

# GABARITO PROVA DE SELEÇÃO PPGQ

## EDITAL DE SELEÇÃO 065/2024 - 1ª JANELA

### PROVA DE QUÍMICA INORGÂNICA

**Questão 1.** Considere as afirmações abaixo sobre ligação química, teoria do orbital molecular (TOM), teoria da ligação de valência (TLV) e hibridização:

- i) Na Teoria do Orbital Molecular (TOM), a ordem de ligação é calculada como metade da diferença entre o número de elétrons em orbitais ligantes e anti-ligantes.
- ii) A teoria da ligação de valência (TLV) explica que as ligações covalentes são formadas pela sobreposição máxima de orbitais atômicos e sempre prevê ligações sigma como sendo mais fortes que ligações pi.
- iii) No íon  $\text{CO}_2^{2-}$  os orbitais híbridos  $sp^2$  são utilizados para explicar a geometria trigonal planar do ânion.
- iv) A hibridização  $sp^3d^2$  está presente no octeto expandido do  $\text{SF}_6$ , justificando sua geometria octaédrica.
- v) De acordo com a TOM, moléculas como  $\text{O}_2$  possuem caráter paramagnético devido à presença de elétrons desemparelhados em orbitais moleculares anti-ligantes  $\pi^*$ .

**Assinale a alternativa que contém somente as afirmativas falsas:**

- a) i, ii e iii
- b) i e iv
- c) ii e iii
- d) todas as opções são verdadeiras
- e) somente a ii é falsa

**Gabarito:**

- i) Verdadeira: A definição de ordem de ligação na TOM está correta.
- ii) Falsa: Embora a TLV explique a sobreposição de orbitais, ela não estabelece que ligações sigma são sempre mais fortes que ligações pi, pois isso depende do sistema considerado.
- iii) Falsa: O íon  $\text{CO}_2^{2-}$  tem geometria linear, e a hibridização envolvida no carbono é  $sp$  e não  $sp^2$ .
- iv) Verdadeira: A geometria octaédrica de  $\text{SF}_6$  é corretamente explicada pela hibridização  $sp^3d^2$ .
- v) Verdadeira:  $\text{O}_2$  é paramagnético, de acordo com a TOM, devido aos elétrons desemparelhados nos orbitais  $\pi^*$ .

**Resposta correta: c) ii e iii.**

**Questão 2.** Abaixo estão relacionadas a Coluna 1 (Conceitos de química inorgânica do estado sólido) e a Coluna 2 (descrições ou exemplos). Correlacione corretamente as opções da Coluna 1 com as da Coluna 2.

Coluna 1 (Conceitos)	Coluna 2 (Descrições ou exemplos)
(A) Nanomateriais	(1) Maior energia ocorre em sólidos iônicos com cátions e ânions de menor raio e maior carga.
(B) Sólidos iônicos	(2) Estruturas cristalinas organizadas em arranjos cúbicos compactos ou hexagonais, com ligação metálica.
(C) Sólidos metálicos	(3) Redução do tamanho para a escala nanométrica modifica propriedades físicas e químicas, como reatividade e condutividade.
(D) Energia reticular	(4) Propriedade periódica que diminui ao longo de um período e aumenta ao longo de um grupo na tabela periódica.
(E) Raio atômico	(5) Determinado pela capacidade de deslocamento de elétrons livres em orbitais deslocalizados.
(F) Condução elétrica em sólidos metálicos	(6) Estruturas cristalinas compostas por redes de cátions e ânions com alta força eletrostática.
(G) Tamanho do ânion em sólidos iônicos	(7) Geralmente maior que o do cátion correspondente devido ao aumento do número de elétrons em relação ao núcleo.

Assinale a alternativa que contém somente a combinação correta:

- a) A-3, B-6, C-2, D-1, E-4, F-5, G-7
- b) A-2, B-3, C-6, D-4, E-7, F-5, G-1
- c) A-3, B-1, C-2, D-6, E-7, F-4, G-5
- d) A-6, B-2, C-3, D-1, E-5, F-7, G-4

**Gabarito:**

A-3: Nanomateriais apresentam propriedades alteradas devido à redução para escala nanométrica.

B-6: Estruturas de sólidos iônicos formam redes compostas por cátions e ânions, ligadas por forças eletrostáticas.

