

As respostas corretas estão grifadas em amarelo.

## Gabarito da Prova de Físico-Química

**Questão 1** - Explique a importância da equação de van't Hoff, para a dependência de K (constante de equilíbrio) em função da temperatura. (peso 0,625)

**Resposta:**

Van't Hoff estudou a dependência da constante de equilíbrio em função da temperatura, do qual é representada pela seguinte equação matemática:  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$  (Equação A)

Para determinarmos o valor da constante de equilíbrio na temperatura designado por  $T_2$  em termos do seu valor  $K_1$  na temperatura  $T_1$ , será necessário integrar a equação A.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Desenvolvendo a equação de van't Hoff, temos:  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$

$$d \ln K = \left( \frac{\Delta H^0}{RT^2} \right) \cdot dT$$

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d \ln K = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{1}{T^2} \right) \cdot dT$$

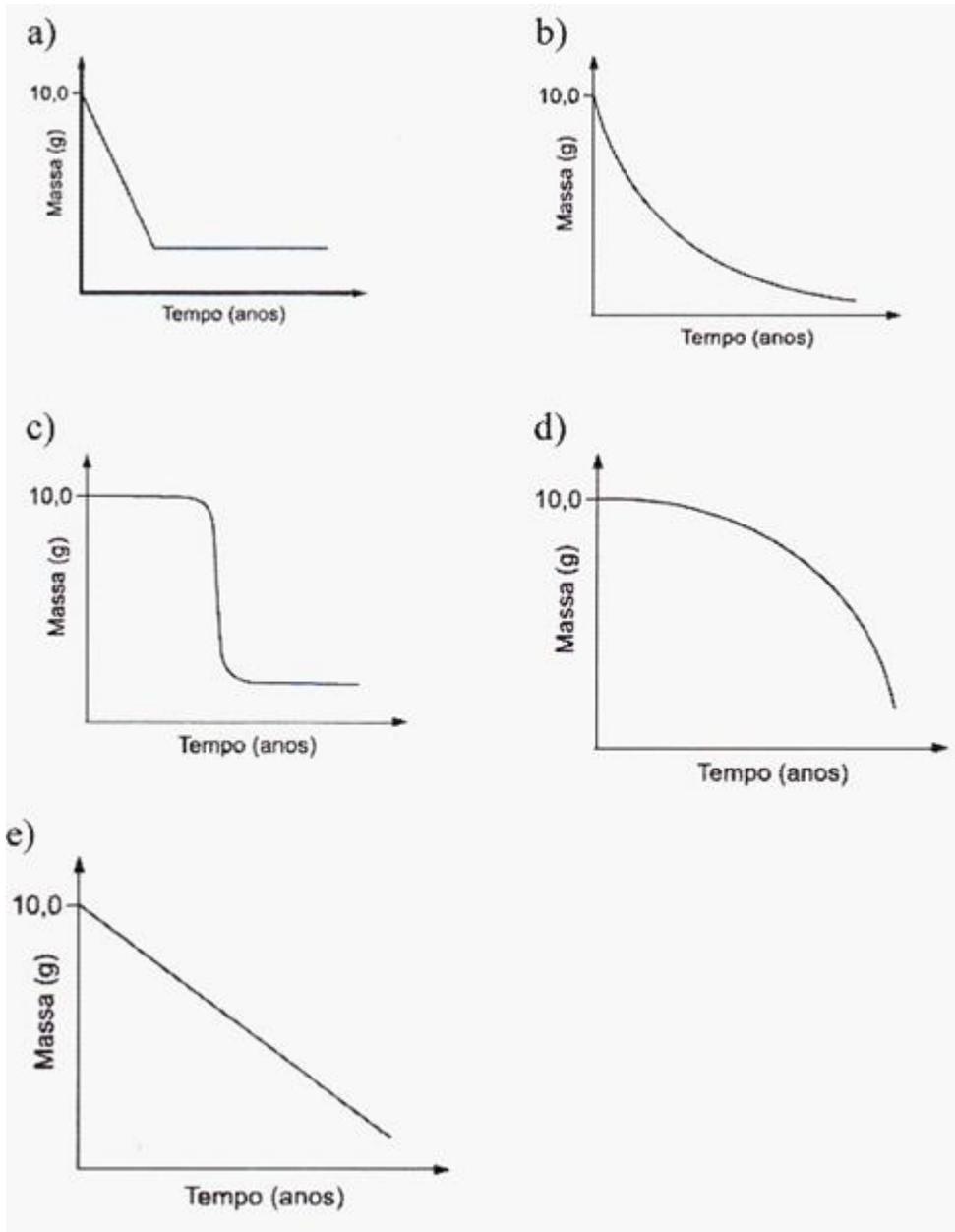
$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d \ln K = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{1}{T^2} \right) \cdot dT$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta H^0}{R} \times \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Observação: Para este estudo, leva-se em consideração que a variação da entalpia padrão da reação varia pouco com a temperatura em relação ao intervalo de integração.

