

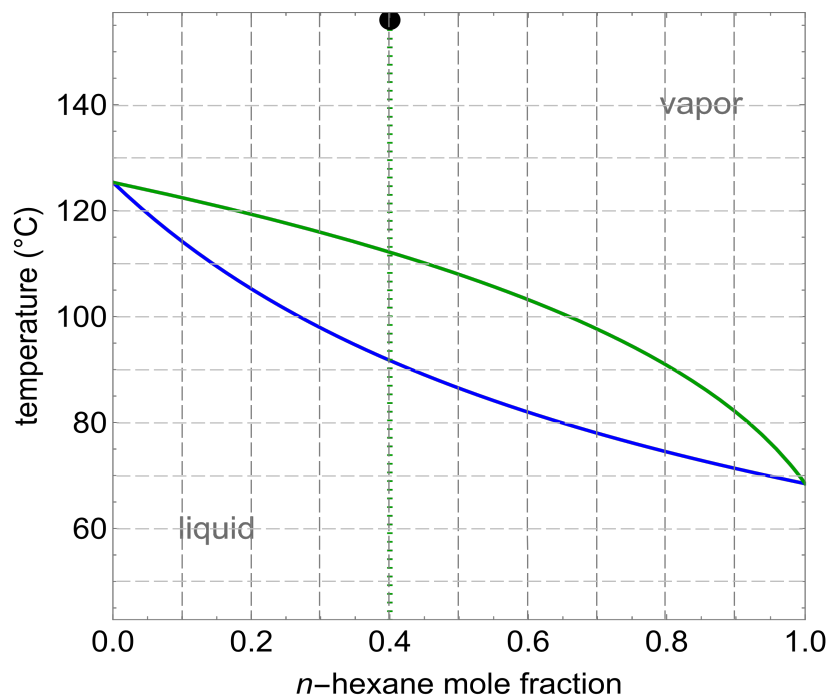
QUESTÃO 1

- A) As moléculas homonucleares C_2 , N_2 e F_2 apresentam constantes de força (k) bastante distintas entre si, sendo determinadas (não necessariamente nesta ordem) como 2260 N.m^{-1} , 930 N.m^{-1} e 450 N.m^{-1} . Atribua, corretamente, os valores de k às moléculas citadas, justificando sua resposta.
- B) A partir das estruturas de Lewis e da aplicação do modelo da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência, foram feitas as seguintes afirmações:
- A molécula de PCl_3F_2 apresenta uma geometria trigonal bipiramidal.
 - SnF_4 é uma molécula quadrada planar.
 - IF_5 possui um par de elétrons não ligantes e uma estrutura de pirâmide quadrada, com ângulos, aproximadamente, de 90° e 180° .
 - A molécula PCl_3 é apolar, devido à sua geometria trigonal.
 - O íon XeO_4^{4-} apresenta geometria octaédrica, enquanto que a molécula neutra XeO_4 tem forma tetraédrica, com todas as ligações Xe-O de mesma distância.

Qual é a alternativa que contém apenas afirmações corretas?

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

QUESTÃO 2



- A) Dado o diagrama de fases de uma mistura de n-hexano/n-octano à pressão de 1 bar faz-se 3 afirmações:
- Existe a formação de uma mistura azeotrópica
 - Uma diminuição da pressão deslocaria as curvas para baixo, no sentido de menor temperatura
 - A temperatura de ebulição da mistura com fração molar de 0,5 entra em ebulição na média das temperaturas de ebulição dos líquidos puros.

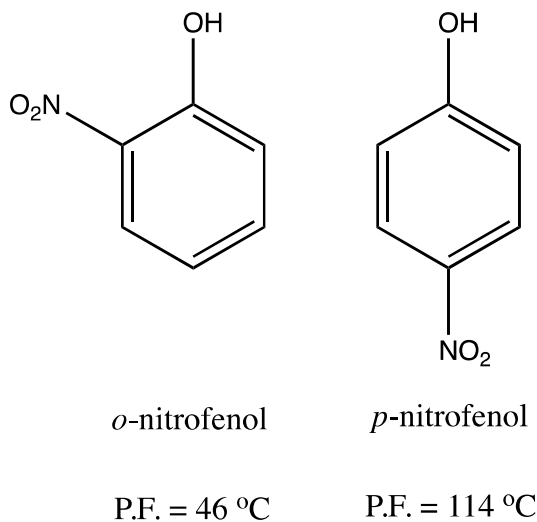
Estão corretas as afirmativas:

- I
- II**
- III
- I e II
- II e III

- B) Responda às seguintes perguntas referentes a uma destilação fracionada de uma mistura com fração molar de n-hexano de 0,4:
- Qual a temperatura que essa mistura entra em ebulição?
 - Qual a porcentagem de n-hexano na composição do vapor formado?
 - Qual a temperatura de condensação desse vapor?
 - Se o condensado do item anterior for evaporado novamente, qual será a nova porcentagem de n-hexano nessa mistura?

