

## GABARITO PROVA PPGQ-EDITAL 031/23

### FÍSICO-QUÍMICA (peso 0,625)

A direção temporal tem papel marcante no cotidiano das pessoas, embora a dinâmica newtoniana não distinga passado nem futuro. Se aquecermos um sistema macroscópico num ambiente adiabático, a temperatura se torna naturalmente uniforme e improvavelmente se observará o contrário, o que indica a direcionalidade do fator tempo. Portanto, sistemas macroscópicos são irreversíveis e migram do passado para o futuro e exibem, segundo o cosmólogo Sir Arthur Eddington, a seta do tempo. Qual a lei físico-química que melhor descreve essa observação ?

**Resposta:** O texto se refere À ENTROPIA DE UM DETERMINADO SISTEMA, ou seja, do aumento da entropia dos sistemas termodinâmicos, que é representado pela SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA, que diz: “nunca será observado, com o passar do tempo, um acúmulo de energia térmica em apenas um ponto do corpo”

Bibliografia: Grillo, A. V.. Termoquímica, Termodinâmica, Cinética química e estudo do equilíbrio. Editora Vestseller, 2021.

### FÍSICO-QUÍMICA (peso 0,625)

Considerando reações químicas que obedecem a equação de Arrhenius, qual ou quais das proposições abaixo, está(ão) ERRADA(S):

(I) Para reações bimoleculares, o fator pré-exponencial na equação de Arrhenius é proporcional à frequência de colisões, efetivas ou não, entre as moléculas dos reagentes.

(II) O fator exponencial na equação de Arrhenius é proporcional ao número de moléculas cuja energia cinética relativa é maior ou igual à energia de ativação da reação.

(III) Multiplicando-se o negativo da constante dos gases (R) pelo coeficiente angular da reta  $\ln k$  versus  $1/T$  obtém-se o valor da energia de ativação da reação.

(IV) O fator pré-exponencial da equação de Arrhenius é determinado pela intersecção da reta  $\ln k$  versus  $1/T$  com o eixo das abcissas.

**Resposta:** única errada: O fator pré-exponencial da equação de Arrhenius é determinado pela intersecção da reta  $\ln k$  versus  $1/T$  com o eixo das abcissas, ou seja, apenas a alternativa IV está errada.

**FÍSICO-QUÍMICA (peso 0,625)**

Em termos de ordem de reação, se considerarmos o processo físico de transformação do milho em pipoca pode ser um exemplo de reação química. Qual seria a ordem dessa reação considerando um rendimento de 100% para esse processo ?

**Resposta:** Um

**FÍSICO-QUÍMICA (peso 0,625)**

Para uma reação ocorrendo espontaneamente e a qualquer temperatura, assinalar a opção correta em termos de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ :

**Resposta:**  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S > 0$

### **QUÍMICA ANALÍTICA (peso 0,625)**

Os métodos eletroquímicos de análise podem ser subdivididos e organizados em dois grandes grupos: métodos sem a ocorrência de eletrólise (não-faradaicos) e métodos com a ocorrência de eletrólise (faradaicos) durante a análise. Partindo-se dessa classificação inicial, indique os únicos pares de métodos eletroquímicos que acontecem sem a ocorrência de eletrólise durante a medida.

**Resposta:** Potenciometria e Condutometria

### **QUÍMICA ANALÍTICA (peso 0,625)**

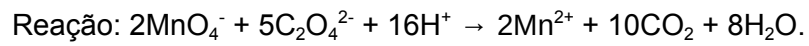
A Lei de Beer é empregada em diversas técnicas espectrofotométricas. Marque V ou F para as afirmações abaixo:

- ( ) A absorvância de uma solução está diretamente relacionada com a sua concentração;
- ( ) A Lei de Beer não possui limites e pode ser utilizada, inclusive para soluções com concentração superior a 0,01 mol/L.
- ( ) A lei de Beer se aplica estritamente quando forem utilizadas radiações monocromáticas. Para tanto, são utilizados diferentes seletores de comprimento de onda.
- ( ) Os espectrofotômetros fazem a medida da quantidade de luz transmitida (transmitância). A transmitância e concentração apresentam uma relação linear.
- ( ) Para se evitar desvios na lei de Beer, é recomendado que se utilize um comprimento de onda próximo ao máximo de absorção, no qual a absorvidade molar se altera pouco com o comprimento de onda.