C-2: Sólidos metálicos possuem arranjos compactos com ligação metálica.

D-1: Energia reticular é maior com cátions e ânions de menor raio e maior carga.

E-4: O raio atômico é uma propriedade periódica que varia ao longo de períodos e grupos.

F-5: Sólidos metálicos conduzem devido aos elétrons livres deslocalizados.

G-7: O ânion é geralmente maior que o cátion correspondente devido ao aumento do número de elétrons.

**Resposta correta: a) A-3, B-6, C-2, D-1, E-4, F-5, G-7.**

**Questão 3.** Sobre os complexos de coordenação, considere as afirmações abaixo e assinale a alternativa incorreta.

- a) A distorção de Jahn-Teller ocorre em complexos de metais de transição quando há uma degenerescência eletrônica em orbitais d, levando a uma alteração na simetria geométrica para minimizar a energia do sistema. Complexos com configuração  $d^9$ , como  $\text{Cu}^{2+}$ , são exemplos clássicos.
- b) Os valores de energia de estabilização do campo ligante (EECL) aumentam com a força do campo ligante e são diretamente proporcionais à posição do metal na série espectroquímica. Por isso, ligantes fortes como  $\text{CN}^-$  ou CO geram maiores valores de EECL.
- c) Complexos  $d^8$  de metais da segunda e terceira linhas, como  $\text{Pt(II)}$ ,  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{Rh(I)}$ ,  $\text{Ir(I)}$  frequentemente adotam geometrias quadrado-planar devido à forte interação do campo ligante e à relatividade que influencia os orbitais d
- d) Na série espectroquímica, o ligante  $\text{Cl}^-$  é considerado um ligante forte e está localizado próximo ao final da série, resultando em uma grande separação dos orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$ .
- e) Complexos de metais de transição podem exibir diferentes geometrias e propriedades magnéticas dependendo da força do campo ligante, do número de elétrons d, e do efeito Jahn-Teller, além de outros fatores como efeitos relativísticos para metais pesados.

**Gabarito:**

**Resposta correta d) Incorreta:**

*Explicação:* O ligante  $\text{Cl}^-$  é um ligante fraco, localizado no início da série espectroquímica, resultando em menor separação entre os orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$

**Questão 4** Considere a reação de oxirredução do composto organometálico pentacarbonil de manganês em meio básico.

A equação não balanceada é:



- Calcule a quantidade de  $\text{OH}^-$  necessária para reagir completamente com 0,05 mols de  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$
- Determine a massa de  $\text{MnO}_2$  formada nessa reação. (Obs. considerar os algarismos significativos).
- Explique como a substituição de um ligante monodentado de monóxido de carbono no  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  por um ligante quelante, como a etilenodiamina (en), afeta a cinética de dissociação do complexo e explique qual o impacto dessa substituição na estabilidade do complexo resultante.

**Gabarito:**

- Equação balanceada: *(para balancear utiliza-se o método de oxirredução em meio básico)*



- 1 mol de  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  reage com 8 mols de  $\text{OH}^-$  · então para 0,05 mol de  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  são necessários *0,4 mols de  $\text{OH}^-$* .

•

**Resposta correta: 0,4 mols de  $\text{OH}^-$ .**

- A cada 1 mol de  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  são obtidos 2 mols de  $\text{MnO}_2$ , então para 0,05 mol de  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  são produzidos 0,1 mols de  $\text{MnO}_2$ . Se cada 1 mol de  $\text{MnO}_2$  correspondem a 86,94 gramas, 0,1 mols são *8,694 gramas de  $\text{MnO}_2$* .

c)

**Resposta correta: 8,694 gramas de  $\text{MnO}_2$**

c) A substituição de um ligante monodentado de monóxido de carbono por um ligante quelante, como a etilenodiamina, aumenta a estabilidade do complexo devido ao efeito quelato, ou seja, à formação de anéis estáveis entre o metal e ligantes polidentados, resultando em interações mais fortes e ligações mais curtas. Além disso, a substituição de múltiplos ligantes monodentados por um único ligante quelante libera mais moléculas ou íons no meio, aumentando a entropia do sistema e favorecendo a formação do complexo. Isso resulta em uma diminuição na taxa de dissociação, tornando o complexo mais inerte.