QUESTÃO 3

A) O nitrofenol ($M = 139,110 \text{ g mol}^{-1}$) é de extrema importância por ter isômeros precursores de fármacos como paracetamol e mesalazina. Ele pode ser sintetizado a partir da molécula de fenol na presença de $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ em uma reação clássica de nitração através de uma substituição eletrofílica aromática (SEAr). Esta reação leva a formação de dois isômeros constitucionais que apresentam uma grande diferença no ponto de fusão. Abaixo os dois conformeros formados seus respectivos pontos de fusão.



Considere as afirmações abaixo sobre os motivos para essa diferença:

I - O *o*-nitrofenol possui menor ponto de fusão por conta da forte interação intramolecular, do tipo ligação de hidrogênio, entre os grupos nitro e hidroxila nas posições 1 e 2, acarretando na diminuição das interações intermoleculares.

II - O *o*-nitrofenol possui menor ponto de fusão por conta da assimetria no anel, tornando-o menos estável.

III - O *p*-nitrofenol possui maior ponto de fusão por formar mais interações do tipo ligação de hidrogênio intermoleculares.

IV - O *p*-nitrofenol possui maior ponto de fusão por conta da maior estabilidade do anel, reflexo da simetria do anel.

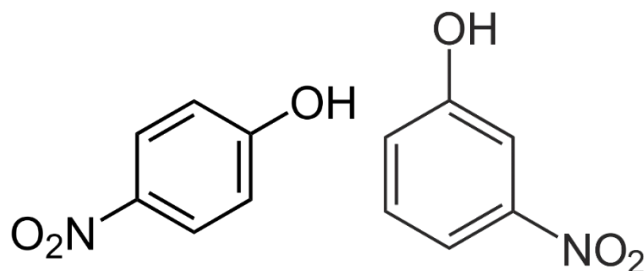
Entre as alternativas a seguir, escolha aquela que tem apenas a(s) afirmação(ões) correta(s):

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

B) O *o*-nitrotolueno ($M = 137,138 \text{ g mol}^{-1}$) tem uma massa molar muito próxima ao *o*-nitrofenol ($M = 139,110 \text{ g mol}^{-1}$), mas apresenta um baixo ponto de fusão (P.F. = -10.4 °C) em comparação ao composto anterior. Descreva as ligações/interações que devem ser rompidas no processo de fusão de cada um desses compostos, indicando a possível diferença para esta observação.

QUESTÃO 4

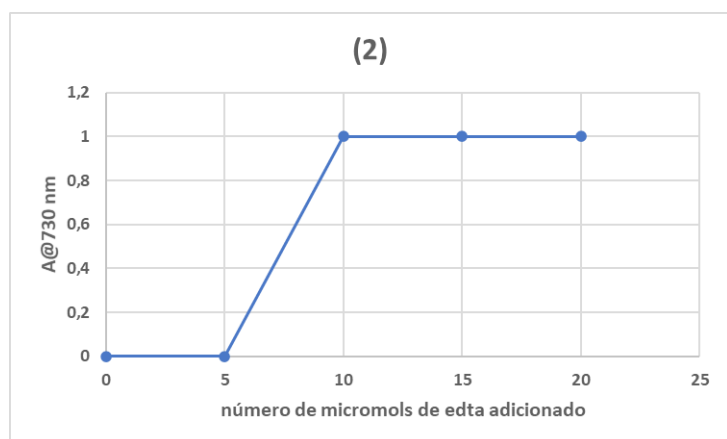
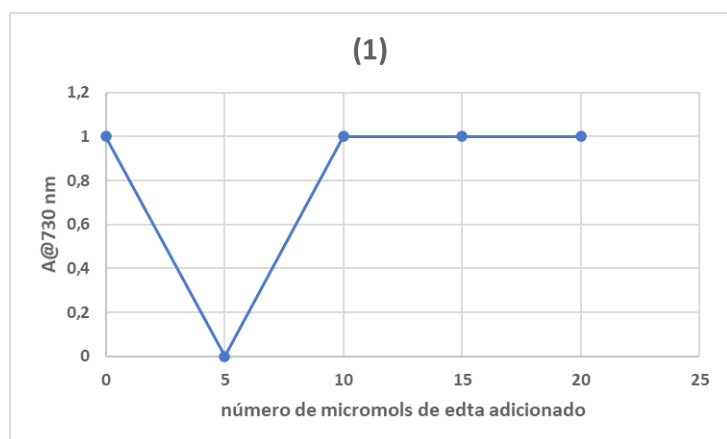
A) Ainda sobre os nitrofenóis, os isômeros *p*-nitrofenol e *m*-nitrofenol (representados abaixo) não apresentam absorção significativa a 545 nm, mas suas respectivas bases conjugadas sim. Explique o motivo.