Referência: GRILLO, A. V. VOL, I (GASES), II (TERMOQUÍMICA) E III (EQUILÍBRIO), Fortaleza, Editora Vestseller, 2022.

**Questão 2** - Das figuras abaixo, qual seria o decaimento que melhor representa 10 gramas de um material radioativo por diferentes anos? (peso 0,625)



- e
- a
- b
- c
- d

**QUESTÃO: ANULADA. Para todos os candidatos a questão foi considerada correta.**

**Questão 3** - A partir do sistema redox abaixo para um eletrodo padrão de hidrogênio, assinale a alternativa que apresenta a afirmação errada sobre a célula eletroquímica. (peso 0,625)

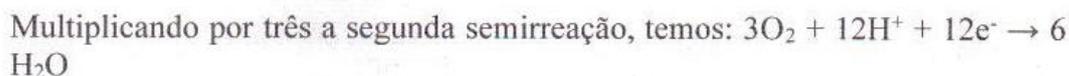
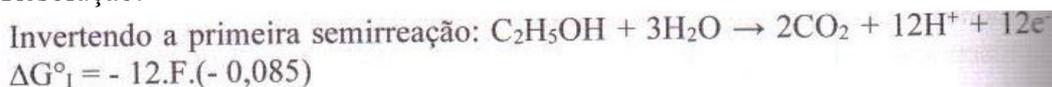


Considere que a semirreação I se passa no ânodo e a semirreação II, no cátodo.

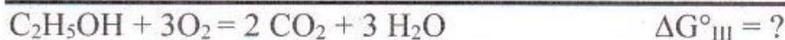
- a. A reação global é exotérmica.
- b. É um exemplo de uma célula de combustível.
- c. O potencial da célula é 1,44 V.
- d. A célula converte energia livre da reação de combustão do etanol em trabalho elétrico.
- e. O trabalho máximo (em módulo) é igual a 4171 kJ/mol de etanol.

**Resposta: letra "e"**

Resolução:



Somando as duas semirreações, temos:



$-12.F.E^\circ = -12.F.(- 0,085) + [-12.F.(+ 1,229)]$

$E^\circ = - 0,085 + 1,229 = + 1,144 \text{ V}$

Analisando os itens, temos:

I) Correto. Trata-se sim uma reação exotérmica, por se tratar de uma reação de combustão do etanol.

II) Correto. Trata-se sim de uma célula combustível, pelo fato do combustível que representa o etanol estar sendo queimado na presença do comburente (oxigênio molecular).

III) Correto. Conforme pode ser visualizado acima, o potencial é igual a + 1,144 volts.

IV) Incorreto. Sabendo que a variação da energia livre de Gibbs padrão é o trabalho máximo,

$\Delta G^\circ = -W_{\text{máximo}}$ , temos que:

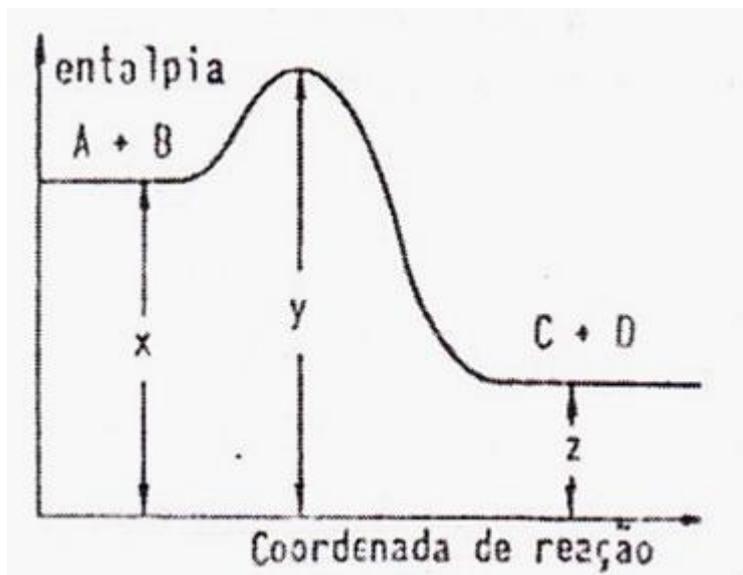
$\Delta G^\circ = - n.F.E^\circ$

$\Delta G^\circ = - 12 \text{ mol de e}^- \times (96500 \text{ C/mol e}^-) \times (+ 1,144)$

$\Delta G^\circ = - 1324,75 \text{ kJ}$ . Este valor corresponde para cada mol de etanol.

