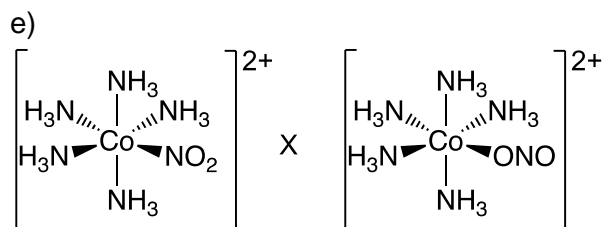
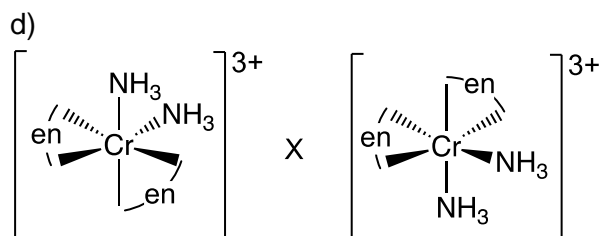
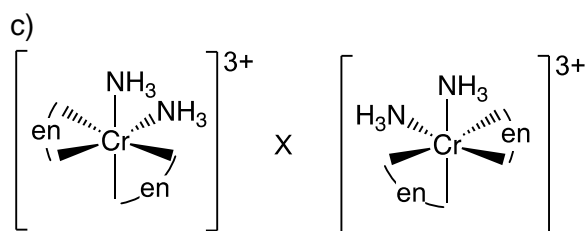
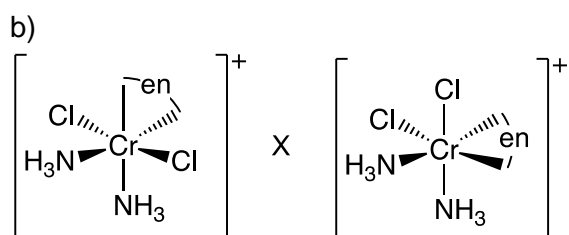
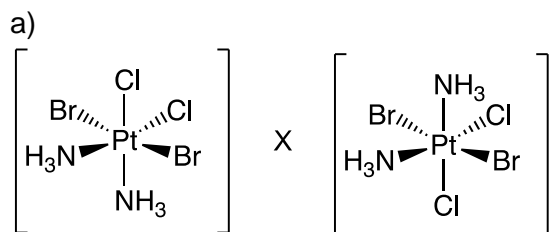


INORGÂNICA

**Questão 1.** Nas projeções moleculares a seguir, indique quais pares são idênticos e quais são isômeros. Se eles não são idênticos, nomeie o tipo de isomeria. Considere “en” = etilenodiamina.



Opções para associação:

- idênticos;
- isomeria de ligação;
- isomeria geométrica;
- isomeria ótica.

**Questão 2.** Considere os seguintes complexos derivados do metal crômio: **(a)**  $[\text{CrF}_6]^{4-}$  e **(b)**  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Qual deles deve apresentar uma distorção tetragonal mais pronunciada? *Justifique sua escolha.*

**Questão 3.** Recentemente, o interesse na obtenção de fosfatos de metais de transição tem aumentado bastante devido às suas potenciais aplicações no campo da fotocatalise para obtenção do gás hidrogênio a partir da água. O fosfato de cobre(II) pode ser obtido a partir da reação do sulfato de cobre(II) pentahidratado sólido e gás fosfano (fosfina). Nesta reação, ácido sulfúrico e água também são produzidos.

- Escreva a equação química balanceada para esta reação.
- Supondo uma mistura contendo 5,00 g de fosfano a 80% e 2,00 g de sulfato de cobre(II) pentahidratado, qual é a quantidade máxima (em gramas) de fosfato de cobre(II) que pode ser produzida?