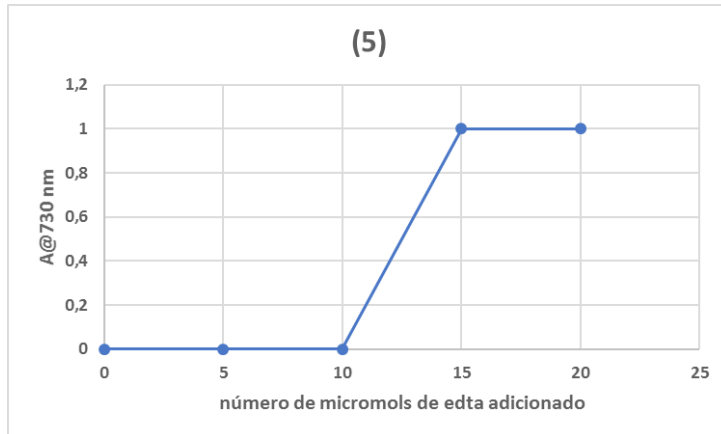
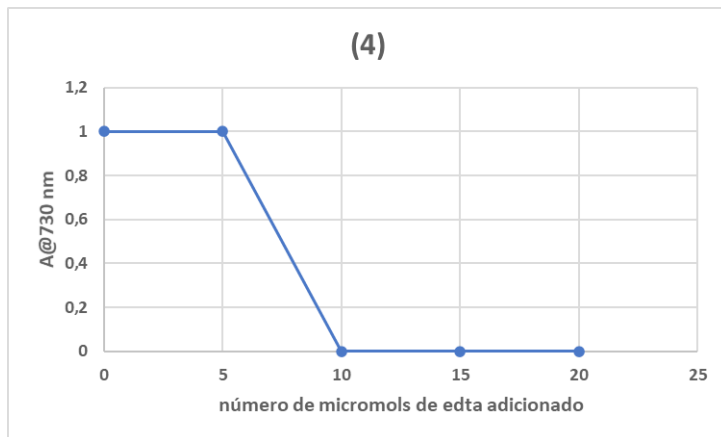
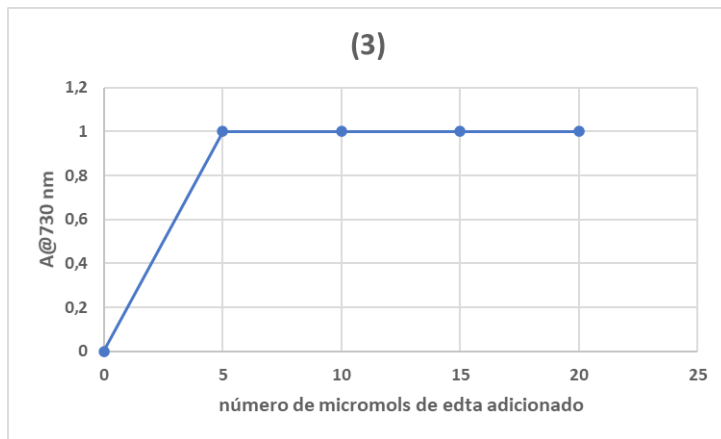


B) Uma alíquota de 10,0 mL de uma mistura de íons Bi³⁺ e Cu²⁺ (cada um deles a 0,5 milimolar) foi titulada com edta, a partir de uma solução concentrada que não alterou significativamente o volume do titulado. Assumindo que apenas o complexo Cu(edta) apresenta absorbância a 730 nm, qual esquema abaixo melhor representa essa curva de titulação?

