em compostos organometálicos, assinale verdadeiro (V) ou falso (F) para as afirmativas abaixo:

() De forma simplificada pode-se dizer que a ligação do CO com um átomo metálico é formada pelo par de elétrons isolado do átomo de carbono, atuando como base de Lewis σ , ou seja, um doador de par de elétrons e o orbital antiligante vazio do CO atua como ácido de Lewis π , recebendo densidade eletrônica π dos orbitais d ocupados do átomo metálico. Esse tipo de ligação é chamada de **retroligação π** .

() O CO é particularmente eficiente para estabilizar baixos estados de oxidação, havendo muitas carbonilas metálicas em que o metal está no estado de oxidação zero.

() O monóxido de carbono é muito nucleofílico, sugerindo que ocorra uma forte ligação σ a um átomo de metal d . Isso explica a estabilidade de muitas carbonilas de metais d .

() Quanto mais forte se torna a ligação metal-carbono através do deslocamento da densidade eletrônica do átomo metálico para a ligação π , mais forte se torna a ligação CO, à medida que a densidade eletrônica se desloca para o orbital antiligante do CO.

() O estiramento do CO é facilmente observável na espectroscopia de infravermelho, pois, produz um sinal intenso e normalmente separado de todas as outras absorções.

() O monóxido de carbono é considerado um ligante bastante versátil, pois, ele pode ligar-se a um metal na forma terminal (MCO) e em ponte com dois (M_2CO) ou três (M_3CO) átomos metálicos. As frequências de estiramento no infravermelho do CO geralmente seguem a ordem $\text{M}_3\text{CO} > \text{M}_2\text{CO} > \text{MCO}$. Essa ordem ocorre devido a um aumento da densidade eletrônica no orbital π^* do CO à medida que a molécula de CO se liga a um maior número de átomos metálicos.

Assinale a alternativa correta:

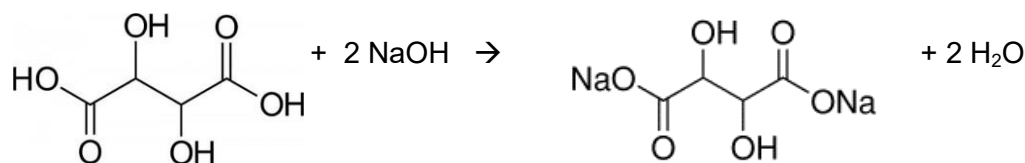
- a) V, F, F, F, V, F
- b) F, V, V, F, F, V
- c) V, V, F, F, V, F
- d) F, F, F, V, V, F
- e) V, V, V, F, F, V

Questão 3. Dos compostos doador-aceptor $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{SO}_3$ e $\text{H}_3\text{N}-\text{SO}_3$ em fase gasosa:

- a) Qual tem o maior comprimento de ligação N-S? Justifique sua resposta.
- b) Qual tem o maior ângulo N-S-O? Justifique sua resposta.

QUÍMICA ANALÍTICA

Questão 1. As uvas contêm quantidades significativas de vários ácidos orgânicos. Entretanto, convencionou-se que a acidez titulável do vinho deve-se, principalmente, à concentração de ácido tartárico. Durante a determinação da acidez de uma amostra de vinho branco utilizou-se o seguinte procedimento: transferiu-se, utilizando uma pipeta volumétrica, 5 mL de vinho branco para erlenmeyer contendo 50 mL de água e 3 gotas do indicador de ponto final. Esta mistura foi titulada com solução padronizada de NaOH ($0,087 \text{ mol L}^{-1}$) até a identificação do ponto final. O volume gasto de NaOH foi de 4,2 mL.



ácido tartárico

tartarato de sódio

Expresse o valor da acidez titulável em termos de ácido tartárico em mol L^{-1} e g\% (m/v) e escolha o indicador de ponto final a ser empregado nesta titulação dentre as opções:

Indicador	Cor em pH abaixo da viragem	Intervalo aproximado de pH de mudança de cor	Cor em pH acima da viragem
alaranjado de metila	vermelho	2,9 - 4,0	laranja
azul de bromotimol	amarelo	6,2 - 7,6	azul
fenolftaleína	incolor	8,3 - 10,0	rosa

Skoog, West, Holler, Crouch, Fundamentos de química analítica, 9ª Ed., 2014.