Dados:  $MM(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g/mol}$ ;  $MM(\text{S}) = 32,065$ ;  $MM(\text{O}) = 15,999 \text{ g/mol}$ ;  $MM(\text{H}) = 1,008 \text{ g/mol}$ ;  $MM(\text{P}) = 30,974 \text{ g/mol}$ .

**Questão 4.** A principal razão para o estudo dos mecanismos de reações inorgânicas é entender a interação dos compostos de coordenação com outras espécies. De posse dessas informações, é possível planejar reações mais racionais, a fim de otimizar o rendimento da reação e diminuir a formação de subprodutos indesejáveis. Com relação ao tema mecanismos de reações inorgânicas, assinale verdadeiro (V) ou falso (F) para as afirmativas abaixo.

( ) Em uma reação química para formação de um composto de coordenação, a estrutura de menor energia ao longo do caminho da reação é chamada de estado de transição.

( ) Experimentos cinéticos de uma reação química podem fornecer dados que contribuem para elucidação do mecanismo de reação.

( ) Para reações termodinamicamente favoráveis ( $\Delta G^\circ < 0$ ), uma energia de ativação grande significa que a reação será rápida.

( ) Em muitas reações para a formação de compostos de coordenação ocorre a substituição de um ligante por outro. Complexos que reagem rápido, são classificados como lábeis, e possuem uma energia de ativação muito baixa para a substituição de ligante.

( ) O complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$  (bipy = bipyridina), é surpreendentemente estável quando comparado ao complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ . Essa estabilidade é proveniente da mudança da configuração de *spin alto* ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) no complexo com as duas bipyridinas para configuração de *spin baixo* ( $t_{2g}^6$ ) no complexo com os três ligantes bipyridinas.

( ) Em reações para a formação de compostos de coordenação, os termos cinéticos inertes e lábeis são semelhantes aos termos termodinâmicos estável e instável, respectivamente.

( ) Em reações de substituição de ligantes que envolvem um mecanismo de dissociação (*D*), o intermediário possui um número de coordenação menor do que o complexo original. Por outro lado, no mecanismo de associação (*A*), o intermediário formado possui um número de coordenação maior.

Assinale a alternativa correta:

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

## ANALÍTICA

**Questão 1.** As medidas potenciométricas envolvem a utilização de uma célula galvânica com um eletrodo indicador e um eletrodo de referência. As principais aplicações envolvem a determinação de pH e fluoreto. Neste sentido responda:

- a) Os eletrodos indicadores utilizados para a determinação de pH e fluoreto são, respectivamente o eletrodo de vidro e o eletrodo de estado sólido de  $\text{LaF}_3$  dopado com  $\text{Eu}^{2+}$ .
- b) As medidas de pH dispensam a calibração, pois em condições ideais o potencial da célula galvânica apresenta uma variação de 59,16 mV para cada unidade de pH.
- c) Para a determinação de fluoreto faz-se necessário o ajuste de pH para 5,5, bem como é indispensável o uso de agentes complexantes para minimizar as interferências promovidas pelos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ .
- d) A temperatura interfere nas determinações de pH e fluoreto, mas a força iônica não exerce influência na exatidão destas determinações.
- e) O potencial do eletrodo de vidro é governado pelo potencial de junção que influencia na exatidão das medidas por potenciometria direta.

Marque a alternativa que indica a sequência correta de respostas:

- I) V, F, F, V, V
- II) V, F, V, V, V
- III) V, F, V, F, V
- IV) V, V, V, V, F
- V) F, F, V, V, V

**Questão 2.** A espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês *atomic absorption spectrometry*) permite a determinação elementar. Neste sentido, a AAS pode ser utilizada na análise de amostra de água para verificar o cumprimento da portaria GM/MS nº 888 que trata da potabilidade de água no que se refere a presença de substâncias químicas que representam risco à saúde. Os valores máximos permitidos (VMPs) para Cu e Pb são  $2 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Baseando-se no enunciado acima discuta:

- a) Quais os atomizadores mais adequados para a determinação destes elementos utilizando AAS? Explique o funcionamento destes atomizadores.
- b) O que é sinal de fundo (do inglês *background*)? Quais os principais dispositivos para correção de *background*? Em qual atomizador a correção de *background* é mais crítica?