**Referências utilizadas**

- Brown, Lemay, Bursten – Química – A Ciência Central – 9ª Edição
- Mahan – Química – Um Curso Universitário – 1ª Edição
- Miessler, Fischer, Tarr – Química Inorgânica – 5ª Edição
- Huheey – Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity – 4th Edition
- Kaim, Schwederski – Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life: An Introduction and Guide – 1<sup>st</sup> Edition

## PROVA DE QUÍMICA ANALÍTICA

**Questão 1.** Dentre os mecanismos de separação abaixo elencados, marcar o único mecanismo de separação possível na cromatografia gasosa:

- a. Cromatografia de exclusão molecular
- b. Cromatografia de troca iônica
- c. Cromatografia de partição
- d. Cromatografia por afinidade

Resposta: Cromatografia de partição

**Questão 2.** As lâmpadas de tungstênio e deutério são amplamente utilizadas na espectrofotometria molecular. Neste sentido responda:

a) Utilização destas lâmpadas nas regiões do visível e ultravioleta do espectro eletromagnético; (0,200)

**Resposta:** A lâmpada de tungstênio pode ser utilizada na região do visível, enquanto a lâmpada de deutério pode ser utilizada na região do ultravioleta;

b) Qual a lâmpada mais apropriada para ser utilizada na determinação da quantidade de Fe na transferrina, sabendo que o complexo do Fe com a transferrina possui comprimento de onda de máxima absorção em 562 nm? (0,200)

**Resposta:** A lâmpada de tungstênio

c) Qual a função da prova em branco na espectrofotometria? (0,225)

**Resposta:** A prova em branco na espectrofotometria permite descontar a absorbância proveniente de impurezas presentes nos reagentes e vidrarias.

**Fonte:** Daniel C. Harris. Análise Química Quantitativa. Capítulos 19, 20 e 21.

### Questão 3

Com relação à potenciometria, temos as seguintes afirmações:

- ( ) Os principais eletrodos de referência são: o eletrodo prata-cloreto de prata e calomelano;
- ( ) Os principais eletrodos indicadores são: metálicos e de íon seletivos;
- ( ) O potencial dos eletrodos metálicos e íon seletivos está baseado em processos redox que acontecem em suas superfícies;
- ( ) O eletrodo combinado de pH dispensa a calibração prévia para as medidas de potenciometria direta e a resposta nernstiana é 59,16 mV para cada unidade de pH a 25 °C;
- ( ) Nas medidas de fluoreto deve-se diluir a amostra e o padrão de calibração em solução tampão (TAFIT) com elevada força iônica. Nestas condições o coeficiente de atividade é constante para a solução do padrão de calibração e a amostra.

Identificar as afirmações verdadeiras e falsas e escolher a opção correta abaixo:

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

Resposta correta: V, V, F, F, V.

#### Questão 4

Na titulação de 25 ml de uma solução de  $\text{FeSO}_4$  (na presença de ácido sulfúrico) foram gastos 7,9 mL de uma solução padrão de  $\text{Ce}^{4+}$ , 0,100 mol l<sup>-1</sup>. Qual a massa de ferro, em mg, contida na solução de  $\text{FeSO}_4$ ? Além disso, escolha a opção que contém as afirmações corretas sobre a volumetria de oxi-redução utilizando solução padrão de  $\text{Ce}^{4+}$  como titulante.  $\text{Fe} = 55,6 \text{ g mol}^{-1}$ .

Neste sentido, escolha a alternativa que apresenta as opções corretas abaixo:

$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  .  $E_0 = 0,77 \text{ V}$ .

$\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ .  $E_0 = 1,44 \text{ V}$ .