Marque a alternativa que apresenta a resposta correta.

- a. $0,074 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,09 \text{ g\% (m/v)}$. Indicador: fenolftaleína
- b. $0,074 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,09 \text{ g\% (m/v)}$. Indicador: azul de bromotimol
- c. $0,074 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,09 \text{ g\% (m/v)}$. Indicador: alaranjado de metila
- d. $0,0365 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,548 \text{ g\% (m/v)}$. Indicador: azul de bromotimol
- e. $0,0365 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,548 \text{ g\% (m/v)}$. Indicador: fenolftaleína
- f. $0,0365 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,548 \text{ g\% (m/v)}$. Indicador: alaranjado de metila
- g. $0,146 \text{ mol L}^{-1}$ e $2,19 \text{ g\% (m/v)}$. Indicador: fenolftaleína
- h. $0,146 \text{ mol L}^{-1}$ e $2,19 \text{ g\% (m/v)}$. Indicador: azul de bromotimol

- i. 0,0365 mol L⁻¹ e 5,48 g% (m/v). Indicador: fenolftaleína
- j. 0,0365 mol L⁻¹ e 5,48 g% (m/v). Indicador: alaranjado de metila

Questão 2. Nas duas situações abaixo, qual detector (captura de elétrons ou espectrometria de massas em série) utilizado em cromatografia gasosa você recomendaria para cada situação? Justifique claramente a sua escolha com base no princípio de funcionamento de cada detector.

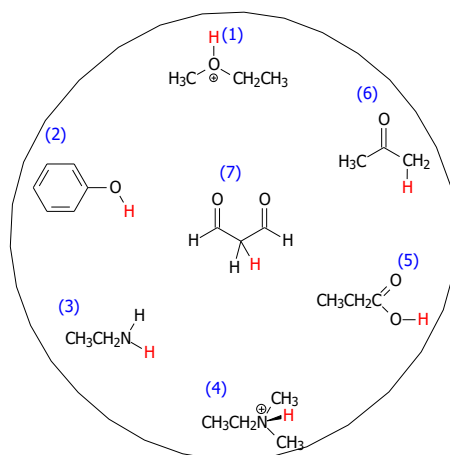
- a. Análise de amostras de urina para avaliar se um atleta fez uso de esteroides anabolizantes que potencializam seu desempenho;
- b. Determinação de bifenilas policloradas em amostras de sedimento marinho.

Questão 3. Baseado nos conceitos de Espectrometria de Absorção Atômica e Molecular:

- a. Cite três características principais que um analito deve ter que para ser quantificado por espectrofotometria na região do UV-Vis.
- b. Cite três características principais que um analito deve ter que para ser quantificado por espectrometria de absorção atômica com chama.
- c. Em uma determinação multianalito por espectrofotometria na região do UV-Vis sempre existe a possibilidade de haver sobreposição nos comprimentos de onda em que os analitos absorvem radiação, pelo fato do espectro ser na forma de uma banda. Descreva duas formas de como resolver este tipo de interferência considerando que você tem apenas esta técnica disponível.

QUÍMICA ORGÂNICA

Questão 1. Considerando o Hidrogênio (H) identificado nas estruturas, (a) colocar em ordem CRESCENTE de acidez os compostos mostrados. (b) Justificar a sua resposta com base na estrutura dos compostos.

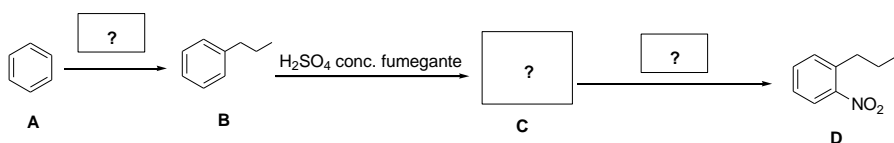


Questão 2. Em relação as reações orgânicas, identifique as afirmações como (F) para falsas e (V) para verdadeiras:

- () A reação do 4-clorobenzaldeído com acetona em meio básico é uma reação de substituição eletrofílica aromática e os orbitais moleculares de fronteira envolvidos na reação são π^* (LUMO) e n (HOMO)
- () A reação do brometo de benzila com amônia em solução de bicarbonato de sódio é uma substituição nucleofílica alifática de segunda ordem (S_N2) e os orbitais de fronteira envolvidos na reação são σ^* (LUMO) e π_{ligante} (HOMO).