**Questão 3.** A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *high performance liquid chromatography*) pode ser utilizada na determinação de ácidos orgânicos empregando colunas de fase reversa (FR) e fase normal (FN). Neste sentido responda:

- a) Cite e justifique a ordem de eluição crescente dos compostos ácido acético (AA), ácido butírico (AB), ácido fórmico (AF) e ácido propiônico (AP) em FN e FR.
- b) Qual(is) detector(es) podem ser utilizados na detecção destes ácidos orgânicos? Explique o funcionamento do(s) detector(es) citado(s)
- c) Discuta a relação entre o tamanho de partícula da fase estacionária com a pressão do sistema cromatográfico, tempo e eficiência de separação.

**Questão 4.** A dureza da água de um poço artesiano foi determinada utilizando uma alíquota de 25,0 mL desta amostra que foi titulada com uma solução de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , na presença de solução indicadora de negro de eriocromo. Foram gastos 18,4 mL EDTA  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  para atingir o ponto final da titulação. Neste sentido, marque a alternativa que indica a sequência correta de respostas:

- Dureza de água em  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$
- O ajuste do pH é fundamental para garantir a estabilidade do complexo metal-EDTA.
- Os indicadores para a volumetria de complexação são compostos cuja cor varia quando se ligam a um íon metálico. Para que o indicador funcione de maneira apropriada, a ligação do íon metálico com o indicador deve ser mais fraca do que a ligação do EDTA com o íon metálico.
- O EDTA é o composto mais usado na volumetria de complexação, o qual forma complexos estáveis com íons metálicos na proporção 1:1 (metal:EDTA). A sua principal ação é como agente precipitante devido a sua forte ligação com metais. A ligação se faz através dos quatro átomos de oxigênio e dos átomos de nitrogênio. (FALSA).
- O uso de agentes “mascarantes”, tais como sais de cianeto em meio alcalino, permitem a determinação da dureza da água na presença de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . (VERDADEIRA).

Marque a alternativa que indica a sequência correta de respostas:

I -  $736 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , verdadeira, verdadeira, verdadeira, verdadeira

II -  **$736 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , verdadeira, verdadeira, falsa, verdadeira**

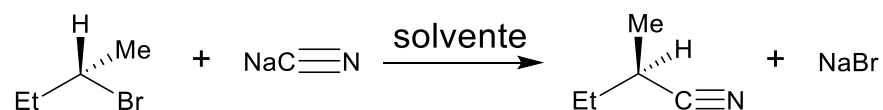
III –  $18,4 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , verdadeira, verdadeira, falsa, verdadeira

IV –  $18,4 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , verdadeira, falsa, verdadeira, verdadeira

V -  $736 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , verdadeira, verdadeira, falsa, falsa

## ORGÂNICA

**Questão 1.** Para a reação dada a seguir, responda o que se pede:



- Mostrar a ordem da reação e a equação de velocidade da reação.
- Mostrar a estrutura do complexo ativado na etapa determinante da velocidade da reação.
- Justificar a estereoquímica da reação (inversão ou retenção de configuração) em termos de orbitais moleculares.
- Explicar como efeitos estéricos e eletrônicos no substrato afetam a velocidade da reação.
- Explicar o efeito da polaridade do solvente na velocidade da reação.

