

### Questões Físico-Química

Um mol de gás ideal monoatômico, inicialmente na temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm, sofre uma transformação reversível na qual seu volume é duplicado. A natureza do processo não é especificada mas sabe-se que a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) é 2,1 kJ e o calor (q) envolvido no processo é 1,68 kJ. Assinale a alternativa que corresponde a variação de energia interna ( $\Delta U$ ) e ao trabalho (w) envolvido no processo, em kJ, respectivamente.

Dados:  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ;  $\bar{C}_p = \frac{5}{2} R$  ;  $\bar{C}_v = \frac{3}{2} R$

A alternativa correta é:

- ( ) +1,26 ; -0,42
- ( ) -1,26 ; +0,42
- ( ) +2,1 ; +0,42
- ( ) -2,1 ; -0,42
- ( ) +3,5 ; +1,82

**Resposta Correta: +1,26 ; -0,42**

O ponto de congelamento da cânfora pura é 175,0°C e sua constante crioscópica( $K_f$ ) é 40,0 K Kg mol<sup>-1</sup> . Assinale a alternativa que corresponde, aproximadamente, a temperatura de congelamento (em °C) de uma solução que contém 1,25% em massa de um composto em cânfora. Dado: massa molar do composto =125 g mol<sup>-1</sup>;  $\Delta T_f = K_f \cdot m$  ; onde m é a molalidade da solução.

A alternativa correta é:

- ( ) 61,3
- ( ) 143,4
- ( ) 170,9
- ( ) 189,0
- ( ) 206,6

**Resposta Correta: 170,9**

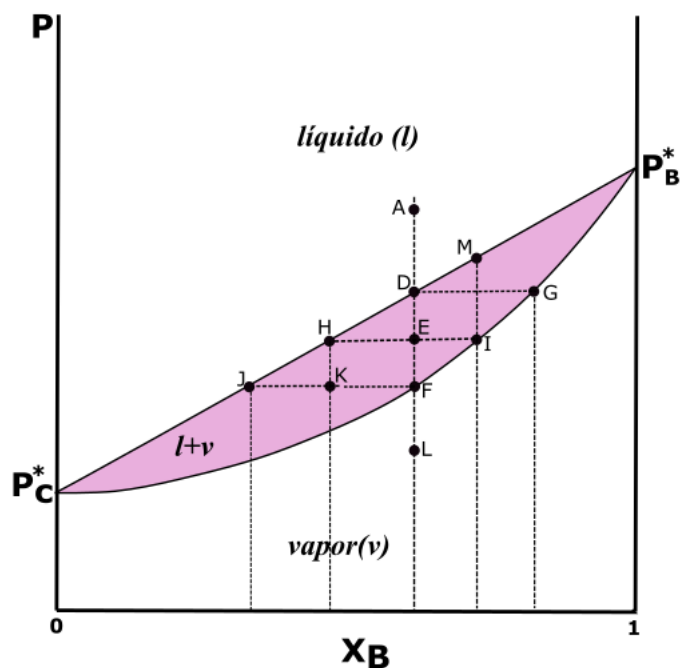
O metilmercúrio é eliminado do corpo humano por uma cinética de primeira ordem com um tempo de meia vida de 70 dias. Assinale a alternativa correta que corresponde a porcentagem (%) de metilmercúrio que ira restar no corpo após 245 dias da ingestão acidental desse composto. Dados:  $[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$  ;  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

A alternativa correta é:

- ☐ 0,08
- ☐ 3,25
- ☐ 6,40
- ☐ 8,84
- ☐ 11,30

**Resposta Correta: 8,84**

A figura mostra o diagrama de fase de um sistema com dois componentes (B e C) contendo inicialmente 5,60 mols de B e 3,33 mols de C. Determine o número de mols da fase líquida e da vapor em equilíbrio no ponto E, considerando os valores da tabela.



SEGMENTO	COMPRIMENTO (cm)
DG	2,12
EI	1,26
JK	1,58
KF	1,62

Resposta: *Número de mols da fase líquida* = 3,9068 ;

*Número de mols da fase vapor* = 5,0232

### Questões Química Analítica:

Na técnica de cromatografia gasosa a amostra analisada é vaporizada e seus componentes são separados devido a migração diferencial entre uma fase móvel e uma fase estacionária (líquida ou sólida). Analise as afirmativas abaixo, dê valores Verdadeiro (V) ou Falso (F) e assinale a alternativa que apresenta a sequência correta de cima para baixo.

