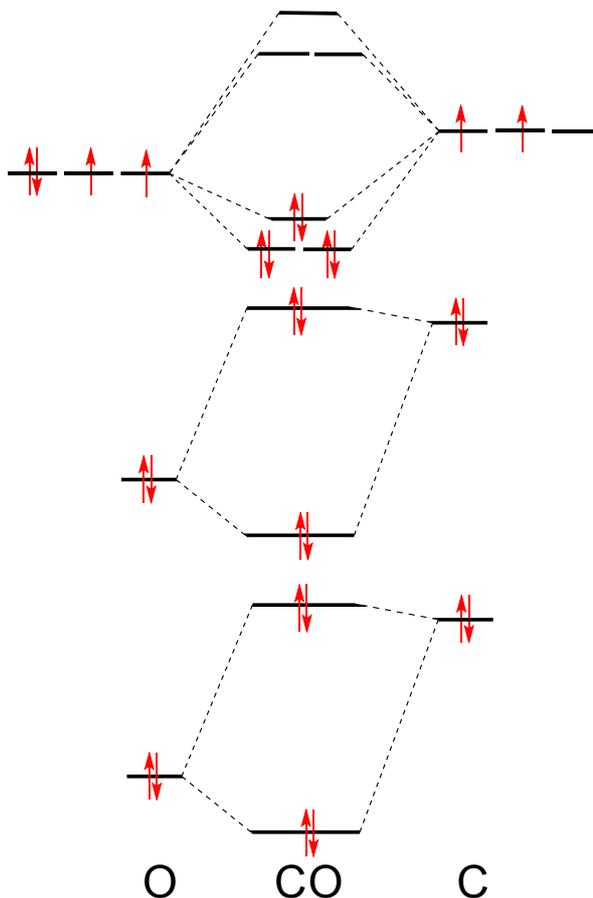


QUESTÃO 1

A partir da análise do diagrama molecular do CO, apresentado abaixo, responda às questões A e B:



- A) A configuração eletrônica da molécula de CO é igual à do cátion isoeletrônico O_2^{2+} ? Escreva ambas configurações (por exemplo, $1\sigma^2 2\sigma^2 \dots$) e explique qual(is) a(s) principal(is) diferença(s).
- B) Ainda com relação ao diagrama molecular da molécula de CO, foram feitas as seguintes afirmações:
- A molécula de CO é paramagnética.
 - A ordem de ligação do ânion CO^- é 5/2.
 - Segundo a teoria do orbital molecular (TOM) o ânion CO^- é mais estável que a espécie neutra.
 - O orbital HOMO tem simetria σ e o LUMO simetria π na molécula de CO.
 - Em um complexo com um metal de transição, dependendo do metal considerado, o monóxido de carbono pode se comportar, simultaneamente, como um ligante σ doador e π aceptor (retrodoação).

Qual é a alternativa que contém apenas afirmações corretas?