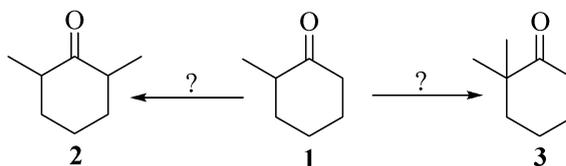
- 43,9 mg  $\text{Fe}^{2+}$ ; 1 mol  $\text{Ce}^{4+}$  reage com 1 mol  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Ce}^{4+}$  é o agente redutor, requer uso de indicador redox apropriado.
- 4390 mg  $\text{Fe}^{2+}$ ; 1 mol  $\text{Ce}^{4+}$  reage com 1 mol  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Ce}^{4+}$  é o agente oxidante, requer uso de indicador redox apropriado.
- 439 mg  $\text{Fe}^{2+}$ ; 1 mol  $\text{Ce}^{4+}$  reage com 1 mol  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Ce}^{4+}$  é o agente redutor, requer uso de indicador redox apropriado.
- 43,9 mg  $\text{Fe}^{2+}$ ; 1 mol  $\text{Ce}^{4+}$  reage com 1 mol  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Ce}^{4+}$  é o agente oxidante, dispensa uso de indicador redox apropriado.
- 43,9 mg  $\text{Fe}^{2+}$ ; 1 mol  $\text{Ce}^{4+}$  reage com 1 mol  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Ce}^{4+}$  é o agente oxidante, requer uso de indicador redox apropriado.

Resposta: 43,9 mg  $\text{Fe}^{2+}$ ; 1 mol  $\text{Ce}^{4+}$  reage com 1 mol  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Ce}^{4+}$  é o agente oxidante, requer uso de indicador redox apropriado.

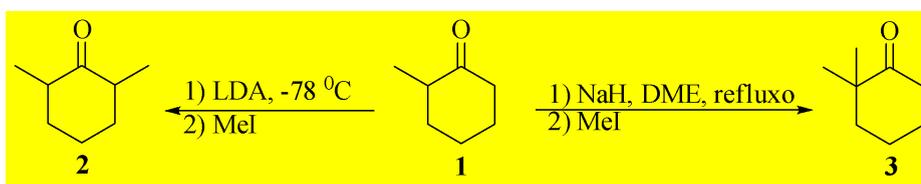
## PROVA DE QUÍMICA ORGÂNICA

### Questão 1

Considerando o esquema abaixo: (a) sugira os reagentes e as condições reacionais para as duas transformações abaixo; (b) Explique a sua escolha.



Resposta:



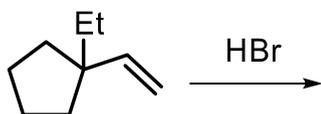
A reação de 1 para 2 ocorre via enolato cinético, seguido de alquilação. O enolato cinético é formado preferencialmente por uma base mais forte e impedida (LDA) a qual remove o hidrogênio mais ácido e menos impedido para a etapa seguinte de alquilação.

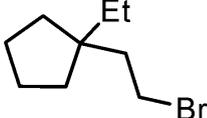
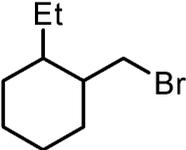
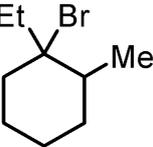
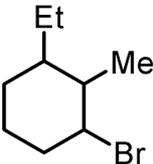
A reação de 1 para 3 ocorre via enolato termodinâmico, seguido de alquilação. A reação de 1 com NaH e aquecimento forma o enolato termodinâmico, mais estável.

Referências: JACS, 1968, 4464 e JOC, 1963, 3362.

## Questão 2

Considerando que intermediários carbocátion podem facilmente sofrer processo de rearranjo para atingir espécies mais estáveis, assinale qual produto é formado majoritariamente na reação abaixo.

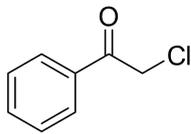
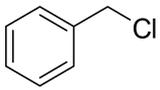
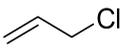
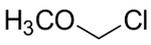


- a)  b) 
- c)  d) 

Resposta: Alternativa C.

### Questão 3

Considerando os substratos abaixo frente a uma reação de Substituição Nucleofílica de Segunda Ordem ( $S_N2$ ), utilizando o iodeto como nucleófilo, assinale (V) para verdadeiro e (F) para falso e indique a alternativa correta.

					
(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)

(F) O substrato (I) é muito reativo devido a estabilidade do carbocátion secundário.

(V) O substrato (V) é um substrato alílico de alta reatividade tanto para  $S_N1$  quanto  $S_N2$ . O substrato pode, ainda, sofrer  $S_N2'$ .

(V) Em termos de velocidade de reação, substrato benzílico (III) tem reatividade equivalente ou maior que o substrato metílico (IV).