- ( ) A eluição dos analitos é realizada por uma fase móvel gasosa que reage com os analitos de interesse. O tempo de reação entre analitos e o gás de arraste é o que determina o tempo de retenção e possibilita a identificação das substâncias.
- ( ) As características de volatilidade e estabilidade térmica das substâncias analisadas não são requisitos importantes na cromatografia gasosa.
- ( ) Um dos mecanismos de separação da cromatografia gasosa está baseado na partição dos analitos de interesse entre a fase móvel e uma fase estacionária líquida.
- ( ) No modo de injeção *split* (com divisor de fluxo), a amostra é dividida antes de entrar na coluna cromatográfica, sempre na razão de 1:50.
- ( ) O detector por captura de elétrons não responde de forma adequada aos hidrocarbonetos, porém é muito utilizado na determinação de resíduos de substâncias halogenadas, em especial agrotóxicos.

- ( ) F-F-V-F-V
- ( ) F-F-V-V-V
- ( ) V-F-V-V-F
- ( ) F-V-V-F-V
- ( ) V-F-V-F-F

**Resposta: F-F-V-F-V**

Com relação à análise volumétrica, responda verdadeiro (V) ou falso (F) para os enunciados abaixo:

( ) Ao realizar a titulação de 20 mL de hidróxido de sódio (NaOH), foram utilizados 50 mL de ácido clorídrico (HCl)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . A molaridade do hidróxido de sódio usado é  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

( ) Dentre as características de uma substância química para ser considerada padrão primário, destacam-se: pureza elevada, não deve ser higroscópica, massa molar elevada, solúvel no meio utilizado e reação estequiométrica com analito.

( ) A volumetria de complexação é uma técnica de análise volumétrica baseada na reação entre analito e o titulante com a formação de um complexo. A indicação do ponto final é feita pelo uso de indicadores de neutralização, os quais mudam de cor em função do pH do meio.

( ) A volumetria de precipitação está baseada na formação de compostos insolúveis (precipitados) e são empregados três métodos: Mohr, Volhard e Fajans. O método de Mohr é amplamente empregado para determinação de cloreto em água potável. Para o Método de Mohr, o pH da amostra deve ser conhecido para evitar erros sistemáticos.

( ) Na permanganometria temos uma titulação redox que envolve o uso de permanganato de potássio como solução padrão. A indicação de ponto final é feita mediante a utilização de indicador redox apropriado

( ) F, V, F, V, F

( ) V, V, V, V, F

( ) V, V, F, V, F

( ) V, V, V, F, F

( ) V, F, F, V, F

**Resposta: F,V,F,V,F**

Um eletrodo de referência baseado no sistema Ag/AgCl/KCl 3M é utilizado em medidas analíticas empregando diferentes células eletroquímicas. Assinale a alternativa que indica a técnica eletroanalítica que **não** utiliza um eletrodo de referência:

- ☐ Titulação potenciométrica
- ☐ Condutimetria
- ☐ Voltametria
- ☐ Amperometria
- ☐ Potenciometria

**Resposta: Condutometria**

A espectrometria de absorção atômica (AAS) permite a determinação elementar em diferentes tipos de amostras. Os principais atomizadores utilizados são a chama e o forno de grafite. Neste sentido, responda:

**(Peso 0,200)** Comparar a sensibilidade e o limite de detecção fornecidos pelos atomizadores do tipo chama e forno de grafite;

**Resposta:** O forno de grafite proporciona uma sensibilidade maior do que a apresentada pelo atomizador tipo chama. O limite de detecção para o forno de grafite é pelo menos duas ordens de grandeza menor do que o observado pela chama. Geralmente, o limite de detecção do atomizado tipo chama é  $\text{mg L}^{-1}$ , enquanto que para o forno obtêm-se limites de detecção da ordem de  $\text{g L}^{-1}$ .

**Referência:** Daniel C. Harris. *Análise Química Quantitativa*. 8ª edição. LTC. pgs.516 e 527.

**(Peso 0,200)** A determinação de Fe na ferritina (proteína sanguínea) pode ser feita utilizando o atomizador do tipo forno de grafite. Descrever e explicar as etapas do programa de aquecimento para a determinação de ferro na ferritina sanguínea utilizando o atomizador do tipo forno de grafite

**Resposta:** As etapas do programa de aquecimento no forno de grafite são a secagem, pirólise, atomização e limpeza. Para a determinação de Fe na ferritina, durante a etapa de secagem utilizam-se temperaturas em torno de  $100^{\circ}\text{C}$  para promover a vaporização dos solventes utilizados (geralmente água e ácidos). Na pirólise geralmente são utilizadas temperaturas entre  $600$  e  $1500^{\circ}\text{C}$  para promover a queima da matéria orgânica. Para atomização do Fe faz-se necessária a utilização de temperaturas variando de  $2000^{\circ}\text{C}$  a  $2500^{\circ}\text{C}$ . Por fim, na etapa de limpeza utilizam-se temperaturas entre  $2500$  e  $2800^{\circ}\text{C}$ .