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

**QUÍMICA ANALÍTICA (peso 0,625)**

A titulação de 0,2121 g de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (padrão primário) exigiu 43,31 mL de  $\text{KMnO}_4$ . Qual é a concentração molar da solução de  $\text{KMnO}_4$ ?



**Resposta:** 0,0146 mol L<sup>-1</sup>

## QUÍMICA ANALÍTICA (peso 0,625)

Com relação a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) explique:

a) Explicar as diferenças fundamentais entre os modos de separação por fase normal e fase reversa na HPLC. Exemplifique uma fase estacionária e uma fase móvel utilizada no modo de fase reversa e detalhe como é possível aumentar a força de eluição da fase móvel sugerida. (0,325)

**Resposta:** Fase normal (FN): utiliza a fase estacionária polar. Fase reversa (FR): utiliza a fase estacionária apolar. Uma fase estacionária utilizada na FR e a que contém grupamentos C18 ligados a um suporte. Solventes polares como água, metanol e acetonitrila são utilizados como solventes nas separações por FR. A diminuição da polaridade da fase móvel aumenta a força de eluição na FR.

b) Explicar os principais mecanismos de separação utilizados na HPLC (0,150)

**Resposta:** Partição: os solutos são separados com base na partição entre uma fase móvel líquida e uma fase estacionária revestida em um suporte sólido.

Adsorção: os solutos são separados com base em sua adsorção à superfície de um suporte.

Troca iônica: os solutos são separados por sua adsorção a um suporte contendo cargas fixas na superfície.

Exclusão: permite a separação dos analitos baseado no tamanho da molécula, baseando-se nas diferentes capacidades que os analitos tem de acessar os poros de um suporte.

Afinidade: trata-se de um método de separação com interações seletivas reversíveis.

Quiral: permite a separação das formas individuais de um composto quiral por meio de uma fase estacionária que também seja quiral.

c) Explicar a relação entre o tamanho de partícula da fase estacionária e a eficiência na separação cromatográfica. (0,150)

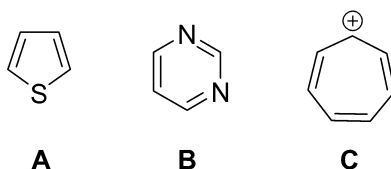
**Resposta:** A diminuição do tamanho de partícula da fase estacionária promove o aumento da eficiência da separação cromatográfica.

Bibliografia: D. S. Hage et al. Química Analítica e Análise Quantitativa. Pearson Prentice Hall, 2012. Capítulos 20 (pgs. 486 a 500) e Capítulo 22 (pgs 540 a 559).



## QUÍMICA ORGÂNICA (peso 0,625)

(1) Sobre os critérios de aromaticidade em compostos orgânicos, abaixo são apresentadas considerações para os compostos **A**, **B** e **C**. Sinalize cada consideração como **Verdadeira** ou **Falsa**.



( F ) Apenas os compostos **A** e **B** são aromáticos.

( F ) Apenas os compostos **B** e **C** são aromáticos.

( V ) Os compostos **A**, **B** e **C** são aromáticos.

( F ) O composto **A** possui 4 elétrons  $\pi$  e dois pares de elétrons não compartilhados do átomo de enxofre que ocupam orbitais híbridos  $sp^3$ .

( V ) O composto **C** contém seis elétrons  $\pi$  deslocalizados sobre sete átomos de carbono hibridizados  $sp^2$ .

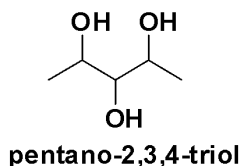
( F ) No composto **B** há dois átomos de nitrogênio hibridizados  $sp^2$  e cada um deles compartilha três elétrons para o sistema  $\pi$ .

( V ) O heteroátomo do composto **A** possui um par de elétrons não compartilhado que está no mesmo plano dos átomos de hidrogênio.

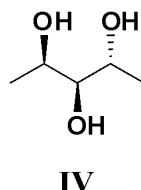
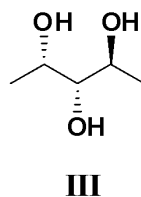
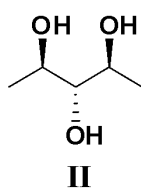
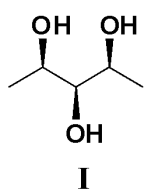
( V ) Cada heteroátomo do composto **B** possui um par de elétrons não compartilhado que está no mesmo plano dos átomos de hidrogênio.