Dados: $M + \text{edta} \rightleftharpoons [M(\text{edta})]$

$\log K = 19$ (para $M = \text{Cu}$) ou 28 (para $M = \text{Bi}$).





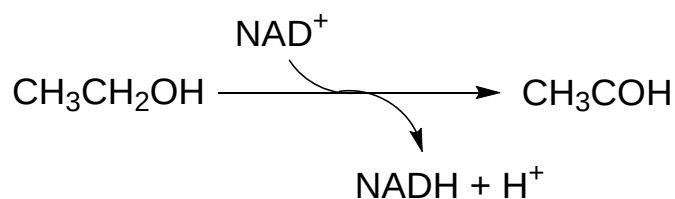
- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) 4
- e) 5

QUESTÃO 5

- A)** A formação de NOCl ocorre na presença de NO e de um grande excesso de Cl₂. Esta reação segue uma cinética de ordem 2. Partindo-se de uma pressão inicial de NO igual a 300 Pa detectou-se que a pressão de NOCl subiu de 0 para 100 Pa em 522 s. Qual é a constante de velocidade para esta reação?

Assinale a resposta correta:

- a) $6,4 \times 10^{-6} \text{ Pa.s}^{-1}$
 - b) $1,7 \times 10^{-6} \text{ Pa.s}^{-1}$
 - c) $3,2 \times 10^{-6} \text{ Pa.s}^{-1}$**
 - d) $4 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}^{-1}$
 - e) $2 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}^{-1}$
- B)** A álcool desidrogenase é uma das enzimas responsáveis por metabolizar o etanol a acetaldeído em presença de NAD⁺. Calcule (em g.dm⁻³.min⁻¹) a taxa de conversão de etanol a acetaldeído quando a concentração de etanol cai de 1,5 g.dm⁻³ à metade em 49 minutos de reação. Considere que a cinética da reação é de primeira ordem e que a concentração de NAD⁺ permanece, praticamente, constante durante toda a reação:



QUESTÃO 6

A) Sabendo que a constante de dissociação de NH_4OH é $1,75 \times 10^{-5}$ e que a constante de ionização da água é $1,0 \times 10^{-14}$, com qual dos indicadores abaixo se tem o menor erro no ponto final de uma titulação de 25,00 mL de NH_4OH 0,10 mol L^{-1} com HCl 0,10 mol L^{-1} ? Justifique sua resposta.

- Azul de bromotimol; faixa de viragem: 6,6 (amarelo) a 7,6 (azul)
- Fenolftaleína; faixa de viragem: 8 (incolor) a 10 (rosa)
- Vermelho de metila; faixa de viragem: 4,4 (vermelho) a 6,2 (amarelo)

B) A solução obtida dissolvendo-se 0,010 mol de NH_4Cl e 0,010 mol de NH_4OH em 1,0 L de água tem pH 9,24.

- I. A adição de 0,010 mol de NaOH a essa solução causa uma variação de cerca de + 1,5 unidades de pH (considere que não há variações de volume).
- II. A adição de 0,0010 mol de HCl à essa solução causa uma variação de – 0,08 a -0,09 unidades de pH (considere que não há variações de volume).
- III. A adição de 0,0010 mol de NaOH à essa solução resulta em uma solução com pH 9,50 (considere que não há variações de volume).
- IV. Trata-se de uma solução tampão e, portanto, seu pH não é alterado pela adição de ácidos ou bases fortes.

Escolha a alternativa correta:

- a) As afirmações I e IV estão corretas
- b) As afirmações I, II e IV estão corretas
- c) Apenas a afirmação IV está correta
- d) As afirmações I e II estão corretas
- e) As afirmações II e III estão corretas

QUESTÃO 7

Íons U^{4+} podem ser determinados, em meio ácido, por meio de uma titulação potenciométrica com solução padrão de íons Ce^{4+} . A concentração de H^+ no meio se mantém em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ durante todo o experimento.