V) Correto. A célula converte sim energia livre da reação de combustão em energia elétrica, o que caracteriza uma célula à combustível.

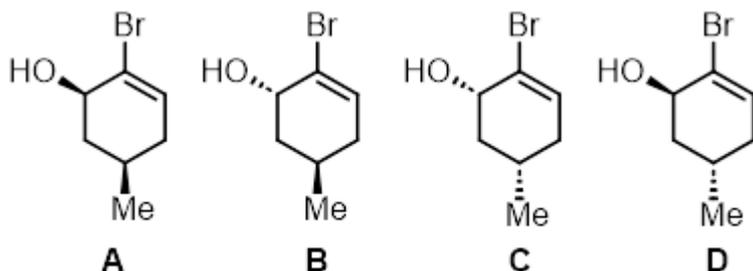
**Questão 4** - Analisando o gráfico abaixo, se adicionarmos um catalisador à reação, o comportamento esperado é que? (peso 0,625)



- a. Só aumentará  $x$
- b. Só diminuirá  $y$**
- c. Diminuirão  $y$  e  $z$
- d. Diminuirão igualmente  $z$ ,  $y$  e  $z$
- e. Só diminuirá  $z$

## Gabarito da Prova de Química Orgânica

**Questão 1** - Considerando os estereoisômeros abaixo, classifique as afirmações em verdadeira (V) ou falsa (F). (peso 0,625)

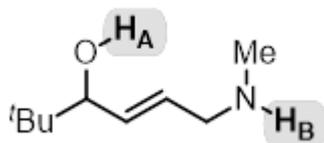


- ( ) As moléculas B e C são enantiômeros.
- ( ) A molécula C apresenta ambos os centros assimétricos com configuração *R*.
- ( ) As moléculas A e D são diastereoisômeros.
- ( ) As moléculas B e D são enantiômeros. Logo, apresentam todas as propriedades físicas distintas, inclusive a atividade óptica.
- ( ) Na molécula B, o centro assimétrico ligado à hidroxila (HO) apresenta configuração *S*, enquanto o centro assimétrico ligado à metila (Me), configuração *R*.
- ( ) O número total de estereoisômeros possíveis para as estruturas acima é de 8 (oito) estereoisômeros, faltando ainda 4 (quatro) estereoisômeros a serem representados.

Sendo assim, assinale a alternativa correta.

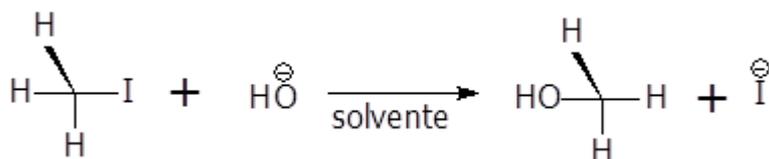
- a. V-V-F-V-F-V
- b. V-F-V-F-V-F
- c. F-F-F-V-V-V
- d. F-F-V-F-V-F**
- e. V-F-F-V-V-F

**Questão 2** - Considerando a molécula abaixo, na qual H<sub>A</sub> e H<sub>B</sub> estão destacados, assinale a alternativa correta. (peso 0,625)



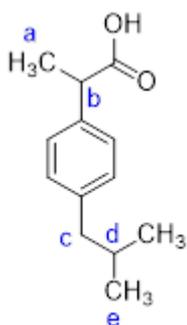
- H<sub>A</sub> é mais ácido. Sua base conjugada é mais estável devido a maior eletronegatividade do oxigênio, se comparado com a eletronegatividade do nitrogênio na base conjugada gerada pela desprotonação de H<sub>B</sub>.
- H<sub>B</sub> é mais ácido, pois apresenta pK<sub>a</sub> ~ 10.
- H<sub>B</sub> é mais ácido. O nitrogênio é mais eletronegativo que o oxigênio, deixando a ligação N-H<sub>B</sub> mais polarizada.
- H<sub>A</sub> é mais ácido. Sua base conjugada é estabilizada por efeito de ressonância com a ligação π adjacente.