**QUÍMICA ORGÂNICA (peso 0,625)**

Responda as questões relacionadas ao seguinte composto: pentano-2,3,4-triol. Identifique cada afirmativa como **Verdadeira** ou **Falsa**.



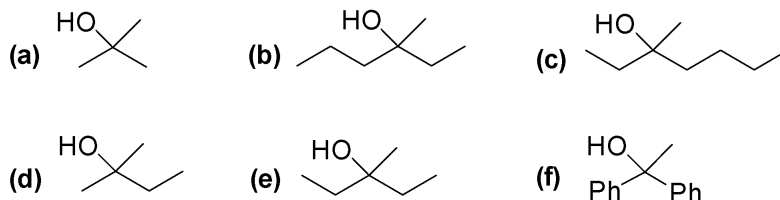
**Estereoisômeros:**



- ( V ) As estruturas I e II são diastereoisômeros.
- ( F ) As estruturas I e IV são enantiômeros.
- ( F ) O composto III possui plano de simetria.
- ( V ) As estruturas III e IV são enantiômeros.
- ( V ) As estruturas II e III são diastereoisômeros.
- ( F ) As estruturas II e IV são enantiômeros.
- ( V ) As estruturas I e III são diastereoisômeros.
- ( V ) Os estereoisômeros I e II são opticamente inativos porque são compostos meso (possuem plano de simetria).

## QUÍMICA ORGÂNICA (peso 0,625)

Um álcool terciário pode ser facilmente obtido a partir da reação de um reagente de Grignard e um éster. Quais dos álcoois abaixo não poderiam ser preparados usando esta metodologia. Explique.



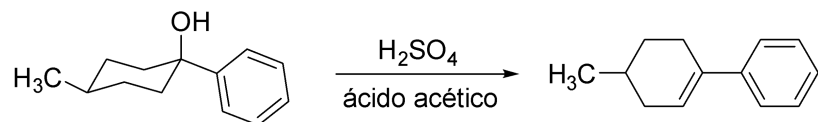
**RESPOSTAS:** Compostos (b) e (c).

Os ésteres reagem com dois equivalentes de um reagente de Grignard. O álcool terciário resultante **deverá ter**, no mesmo átomo de carbono que está ligado a hidroxila, dois grupos idênticos, provenientes do reagente de Grignard.

Bibliografia: F. A. Carey, Química Orgânica, 7ª edição, Vol. 1, Cap. 14, Seção 14.10, p. 620-621, Editora McGraw-Hill, Porto Alegre, 2011.

**QUÍMICA ORGÂNICA (peso 0,625)**

Analise as afirmações dadas a seguir para a reação mostrada abaixo:



- I) A reação corresponde a desidratação de um álcool benzílico em meio ácido.
- II) O mecanismo dessa reação envolve um intermediário do tipo carbocátion.
- III) A conformação em cadeira do cicloexano com o grupo OH em posição axial e *anti*-coplanar a um átomo de hidrogênio no carbono-2 do cicloexano é obrigatória para a ocorrência da reação.
- IV) A reação obedece a uma lei de velocidade de segunda ordem.

Estão **corretas** as afirmações:

**RESPOSTA:** Estão corretas as afirmações I e II.

**QUÍMICA INORGÂNICA (peso 0,625)**

Geometria e simetria moleculares são dois conceitos muito importantes para o entendimento da estrutura e propriedades espectroscópicas das substâncias químicas. Faça a relação entre as colunas adicionando a letra relacionada a geometria/simetria (coluna à esquerda) nos parênteses abertos relacionados aos complexos e moléculas (coluna à direita).

Geometria/simetria molecular		Espécie química	
(A)	Tetraédrica – $T_d$	( )	<i>fac</i> -[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ]
(B)	Tetraédrica – $C_{3v}$	( )	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>
(C)	Quadrática – $D_{4h}$	( )	[PdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
(D)	Quadrática – $C_{2v}$	( )	<i>cis</i> -[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]
(E)	Gangorra – $C_{2v}$	( )	CHCl <sub>3</sub>
(F)	T – $C_{2v}$	( )	[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl] <sup>+</sup>
(G)	Octaédrica – $O_h$	( )	IF <sub>3</sub>
(H)	Octaédrica – $D_{4h}$	( )	SF <sub>4</sub>
(I)	Octaédrica – $C_{2v}$	( )	[NiCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
(J)	Octaédrica – $C_{3v}$	( )	<i>trans</i> -[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>
(K)	Octaédrica – $C_{4v}$	( )	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup>