- () A reação de fenil metil éter (metoxibenzeno) com Br₂ na presença de FeBr₃ é uma reação de reação de adição nucleofílica e os orbitais de fronteira envolvidos na reação são σ^* (LUMO) e n (HOMO)
- () A reação do 4-clorobenzaldeído com acetona em meio básico é uma reação de condensação e os orbitais moleculares de fronteira envolvidos na reação são π^* (LUMO) e π (HOMO).
- () A reação de fenil metil cetona (acetofenona) e brometo de metilmagnésio em THF é uma reação de condensação e os orbitais de fronteira envolvidos na reação são π^* (LUMO) e n (HOMO)
- () Aril ou alquil aldeídos são mais reativos que aril ou alquil cetonas em reações de adição nucleofílica e reações de condensação.
- () A ordem crescente de reatividade de compostos carbonílicos a nas reações de adição nucleofílica é: cloretos ácidos, ésteres, aldeídos, amidas e as mais reativas são as cetonas.
- () As reações de condensação são caracterizadas uma sequencia de duas reações (i) adição nucleofílica na carbonila, (ii) seguida da reação de eliminação
- () O produto de uma reação de condensação aldólica pode ser um composto carbonílico α,β -insaturado
- () As reações de condensação aldólica podem ser realizadas em meio ácido ou básico, sendo que a etapa de eliminação é mais favorável energeticamente em meio ácido.

Questão 3. A transformação abaixo, mostra uma sequência de reações para a obtenção do 2-nitro-1-propilbenzeno como produto majoritário a partir do benzeno como reagente de partida. Dê (a) as condições reacionais (reagentes, solventes e temperatura) para conversão do A em B; (b) justifique a escolha; (c) A estrutura do produto C; (c) C é formado em maior quantidade, por que? (d) caso não fosse realizada está reação, qual seria o produto final (D)? (e) as condições para converter C em D. (f) Seria possível iniciar essa sequência de reações pela etapa de nitração, seguida da acilação de Friedel-Crafts? (g) justifique sua resposta.



FÍSICO-QUÍMICA

QUESTÃO 1: Para a reação de síntese da amônia na forma $1/2N_2 + 3/2H_2 \rightarrow NH_3$, com 0,5 mol de N₂ e 1,5 mol de H₂ como as quantidades iniciais dos reagentes e com a hipótese de que a mistura em equilíbrio seja um gás ideal, mostre que: $\varepsilon = 1 - \left[1 + 1,299K \frac{P}{P_0}\right]^{-1/2}$. Sendo P a pressão e P_0 a pressão no estado padrão. A relação entre K e a composição é dada por: $\prod_i (y_i)^{\nu_i} = K \left[\frac{P}{P_0}\right]^{-\nu}$, sendo y a fração molar de cada espécie i e ν o coeficiente estequiométrico. Para a mesma reação, agora em condições reais, escreva a equação que relaciona K e a composição.

QUESTÃO 2: A velocidade da reação química $2A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow 2C_{(g)}$ diminui com o aumento da temperatura, característica de um comportamento anti-Arrhenius. Sua equação de velocidade, determinada experimentalmente, é: $V = k [A]^2 [B]$. Estabeleça um formalismo matemático que explique esse comportamento.

QUESTÃO 3. Marque a equação que representa o efeito da temperatura sobre a cinética de uma reação química:

$\Delta G = - R T \ln K$

$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$

$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$

$\ln(K) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta S^\circ}{R}$

$F_{(T,V,N)} = Nk_B T \ln\left(\frac{N}{V}\right) - \frac{3}{2} Nk_B T \ln\left(\frac{3k_B T}{2}\right) + Nk_B T \left(\frac{3}{2} - c\right)$