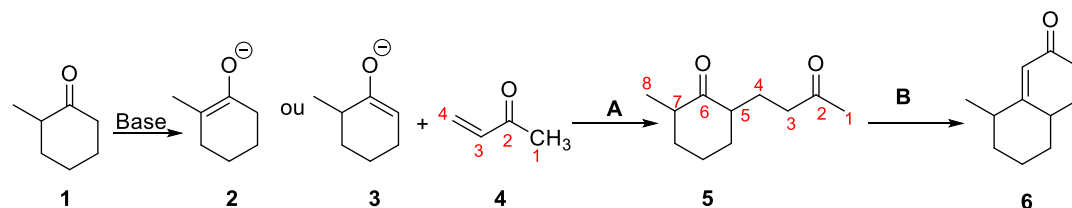
**Questão 2.** Com base nos dados da Tabela 1, responder:

- (a) Qual é o composto mais ácido? Por que?  
 (b) O ácido cítrico tem três valores de pka? Por que?  
 (c) Por que o ácido retinóico tem ponto de fusão maior que o ácido salicílico?  
 (d) Por que a solubilidade do ácido cítrico em água é muito maior que dos outros ácidos?

**Tabela 1.** Estrutura e dados físicos de ácidos carboxílicos.

Nome	Ácido salicílico	Ácido retinóico	Ácido cítrico
Estrutura Molecular			
pKa	3,0	4,2	pKa <sub>1</sub> = 3,15 pKa <sub>2</sub> = 4,77 pKa <sub>3</sub> = 6,4
PF (°C)	159	181	175
Solub.aquosa	0,24 g/100mL	0,1 g/100 mL	133 g/100 mL

**Questão 3.** Dada a reação, identifique cada afirmativa abaixo como (V) Verdadeira ou (F) Falsa.

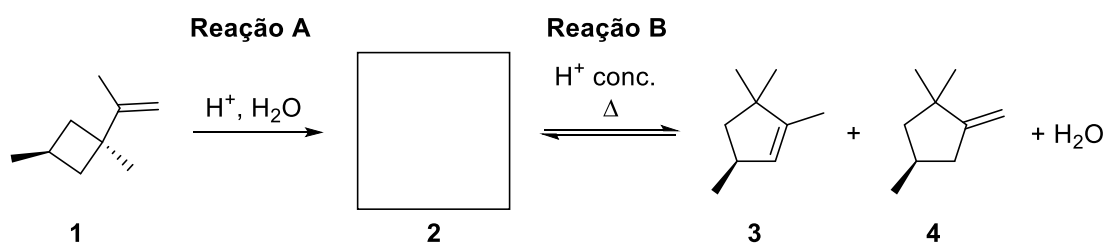


- ( ) O composto **3** é o enolato termodinâmico.  
 ( ) Enolato **2**, que se forma mais lentamente, é o enolato termodinâmico.  
 ( ) O composto **4** pode sofrer uma adição nucleofílica no Carbono-2 ou no Carbono-3.  
 ( ) A etapa **A** é uma adição de Michael.  
 ( ) A etapa **B** é uma Condensação de Claisen.  
 ( ) O enolato **3** adiciona-se no Carbono-4 porque é um nucleófilo duro.  
 ( ) Para a formação do produto **6**, na etapa **B**, a base deve remover somente o próton do Carbono-1 do composto **5**.  
 ( ) O conjunto de reações **A** e **B** pode ser chamado de Anelação de Robinson.  
 ( ) O enolato **2** é formado em baixas temperaturas e utilizando uma base muito forte.

Assinale a alternativa que contém a sequência correta:

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

**Questão 4.** Algumas reações orgânicas são mostradas no esquema. Considerando as afirmações dadas abaixo, indique (V) para verdadeiro e (F) para falso:



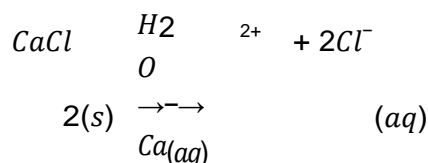
- ( ) O mecanismo da reação **A** passa pela formação de um intermediário do tipo carbocátion, após reação do alceno com o íon  $H^+$ , o qual segue por um rearranjo de hidreto.
- ( ) Na reação **A** uma mistura de estereoisômeros **2** é formada.
- ( ) Na reação **A** uma mistura de diastereoisômeros **2** é formada.
- ( ) A reação **B** corresponde a uma desidratação em meio ácido que leva majoritariamente ao produto do tipo Hofmann **3** e minoritariamente ao produto do tipo Zaitsev **4**.
- ( ) O aumento da temperatura favorece a ocorrência da reação **B**, a qual é entropicamente favorável.
- ( ) Os produtos **3** e **4** ao reagirem com  $Br_2$  formam produtos de adição do tipo Markovnikov.
- ( ) Os produtos **3** e **4** ao reagirem com  $HBr$  são convertidos para o mesmo brometo de alquila.