**Referência:** Daniel C. Harris. *Análise Química Quantitativa*. 8ª edição. LTC. pg. 517.

**(Peso 0,225)** Nas determinações por forno de grafite é muito comum a utilização de modificadores químicos (também conhecidos como modificadores de matriz). Por exemplo: na determinação de Mn em amostras contendo NaCl, recomenda-se a utilização do nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) como modificador químico. Explicar a função da utilização do nitrato de amônio.

**Resposta:** A utilização do nitrato de amônio minimiza os picos referentes a absorção ou espalhamento de luz causada pela matriz de NaCl. O nitrato de amônio reage com o NaCl da amostra para formar cloreto de amônio e nitrato de sódio, substâncias que são mais voláteis que o NaCl e podem ser eliminadas de forma mais fácil, minimizando os problemas relacionados com absorção e espalhamento de luz pela matriz da amostra.

**Referência:** Daniel C. Harris. *Análise Química Quantitativa*. 8ª edição. LTC. pg. 519.

### Questões Química Inorgânica

O efeito do par inerte é mais pronunciado em qual conjunto de elementos listados abaixo:

☐ Pb, Al, As

☐ Tl, Si, P

☐ Hg, Ba, Rb

☐ Tl, Pb, Bi

☐ Ga, Ge, As

**Resposta correta: Tl, Pb, Bi**

Os titanatos de metais alcalino-terrosos são compostos semicondutores, cuja estrutura é de um óxido complexo envolvendo um cátion do grupo 2 e um cátion  $\text{Ti}^{4+}$ , e que têm chamado bastante atenção devido às suas propriedades fotocatalíticas. Levando em conta a sua composição, essa classe de material tem a estrutura cristalina do tipo:

☐ Sal-gema

☐ Perovskita

☐ Espinélio

☐ Coríndon

☐ Blenda de zinco

**Resposta correta: Perovskita.**



Complexos octaédricos formados pela combinação de:

- i. um centro metálico tricatiônico,
- ii. quatro ligantes monodentados moleculares neutros,
- iii. dois ligantes monodentados ambidentados monoaniônicos
- iv. e um ligante monodentado monoaniônico,

podem exibir quais tipos de isomeria?

- a) Isomeria de ligação, isomeria geométrica, e isomeria ótica.
- b) Isomeria de ligação, isomeria de ionização, e isomeria ótica.
- c) Isomeria de ligação, isomeria de ionização, e isomeria geométrica.
- d) Isomeria de ionização, isomeria geométrica e isomeria ótica.
- e) Isomeria de ionização, isomeria de coordenação, e isomeria geométrica.

**Resposta correta: Isomeria de ligação, isomeria de ionização, e isomeria geométrica.**

O ligante  $\text{CN}^-$  pode se combinar tanto com  $\text{Fe}^{2+}$  como com  $\text{Fe}^{3+}$  para formar complexos octaédricos, sendo o contra-íon mais comum o  $\text{K}^+$ .

- (a) Escreva as fórmulas químicas dos dois complexos, respectivamente. Inclua o contra-íon  $\text{K}^+$ .

**Resposta correta:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  e  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .**

**Justificativa: a coordenação de  $\text{Fe}^{2+}$  por seis ligantes  $\text{CN}^-$  (geometria octaédrica) leva à formação de um complexo tetra-aniónico:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Logo, são necessários quatro íons  $\text{K}^+$  para o balanço de carga. Para o  $\text{Fe}^{3+}$ , serve a mesma analogia.**

- (b) Qual dos complexos é diamagnético? Justifique sua escolha apresentando as configurações eletrônicas no formato  $t_{2g}^x e_g^y$ , onde x e y correspondem à população de elétrons de cada conjunto de orbitais do metal de transição.

**Resposta correta: O complexo diamagnético é o  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  porque apresenta configuração eletrônica  $t_{2g}^6 e_g^0$ .**

**Justificativa: A configuração  $t_{2g}^6 e_g^0$  apresenta todos os elétrons emparelhados, portanto, produzindo um complexo diamagnético. Já o complexo  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  tem configuração eletrônica  $t_{2g}^5 e_g^0$ , apresentando um elétron desemparelhado, o que lhe confere um caráter fracamente paramagnético.**

## Questões Química Orgânica

Sobre a estrutura molecular e as propriedades físicas dos ácido ftálico (ácido 1,2-benzoldicarboxílico) e tereftálico (ácido 1,4-benzoldicarboxílico) dadas na Tabela abaixo, atribua a classificação correta (verdadeiro ou falso) para cada uma das afirmativas:

Composto	Ponto de fusão (°C)	Solubilidade em água (g/100 mL)
ácido tereftálico	402	1,7
ácido ftálico	230	0,6

(V) são isômeros de posição

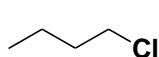
(V) a força intermolecular mais forte presente é eletrostática, do tipo dipolo-dipolo, especificamente ligações de hidrogênio

(F) a força intermolecular mais forte presente é dipolo induzido, sem a presença de ligações de hidrogênio

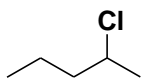
(V) o ácido 1,4-benzoldicarboxílico tem uma estrutura molecular mais simétrica e por isso, tem maior ponto de fusão.