**Questão 3** - Considerando a reação de Substituição Nucleofílica de segunda ordem (SN2) abaixo: Identificar o Nucleófilo e o Eletrófilo e escolher a opção mostra corretamente o orbital com que cada espécie participa da reação. (peso 0,625)



- a. HOMO ( $\sigma$ ) e LUMO ( $\sigma$ )
- b. HOMO ( $\sigma$ ) e LUMO ( $\pi^*$ )
- c. HOMO ( $\pi$ ) e LUMO ( $\sigma^*$ )
- d. LUMO ( $\pi^*$ ) e HOMO ( $n^*$ )
- e. HOMO ( $n$ ) e LUMO ( $\sigma^*$ )**
- f. LUMO ( $\pi^*$ ) e HOMO ( $n^*$ )

**Questão 4** - O ibuprofeno é um anti-inflamatório não esteroide (do inglês: *non-steroidal anti-inflammatory drug* – NSAID) derivado do ácido propiônico. A fórmula do ibuprofeno é ácido 2-(4-isobutilfenil) propiônico e seu desenvolvimento inicial foi em 1960, enquanto pesquisava-se por uma alternativa mais segura para a aspirina. Considerando a estrutura do ibuprofeno demonstrada abaixo: (peso 0,625)



(A) Indique como seria a multiplicidade de cada um dos sinais de hidrogênio (a, b, c, d, e) destacados na fórmula estrutural, no espectro RMN de <sup>1</sup>H de uma amostra de ibuprofeno.

Os hidrogênios a, b, c, d, e, possuem as seguintes multiplicidades, respectivamente: duplete, quarteto, duplete, noneto, duplete.

#### Referências:

R. M. Silverstein, F. X. Webster e D. J. Kiemle. **Identificação Spectrométrica de Compostos Orgânicos**, 7<sup>a</sup> Ed. LTC, RJ (2006), Pág. 141.

P. Y. Bruice. **Química Orgânica**, 4<sup>a</sup> Ed. Pearson, SP (2006), Pág. 528.

(B) Os hidrogênios b e d correspondem a H de grupos CH. Comente qual desses 2 sinais seria mais blindado/desblindado no espectro de RMN de <sup>1</sup>H. Justifique sua resposta.

O hidrogênio b é mais desblindado que d devido a ser vizinho de carbonila e anel aromático; ambos retiram densidade eletrônica deixando o núcleo mais desprotegido. Dessa forma ele recebe mais RF e entra em ressonância em frequências maiores, apresentando maior valor de deslocamento químico.

#### Referências:

R. M. Silverstein, F. X. Webster e D. J. Kiemle. **Identificação Spectrométrica de Compostos Orgânicos**, 7<sup>a</sup> Ed. LTC, RJ (2006), Pág. 133-139.

P. Y. Bruice. **Química Orgânica**, 4<sup>a</sup> Ed. Pearson, SP (2006), Pág. 529.

## Gabarito da Prova de Química Analítica

**Questão 1** - As reações de precipitação são utilizadas na Química Analítica, tanto em ensaios gravimétricos como volumétricos. Escolha somente as afirmações corretas: **(peso 0,625)**

I) Na gravimetria por precipitação, o analito é convertido em um precipitado solúvel. Então esse precipitado é filtrado, lavado para remoção de impurezas, convertido a um produto de composição conhecida por meio de um tratamento térmico adequado e pesado.

II) Uma solução de NaCl foi analisada por titulometria de precipitação para determinação de sua concentração. Para isso, 10 mL da amostra foi titulada com 32,75 mL de uma solução de AgNO<sub>3</sub> 0,0995 mol L<sup>-1</sup>. 1 mol de Ag<sup>+</sup> reage com 1 mol de Cl<sup>-</sup>. Resposta: 0,326 mol L<sup>-1</sup>.

III) A titulometria de precipitação baseia-se na medida do volume do titulante de concentração conhecida, necessário para precipitar completamente o analito que se deseja determinar. Neste tipo de titulação são empregados três tipos de indicadores: íon dicromato (Método de Mohr), adsorção (Método de Fajans) e ferro (III) (Método de Volhard).