**Resposta:**

Espécie química	
(J)	<i>fac</i> -[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ]
(G)	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>
(C)	[PdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
(I)	<i>cis</i> -[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]
(B)	CHCl <sub>3</sub>
(D)	[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl] <sup>+</sup>
(F)	IF <sub>3</sub>
(E)	SF <sub>4</sub>
(A)	[NiCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
(H)	<i>trans</i> -[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>
(K)	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup>

**QUÍMICA INORGÂNICA (peso 0,625)**

Observe os pares de cátions e ânions complexos de ferro, cobalto e níquel e assinale as alternativas que se referem aos complexos com maior desdobramento de campo ligante. Escolha uma opção em cada par de complexos.

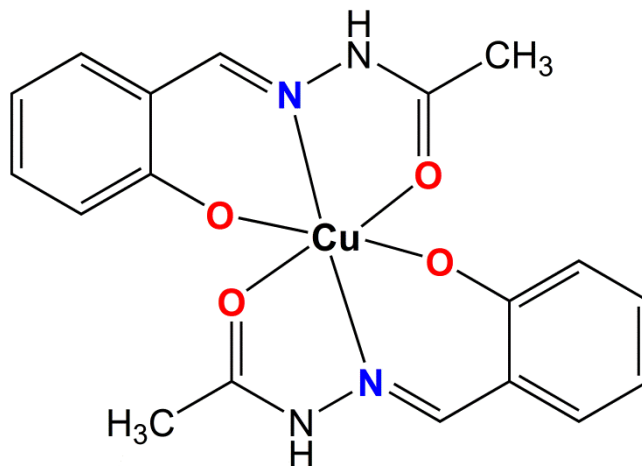
(1)	<input type="checkbox"/> $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ; <input type="checkbox"/> $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
(2)	<input type="checkbox"/> $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ; <input type="checkbox"/> $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
(3)	<input type="checkbox"/> $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ ; <input type="checkbox"/> $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
(4)	<input type="checkbox"/> $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ; <input type="checkbox"/> $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

**Resposta:**

<input checked="" type="checkbox"/> $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
<input checked="" type="checkbox"/> $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
<input checked="" type="checkbox"/> $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
<input checked="" type="checkbox"/> $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

**QUÍMICA INORGÂNICA (peso 0,625)**

Avalie a alternativa correta em relação ao complexo de cobre abaixo:



- a) O cátion complexo de Cu<sup>II</sup> apresenta uma carga 2-
- b) O cátion de cobre apresenta número de oxidação 2+ e geometria de pirâmide de base triangular.
- c) O cátion cobre doa densidade eletrônica ao nitrogênio sendo um exemplo de ligação iônica.
- d) Os oxigênios ligados ao anel aromático formam espécies de fenolatos, neutralizando a carga positiva do cátion.
- e) O cátion de cobre é uma base de Lewis.

**Resposta:** Os oxigênios ligados ao anel aromático formam espécies de fenolatos, neutralizando a carga positiva do cátion.

## QUÍMICA INORGÂNICA (peso 0,625)

Considere as seguintes informações sobre os compostos de titânio:

Composto	Coloração
TiF <sub>4</sub>	Branca
TiCl <sub>4</sub>	Branca
TiBr <sub>4</sub>	Alaranjada
TiI <sub>4</sub>	Marrom escura

Qual o motivo da coloração observada variar tanto para uma mesma classe de compostos?

**Resposta:** em todos os compostos, está presente o íon Ti<sup>4+</sup>. Este íon possui configuração eletrônica Ti<sup>4+</sup>: [Ar], portanto, é um sistema *d*<sup>0</sup> e espera-se a ausência de coloração (branco ou incolor) por não ser possível ocorrer transições eletrônicas *d-d*. No entanto, os ligantes halogenetos são ricos em elétrons, podendo ocorrer transições eletrônicas de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM), especialmente no caso dos íons Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>, que são mais polarizáveis devido ao maior raio iônico.

**Bibliografia:** WELLER, M. et al, Química Inorgânica, 6a Edição, Cap. 20, pp. 540-542, Editora Bookman, Porto Alegre, 2017.