(F) o ácido 1,2-benzoldicarboxílico não possui ligações de hidrogênio intramolecular, por isso é mais solúvel em água

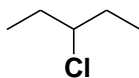
Considere os seguintes cloretos de alquila e atribua a classificação correta (verdadeiro ou falso) para cada uma das afirmativas:



(I)



(II)



(III)

(F) em uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem ( $S_N2$ ), a estrutura III reage mais rapidamente pois forma carbocátion terciário (mais estável).

(V) em uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem ( $S_N2$ ), a estrutura III reage mais lentamente pois forma complexo ativado mais impedido estericamente.

(F) O 3-cloropentano ao sofrer  $S_N2$  leva a um produto com inversão de configuração.

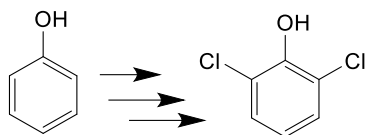
(V) O 2-cloropentano ao sofrer  $S_N2$  leva a um produto com inversão de configuração.

(F) Na presença de Iodeto de potássio em acetona, (III) é mais reativo do que (I).

(F) Na presença de etóxido de sódio em etanol, o haleto (I) forma majoritariamente 1-buteno

(V) Na presença de etóxido de sódio em etanol, os haletos (II) e (III) formam majoritariamente 2-penteno.

Sabendo-se que o fenol pode ser transformado no 2,4,6-triclorofenol (fungicida), atribua a classificação correta (verdadeiro ou falso) para cada uma das afirmativas.



(V) O fenol possui um anel aromático ativado para reações de Substituição eletrofílica aromática

(F) O fenol possui um anel aromático desativado para reações de Substituição eletrofílica aromática

(F) O fenol possui um anel aromático ativado para reações de Substituição nucleofílica aromática

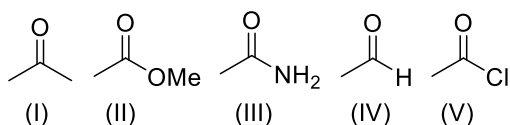
(F) Para obter exclusivamente 2,6-diclorofenol a partir do fenol, pode-se fazer uma reação de cloração direta do fenol, usando somente  $\text{Cl}_2$ .

(V) Para obter exclusivamente 2,6-diclorofenol a partir do fenol, é necessário proteger a posição 4 do fenol por uma reação de sulfonação, e a seguir fazer a cloração e ao final, a dessulfonação.

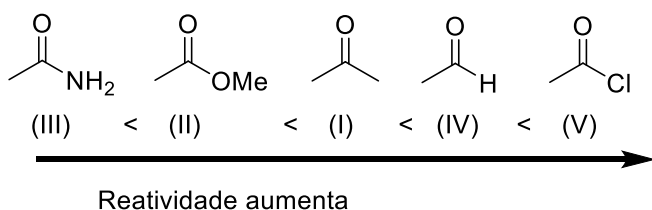
(F) Se necessária, a sulfonação do fenol deve ser feita em ácido sulfúrico diluído e aquecimento intenso ( $> 100\text{ }^\circ\text{C}$ ).

(V) Quando necessária a dessulfonação deve ser feita usando ácido sulfúrico em solução aquosa e aquecimento intenso ( $> 100\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Para a série de compostos carbonílicos dada abaixo: (a) Colocar os compostos em ordem crescente de reatividade em adições nucleofílicas na carbonila. (b) Justifique sua resposta.



**Resposta: (Paula Y. Bruice, 4ª Edição, volume 2, Página 149)**



**Justificativa:** o carbono carbonílico da carbonila é um centro eletrofílico (carga positiva parcial no carbono), então grupos retiradores de elétrons aumentam a eletrofilicidade da carbonila e grupos doadores de elétrons diminuem a reatividade. Amidas e ésteres são os menos reativos, pois possuem pares de elétrons não ligantes que conjugam com a carbonila, a seguir os ésteres que tem o mesmo efeito, mas menos pronunciado, pois o oxigênio é mais eletronegativo, as cetonas possuem metilas que não aumentam a eletrofilicidade da carbonila, pois doam elétrons, os aldeídos são mais reativos que cetonas, pois possuem um grupo doador de elétrons a menos que a cetona, e o cloreto ácido é o mais reativo, pois o cloro retira elétrons do carbono da carbonila por efeito  $-I$ . Ainda podem ser citados os efeitos estéricos para justificar a diferença de reatividade entre aldeído e cetona, assim como, o efeito de ressonância menos pronunciado no cloreto de acila quando comparado ao éster e amida.