(V) O substrato (II) é o mais reativo, pois o orbital  $\sigma^*$  da ligação C-Cl é o orbital LUMO de menor energia, suscetível ao ataque do nucleófilo.

(F) No substrato (II) o ataque do nucleófilo pode ocorrer na carbonila de forma irreversível, o que irá diminuir o rendimento da reação  $S_N2$ .

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

Página 342, Livro: Organic Chemistry – Clayden; 2ed.

#### Questão 4

Considerando as reações ácido-base abaixo, assinale a(s) alternativa(s) que explicam a posição no equilíbrio em cada caso e indique a alternativa correta.

(A)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- + \text{NH}_4^+$
(B)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$

(a) ( ) Na reação A, o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes em função de que o ácido acético é um ácido orgânico fraco.

(b) (x) Na reação B, o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes devido ao etanol atuar como um ácido mais fraco, com um valor de pKa maior (pKa = 15,9) do que a espécie ácida carregada formada nos produtos da reação (pKa = 10,7).

(c) ( ) Na reação , o equilíbrio é deslocado no sentido dos produtos devido a formação de espécies iônicas fracas.

(d) (x) Na reação A, o equilíbrio é deslocado no sentido dos produtos, em função de que a base conjugada formada é bastante estabilizada por conjugação de elétrons com o grupo carbonila.

(e) ( ) Não há deslocamento de equilíbrio nas reações ácido-base demonstradas, em função de que a velocidade da reação direta é igual a velocidade da reação inversa.

( ) Alternativas (a) e (b) estão corretas.

(x) Alternativas (b) e (d) estão corretas.

( ) Alternativas (a) e (c) estão corretas.

( ) Somente a alternativa (e) está correta.

( ) Nenhuma alternativa está correta.

**Resposta: Alternativas (b) e (d) estão corretas.**

## PROVA DE FÍSICO-QUÍMICA

### Questão 1

Considerando uma pilha, se duplicarmos, tanto a quantidade (concentração) de cada espécie, quanto o número de elétrons, qual seria a resposta do potencial:

- a. Duplica
- b. Reduz a metade
- c. Eleva-se ao quadrado
- d. Se reduz a raiz quadrada
- e. Não varia

Resposta: Não varia

## Questão 2

Considerando uma reação genérica em fase gasosa de ordem zero em relação a um reagente X, qual seria a afirmação correta ?

- a. A velocidade inicial de X é maior que sua velocidade média.
- b. A velocidade inicial de X varia com a concentração inicial de X.
- c. A velocidade de consumo de X permanece constante durante a reação.
- d. O gráfico do logaritmo natural de X versus o inverso do tempo é representado por uma reta.
- e. O gráfico da concentração de X versus tempo é representado por uma curva exponencial decrescente.

**Resposta: A velocidade de consumo de X permanece constante durante a reação.**

### Questão 3

Em termos qualitativos e sem o uso de formalismo matemático, como se explica o fato da quantidade de calor trocado na vaporização de um mol de água no estado líquido ser significativamente maior do que o calor trocado na fusão da mesma quantidade de água no estado sólido ?

#### Resposta:

##### Resolução

Durante a fusão apenas enfraquecemos as ligações por hidrogênio entre as moléculas enquanto que durante a ebulição rompemos todas as ligações por hidrogênio entre as moléculas de água. Assim, gasta-se muito mais energia durante a ebulição do que na fusão.

Fonte:

Grillo, A. V. Equilíbrio Iônico & Eletroquímica, Vestseller, 2022

Considerando um catalisador adequado para a reação direta e exotérmica de  $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(g)}$ , este:

- Deverá ser um bom inibidor para a reação de decomposição térmica do  $\text{NH}_{3(g)}$ .
- Formará maior quantidade de  $\text{NH}_{3(g)}$ , no equilíbrio, somente se a temperatura for aumentada.
- Deverá ser capaz de converter integralmente em  $\text{NH}_3$  misturas estequiométricas dos reagentes, qualquer que seja o valor da constante de equilíbrio.
- Formará maior quantidade de  $\text{NH}_3$ , no equilíbrio, somente se a pressão for reduzida.
- Nenhuma das alternativas.

Resposta: **Nenhuma das alternativas.**