**Estão corretas as afirmativas:**

a. F, V, F

b. F, F, F

c. V, V, V

d. V, F, V

**Questão 2** - Os eletrodos de trabalho empregados nas medidas voltamétricas e amperométrica são materiais condutores ou semi-condutores. Das alternativas abaixo, qual dos elementos em estado sólido ou líquido não pode ser empregado como eletrodo de trabalho? (peso 0,625)

- a. Platina
- b. Prata
- c. Mercúrio
- d. Nitrogênio
- e. Carbono

**Questão 3** - Sobre as diferentes técnicas cromatográficas, é correto afirmar que: **(peso 0,625)**

- a. na cromatografia de adsorção, quanto mais fortemente o soluto for adsorvido, mais rapidamente se deslocará através da coluna cromatográfica.
- b. na cromatografia de exclusão molecular, as moléculas são separadas pelo tamanho, ou seja, os solutos maiores passam com maior velocidade pela coluna.
- c. a cromatografia de afinidade utiliza interações específicas entre um tipo de soluto e uma segunda molécula, que se encontra na fase móvel.
- d. na cromatografia de partição, o soluto encontra-se em equilíbrio entre a fase estacionária sólida e a fase móvel, que, no caso de cromatografia a gás, vem a ser um gás fluído.
- e. na cromatografia de troca iônica, os íons do soluto, com carga oposta aos íons da fase estacionária, são atraídos para a fase móvel por forças de natureza eletrostática.

**Questão 4** - Diferentes fontes são utilizadas para a produção da radiação necessária para permitir as medidas espectroscópicas. As fontes espectroscópicas podem ser contínuas ou de linhas. Neste sentido responda:

a) Diferenciar fontes de linhas e contínuas. **(peso 0,325)**

As fontes espectroscópicas são de dois tipos: fontes contínuas, as quais emitem radiação cuja intensidade se altera lentamente em função do comprimento de onda e fontes de linhas, as quais emitem um número limitado de linhas espectrais, cada uma delas abrangendo uma região muito limitada de comprimento de onda. O espectro de linhas é formado por uma série de picos agudos e bem-definidos resultantes da excitação de átomos isolados. O espectro de bandas é composto de diversos grupos de linhas tão próximas que não podem ser completamente resolvidas.

b) Aplicação de fontes de radiação na espectrometria de absorção molecular e espectrometria de absorção atômica. **(peso 0,300)**

As fontes contínuas mais largamente empregadas na espectrometria de absorção molecular são a lâmpada de tungstênio, deutério e xenônio. Geralmente, essas lâmpadas operam a uma temperatura de cerca de 2.900 K, a qual produz radiação útil a partir de cerca de 350 até 2.200 nm. A fonte de radiação mais útil para a espectroscopia de absorção atômica é a lâmpada de cátodo oco. Esta consiste em um ânodo de tungstênio e de um cátodo cilíndrico selado em um tubo de vidro, contendo um gás inerte, como o argônio, a pressões de 1 a 5 torr. O cátodo é fabricado com o metal do analito ou serve de suporte para um recobrimento desse metal

**Referência bibliográfica:** D.A. Skoog, D.M. West, F. J. Holler, S.R. Crouch. Fundamentos de Química Analítica: Tradução da 8ª edição norte-americana. Capítulos 24 e 25.

## Gabarito da Prova de Química Inorgânica

**Questão 1** - Com relação às propriedades periódicas dos elementos químicos: **(peso 0,625)**

(I) A entalpia de afinidade eletrônica e a energia de ionização representam a energia envolvida na perda e no ganho de um elétron por um átomo, respectivamente.

(II) No grupo principal devido a um aumento na carga nuclear efetiva ao longo de um período, o raio atômico geralmente diminui e a energia de ionização aumenta.

(III) À medida que o número de prótons aumenta em uma série de íons isoeletrônicos, o balanço entre a atração elétron-próton e a repulsão elétron-elétron desloca-se em favor da atração, e os raios aumentam.

(IV) O valor da entalpia de afinidade eletrônica do flúor é menos negativo do que o valor para o cloro.

(V) A remoção de elétrons dos níveis internos requer menos energia do que a remoção de um elétron de valência. Os elétrons dos níveis internos não são perdidos em reações químicas.

As sentenças verdadeiras são?

a) I, II e IV

**b) Somente a II e IV**

c) I, II, III e IV

d) Somente a II

b) todas as alternativas

Resposta: b

**Questão 2** - Utilizando os conceitos da Teoria dos Orbitais Moleculares indique determine se qual alternativa apresenta somente as moléculas paramagnéticas: **(peso 0,625)**

(Dados os números atômicos; O = 8; N = 7 e C = 6)

- a)  $O_2$ , NO,  $C_2^+$
- b)  $O_2$ ,  $NO^+$ ,  $C_2$
- c)  $O_2^+$ ,  $NO^-$ ,  $N_2$
- d)  $O_2^-$ ,  $N_2$ ,  $C_2$
- e)  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_2$

Resposta a

**Questão 3** - Com relação aos complexos dos metais dos blocos d e f: **(peso 0,625)**

(I) A teoria do campo ligante explica a sequência da série espectroquímica.