- I, II
- II, III, IV
- III, IV
- I, II, III
- II, IV, V

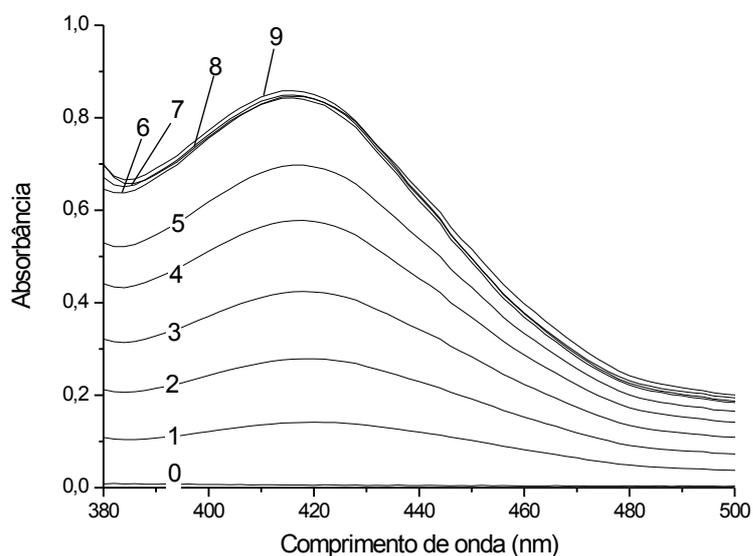
QUESTÃO 2

Um íon metálico **M** e um ligante **L** reagem para formar um complexo, em meio aquoso, de acordo com a seguinte reação simplificada:



Volumes iguais de **M** e **L** foram misturados. A concentração de **M** é fixa e desconhecida, enquanto que a concentração de **L** inicial variou de acordo com a tabela. Essas misturas deram origem aos espectros de absorção 0 a 9 apresentados abaixo. Com base em todas estas informações, responda às questões na sequência:

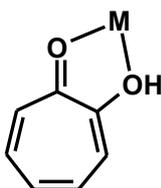
| Mistura # | [L] (mM) |
|-----------|----------|
| 0 | 0,00 |
| 1 | 0,03 |
| 2 | 0,07 |
| 3 | 0,10 |
| 4 | 0,13 |
| 5 | 0,17 |
| 6 | 0,21 |
| 7 | 0,23 |
| 8 | 0,27 |
| 9 | 0,30 |



A) Qual a concentração de **M**? Considere que apenas o produto de reação absorve significativamente nessas condições.

- a) 0,03 mM
- b) 0,07 mM**
- c) 0,17 mM
- d) 0,21 mM
- e) 0,30 mM

B) O ligante **L** se liga ao íon metálico **M** através do ambiente de coordenação mostrado abaixo. Se, em **L**, o grupo -OH fosse substituído por um grupo -SH , isso afetaria os espectros de absorção mostrados antes? Explique. Assuma que essa substituição não afetaria a solubilidade de **L** nessas condições.



QUESTÃO 3

A) A determinação da pureza de carbonato de sódio pode ser feita por titulação com solução padrão de ácido clorídrico. Uma massa de 0,2650 g do sal foi dissolvida em 25,00 mL de água deionizada e a solução resultante foi titulada com solução de HCl 0,1000 mol L⁻¹. Admitindo que a pureza do sal é 100%, considere as afirmações:

- I. O pH de um dos pontos estequiométricos é 8,3 e o volume de titulante gasto para isso deve ser 25,00 mL.
- II. Um indicador apropriado para observar a primeira viragem é a fenolftaleína e a transição de cor é de incolor para vermelho.
- III. Tratando-se de uma titulação ácido-base, o pH no ponto estequiométrico é 7,0 e um indicador apropriado é o azul de bromotimol.
- IV. A mudança de cor de amarelo para vermelho do indicador vermelho de metila é esperada com a adição de 50,0 mL do titulante.

Qual alternativa abaixo é correta?

- a) Só III é verdadeira
- b) I e II são verdadeiras
- c) I e IV são verdadeiras
- d) II é verdadeira, mas IV é falsa
- e) I, II e IV são verdadeiras

B) A concentração total de espécies de carbono inorgânico (H₂CO₃, HCO₃⁻ e CO₃²⁻) na água do mar é aproximadamente 2,0 × 10⁻³ mol L⁻¹. Explique por que a água do mar funciona como uma solução tampão para valores de pH entre 7 e 8.