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

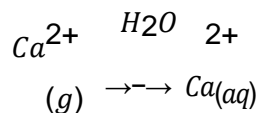
## FÍSICO-QUÍMICA

**Questão 1.** Com base nas informações, calcule o valor numérico da entalpia de rede do cloreto de cálcio (em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):  $\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{g}) \Delta H = ?$

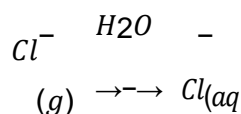
I. Entalpia de solubilização do cloreto de cálcio =  $-81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



II. Entalpia de hidratação do íon de cálcio =  $-1579 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



III. Entalpia de hidratação do íon de cloro =  $-378 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



**Questão 2.** Considere os seguintes enunciados:

- I. O princípio zero da termodinâmica aborda o tema equilíbrio térmico
- II. O primeiro princípio da termodinâmica aborda o conceito de energia interna de um sistema
- III. O segundo princípio da termodinâmica é considerado como o princípio das entropias absolutas, ou seja, quando a temperatura tende a zero Kelvin (0 K) o  $\Delta S$  tende também a zero.
- IV. O terceiro princípio da termodinâmica é considerado como o da espontaneidade ou da entropia de um sistema.

Quais enunciados são corretos:

- a) apenas o I
- b) I e II
- c) apenas o III
- d) III e IV
- e) todos enunciados estão corretos

**Questão 3.** Os bloqueadores beta-adrenérgicos são uma classe de fármacos que têm a capacidade de bloquear os receptores  $\beta$  (beta) da noradrenalina. Estes fármacos possuem diversas indicações médicas, como no tratamento de hipertensão e na proteção cardíaca após enfarte do miocárdio. Após administração intravenosa a concentração de um betabloqueador foi medida no plasma do sangue e os dados são mostrados na tabela.

tempo (min)	30	60	120	150	240	360	480
[fármaco] ( $10^{-9}$ g/mL)	699	622	413	292	152	60	24

Assinale V para verdadeiro e F para falso nas sentenças a seguir:

- ( ) a variação da concentração do fármaco em função do tempo segue uma cinética de ordem zero.
- ( ) a variação da concentração do fármaco em função do tempo segue uma cinética de primeira ordem.
- ( ) a variação da concentração do fármaco em função do tempo segue uma cinética de segunda ordem.
- ( ) o tempo de meia vida do fármaco no plasma do sangue é aproximadamente 90,6 min.
- ( ) a concentração do fármaco no plasma do sangue depois de 1 h e 30 min é de aproximadamente  $480 \cdot 10^{-9}$  g/mL.

A alternativa correta é:

- (a) VFFVF
- (b) FVFFV
- (c) FFVVF
- (d) FVFVV
- (e) FFVVV

**Questão 4.** O diagrama representa o equilíbrio entre fases para o sistema ternário formado pelos líquidos metanol (M), nitrobenzeno (N) e Isoctano (I), na temperatura de 25 °C, sob pressão de 1 bar. (a) partindo-se de 150 g de uma mistura binária de isoctano e nitrobenzeno, contendo 30 % de isoctano, calcule a quantidade de metanol que deve ser adicionado a essa mistura binária a fim de obter um sistema ternário final com 70 % de metanol; (b) diga se o sistema binário inicial e o sistema ternário final são homogêneos ou heterogêneos. Justifique a sua resposta.