(II) A teoria do campo cristalino é um modelo eletrostático que prevê que os orbitais d em um complexo de metal não são degenerados e o padrão de desdobramento dos orbitais d depende do campo cristalino, sendo este determinado pelo arranjo e tipo de ligantes.

(III) A teoria de ligação de valência explica tanto a geometria quanto as cores dos compostos do bloco d.

(IV) O efeito Jahn-Teller explica o fato do  $\text{Cu}^{2+}$  geralmente sofrer distorção tetragonal.

(V) Os isômeros de coordenação só são possíveis para sais em que cátion e ânion são íons complexos. Os isômeros surgem da troca de ligantes entre os dois centros do metal.

As sentenças falsas são?

a) II, III e IV

b) Somente a I e IV

c) I, III e IV

**d) Somente a III**

b) todas as alternativas

Resposta: d

**Questão 4** - O Pd II possui uma tendência de formar complexos de coordenação 4. Um desses compostos é o  $\text{PdCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ .

- a) Sugira uma coordenação apropriada para a formulação desse composto. **(peso 0,325)**

**Composto dado:**  $\text{PdCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$

Este composto é um complexo de paládio (Pd) com amônia ( $\text{NH}_3$ ) e cloretos ( $\text{Cl}^-$ ). O paládio geralmente forma complexos com geometria quadrada planar no estado de oxidação +2. No composto, temos dois cloretos e três moléculas de amônia.

A fórmula sugerida, considerando a coordenação mais apropriada para o  $\text{Pd}^{2+}$ , seria

**$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ .**

**Justificativa:**

O paládio no estado de oxidação +2 ( $\text{Pd}^{2+}$ ) tende a formar complexos de coordenação 4. Neste caso, a geometria quadrada planar é comum. A fórmula  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$  indica que três moléculas de amônia estão coordenadas ao paládio, enquanto um íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) também está coordenado, e o outro cloreto está presente como íon fora da esfera de coordenação (contraíon).

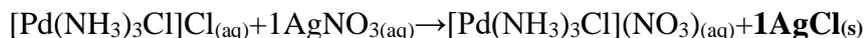
- b) Suponha que uma solução aquosa do componente é tratada com um excesso de  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ . Quantos mols de  $\text{AgCl}(\text{s})$  é formado por mol de  $\text{PdCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ . **(peso 0,300)**

Formação de  $\text{AgCl}(\text{s})$  ao tratar com  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$

Quando o composto  $\text{PdCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$  é tratado com excesso de  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ , os íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) presentes na solução reagem com o  $\text{Ag}^+$  para formar  $\text{AgCl}(\text{s})$ , que é um precipitado.

A fórmula do composto é  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ . Isso significa que há 2 íons  $\text{Cl}^-$  disponíveis por fórmula unitária do composto: um íon cloreto está dentro da esfera de coordenação e o outro fora da esfera de coordenação.

A reação com  $\text{AgNO}_3$  pode ser representada da seguinte forma:



Para cada mol de  $\text{PdCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ , são formados 1 mols de  $\text{AgCl}$ .

**Resposta:** São formados 1 mols de  $\text{AgCl}(\text{s})$  por mol de  $\text{PdCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ .

Utilizamos conceitos básicos de química de coordenação e reações de precipitação. As seguintes referências serviram de base para a elaboração da questão.

Referências Bibliográficas:

1. **Atkins, P., & Shriver, D. (2010). *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press.** Este livro aborda a química de coordenação e descreve as geometrias comuns dos complexos metálicos, como a geometria quadrada planar para compostos de paládio.

2. **Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., & Bochmann, M. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons.**  
Esse é um clássico da química inorgânica, oferecendo explicações detalhadas sobre a formação de complexos de coordenação e suas propriedades.
3. **Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements*. Elsevier.**  
Este livro fornece uma visão abrangente sobre as propriedades e comportamentos dos elementos, incluindo o paládio e seus complexos de coordenação.
4. **Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2018). *Inorganic Chemistry*. Pearson Education.**  
Aborda reações de precipitação e a estequiometria das reações de complexos inorgânicos, como a reação de cloretos com nitrato de prata.