Dados:

Constante de dissociação ácida do ácido carbônico: 4,45 × 10⁻⁷ e 4,69 × 10⁻¹¹

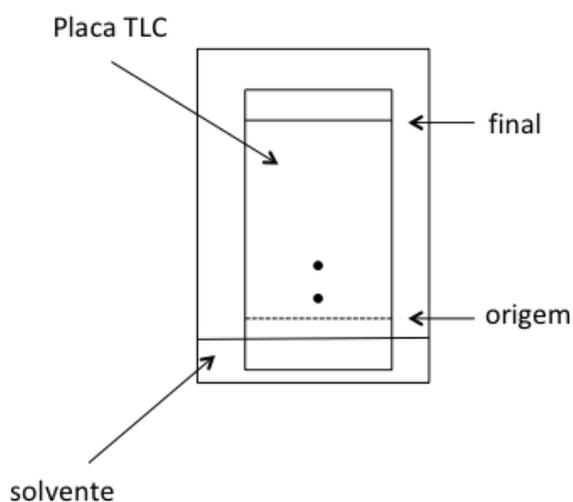
Massa molar Na₂CO₃ = 106,0 g mol⁻¹

| Indicador | Faixa de pH de transição | Mudança de cor |
|--------------------|--------------------------|--------------------|
| Vermelho de metila | 4,2 – 6,3 | Vermelho → amarelo |
| Azul de bromotimol | 6,2 – 7,6 | Amarelo → azul |
| Fenolftaleína | 8,3 – 10 | Incolor → vermelho |

QUESTÃO 4

A) No experimento de cromatografia em camada delgada (TLC) mostrado abaixo, uma amostra contendo uma mistura de dois corantes diferentes foi aplicada em uma placa de TLC revestida com uma fina camada de sílica gel. A placa foi então eluída usando uma mistura de 95 % de diclorometano e 5% de metanol. Considerando que diclorometano (CH_2Cl_2), metanol (CH_3OH) e hexano (C_6H_{14}) estão disponíveis, qual das seguintes alterações na mistura de solventes provavelmente **aumentaria a separação dos corantes** em um experimento subsequente?

- a) Diminuir a quantidade de metanol
- b) Aumentar a quantidade de metanol
- c) Trocar diclorometano por hexano
- d) Trocar metanol por hexano
- e) Aumentar a quantidade de diclorometano



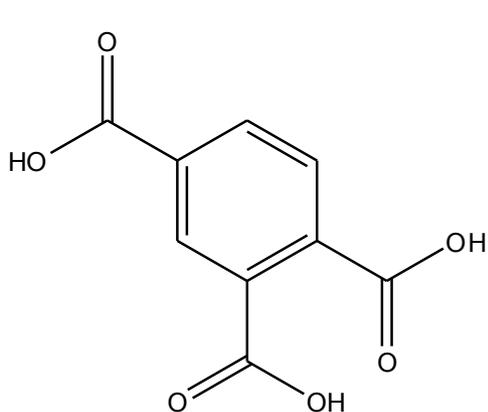
B) Após uma separação cromatográfica em coluna (sílica gel), um procedimento adotado para a limpeza da coluna cromatográfica contendo **resíduos orgânicos** consiste em passar uma série de solventes através da coluna. Considere que os solventes metanol (CH_3OH), diclorometano (CH_2Cl_2), hexano (C_6H_{14}) e água foram usados. Indique a ordem em que estes quatro solventes deveriam ser usados. Justifique sua resposta em termos de forças intermoleculares e solubilidade dos solventes.

QUESTÃO 5

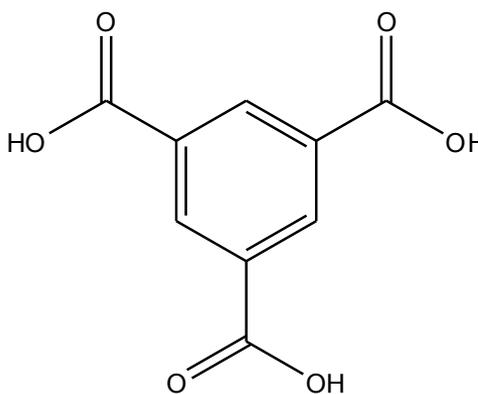
Apesar dos compostos chumbo (Pb), nitrato de potássio (KNO₃) e ácido 1,3,5 benzenotricarboxílico serem bem distintos uns dos outros, todos são sólidos à temperatura ambiente e com pontos de fusão parecidos, da ordem de 350 °C.

A) Descreva as ligações/interações que devem ser rompidas no processo de fusão de cada um desses compostos.

B) Quanto ao ácido 1,3,5 benzenotricarboxílico, a simples troca de posição de um grupo carboxilato altera bruscamente seu ponto de fusão. A figura abaixo mostra a estrutura dos ácidos 1,3,5- e 1,2,4-benzenotricarboxílico e seus respectivos pontos de fusão.



Ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico
P.F. = 221 °C



Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico
P.F. = 374 °C

Considere as afirmações abaixo sobre os motivos para essa diferença:

I - O ácido 1,2,4 possui menor ponto de fusão por conta da forte interação intramolecular, do tipo ligação de hidrogênio, entre os grupos carboxilato nas posições 1 e 2, o que leva à diminuição das interações intermoleculares.

II - O ácido 1,2,4 possui menor ponto de fusão por conta da assimetria no anel, que o torna menos estável

III - O ácido 1,3,5 possui maior ponto de fusão por formar mais interações do tipo ligação de hidrogênio intermoleculares.

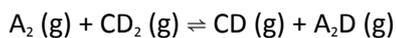
IV - O ácido 1,3,5 possui maior ponto de fusão por conta da maior estabilidade do anel, resultado, principalmente, da ação dos grupos carboxilato que atraem parte da densidade eletrônica do anel.

Entre as alternativas a seguir, escolha aquela que tem apenas a(s) afirmação(ões) correta(s):

- a) I
- b) II
- c) III
- d) II e IV
- e) I e III

QUESTÃO 6

Um dado processo industrial é descrito pela seguinte equação:



O impacto da temperatura na constante de equilíbrio da reação acima pode ser descrito pela seguinte tabela:

| Temp. °C | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| K | $8,50 \times 10^{-6}$ | $2,00 \times 10^{-4}$ | $2,00 \times 10^{-3}$ | $1,20 \times 10^{-2}$ | $5,00 \times 10^{-2}$ | $1,10 \times 10^{-1}$ | $3,00 \times 10^{-1}$ |

A) Considerando as informações dadas, assinale a alternativa **incorreta** entre as afirmações a seguir:

- a) O ΔH° em condições padrão foi calculado em $58,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- b) A entropia padrão do sistema apresentou um valor de $85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- c) Na temperatura de 425°C esta reação não pode ser considerada espontânea.
- d) K varia com a temperatura, mas não com quantidades diferentes dos reagentes.
- e) A espontaneidade de uma reação depende da temperatura considerada.

B) Discuta o impacto da pressão na constante de equilíbrio, justificando, detalhadamente, suas observações.

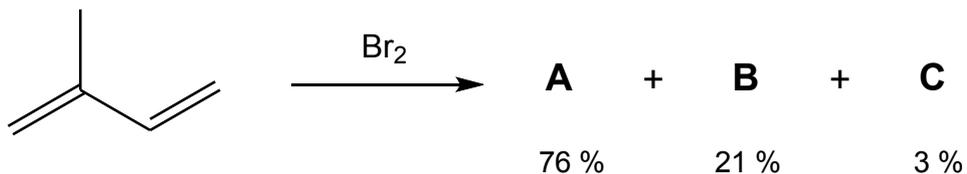
Dados:

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad + RT$$

QUESTÃO 7

A reação de bromação do 2-metil-1,3-butadieno produz uma mistura de 3 produtos: o composto A (76%), o composto B (21%) e o composto C (3%).



A) Qual das alternativas a seguir mostra as estruturas de **A**, **B** e **C**, nessa ordem?

| | Composto A | Composto B | Composto C |
|----|------------|------------|------------|
| a) | | | |
| b) | | | |
| c) | | | |
| d) | | | |
| e) | | | |

B) Explique, baseando-se no mecanismo dessa reação, a proporção de cada composto (A, B e C) obtida nessa reação.

QUESTÃO 8

A) Considerando as características cinéticas e termodinâmicas de uma reação genérica, as seguintes afirmações foram feitas:

- I. A molecularidade de uma reação nunca pode ser zero, mesmo que a ordem de reação seja zero;
- II. Tanto a lei de velocidades quanto a energia de ativação de uma determinada transformação serão alterados com a adição de um catalisador;
- III. A lei de velocidade de uma reação não muda com a temperatura, mas a energia de ativação muda;
- IV. Apenas reações endotérmicas são aceleradas pelo aumento da temperatura.

Estão corretas as afirmações:

- a) I, II
- b) II, IV
- c) III, IV
- d) I, II, III
- e) II, III, IV

B) Explique por que a velocidade de uma reação química normalmente diminui ao longo da reação, exemplificando casos e condições nas quais isso não acontece.

QUESTÃO 9

Sulfato Ferroso em cápsulas é normalmente recomendado para portadores de anemia. A fim de dosar FeSO_4 em um medicamento, 10 cápsulas de um mesmo lote foram maceradas e homogeneizadas. A massa de 0,3000g deste material foi dissolvido em solução fortemente ácida composta por $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ e a solução resultante foi titulada com solução 0,01000 mol/L de KMnO_4 gastando-se 32,0mL da solução titulante.

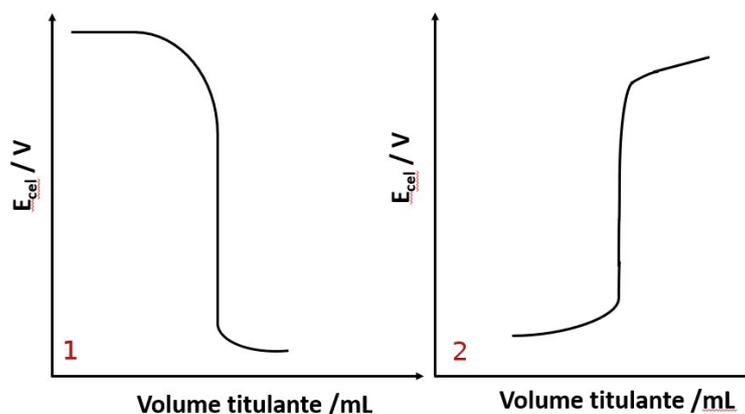
A) Foram feitas as seguintes afirmações nas condições descritas acima:

- I. A equação que representa a reação química entre MnO_4^- e Fe^{3+} é:
 $\text{MnO}_4^- + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- II. Eletrodo indicador de grafite ou Pt e referência de Ag/AgCl, $\text{KCl}_{(\text{sat})}$ podem ser utilizados nesta titulação.
- III. A porcentagem de FeSO_4 na amostra é de 81%.
- IV. A porcentagem de Fe^{2+} na amostra é de 75%.
- V. A equação que representa a reação química entre MnO_4^- e Fe^{3+} é:
 $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Qual alternativa apresenta apenas afirmações verdadeiras?

- a) I, II
- b) II, IV
- c) III, IV, V
- d) I, II, III
- e) II, III, V

B) A partir da análise das curvas de titulação esboçadas abaixo, responda:



Qual das figuras (1 ou 2) representaria corretamente a titulação do sulfato ferroso descrita acima? Explique, brevemente, sua resposta.

Dados:

MA(Ferro) = 55,85 u; MA(Oxigênio) = 16,00 u e MA(Enxofre) = 32,00 u;

ENH: Eletrodo Normal de Hidrogênio;

$E^\circ (\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V}$ vs ENH e $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$ vs ENH e $E^\circ (\text{MnO}_4^-, \text{H}_2\text{O} / \text{MnO}_2) = +0,59\text{V}$.

Equação de Nernst: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{Red}]}$