- A) A reação entre estas espécies origina uma pilha eletroquímica. Quando a titulação alcança o ponto estequiométrico, podemos dizer que:
- a) O sistema se comportou como uma pilha galvânica e o potencial de equilíbrio quando se atinge o ponto estequiométrico é $+1,07V$
 - b) O sistema se comportou como uma pilha eletrolítica e o potencial de equilíbrio quando se atinge o ponto estequiométrico é $+1,10V$
 - c) O sistema se comportou como uma pilha galvânica e o potencial de equilíbrio quando se atinge o ponto estequiométrico é $+0,703V$
 - d) O sistema se comportou como uma pilha galvânica e o potencial de equilíbrio quando se atinge o ponto estequiométrico é $+1,05V$

2. Escreva a **reação completa devidamente balanceada** e diga, quais **eletrodos** e **equipamento** usaria para realizar esta titulação.

Dados: $E^\circ(UO_2^{2+}/U^{4+}) = +0,334V$ e $E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = +1,44V$

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

QUESTÃO 8

A) Considere as afirmações abaixo:

- I. A variação da entropia do sistema ($\Delta S_{\text{sistema}}$) de um processo reversível é igual a de um processo irreversível.
- II. A entropia ($S = k_B \ln W$, em que k_B é a constante de Boltzmann e W é o número de microestados) de qualquer substância a 0 K é zero.
- III. A 1ª Lei da Termodinâmica diz que $\Delta E_{\text{universo}} = 0$, enquanto a 2ª Lei diz que o $\Delta S_{\text{universo}} > 0$.
- IV. Um processo espontâneo é sempre irreversível.

Entre as alternativas a seguir, escolha aquela que tem apenas as afirmações corretas:

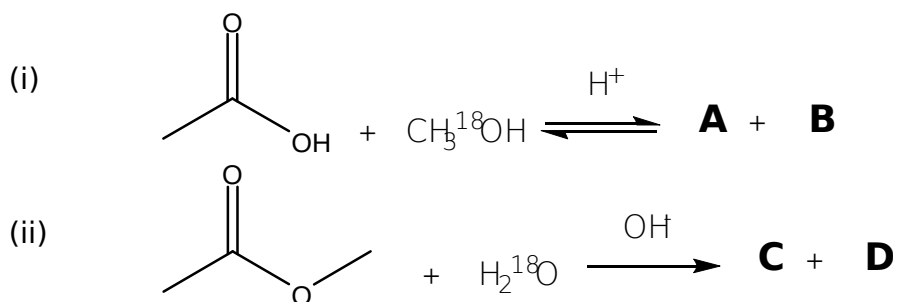
- a) I, III
- b) II, III e IV
- c) II e III
- d) I, III e IV
- e) I, II e III

B) Alguns livros introdutórios de termodinâmica utilizam a ideia imprecisa de “aumento de desordem” para explicar o aumento de entropia em um processo espontâneo. Sabe-se que é perfeitamente possível, em determinadas condições, obter água super-resfriada, ou seja, água em estado líquido mesmo em temperaturas negativas (-20°C , por exemplo). Quando há uma perturbação da água nessas condições (p.ex. choque mecânico), ocorre a cristalização espontânea e há a formação de gelo, ou seja, de um arranjo mais ordenado das moléculas de água. Usando a 2ª Lei da termodinâmica explique, em detalhes, porque tal cristalização é espontânea e indique se ΔG , ΔH e ΔS são $<$, $=$ ou $>$ que zero neste processo.

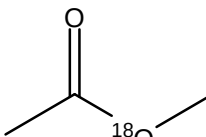
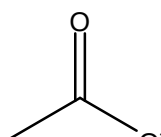
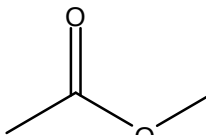
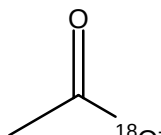
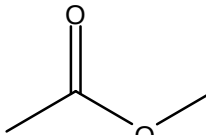
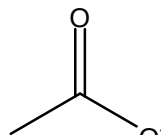
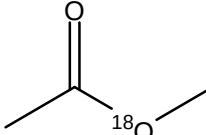
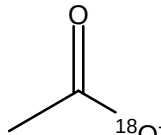
Dados: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

QUESTÃO 9

As reações (i) e (ii) representadas a seguir envolvem compostos marcados com ^{18}O .



A) Qual das alternativas abaixo mostra os produtos A e B, para a reação (i) e C e D, para a reação (ii), respectivamente?

	Composto A	Composto B	Composto C	Composto D
a)		H_2O		$\text{CH}_3^{18}\text{OH}$
b)		H_2^{18}O		CH_3OH
c)		H_2^{18}O		$\text{CH}_3^{18}\text{OH}$
d)		H_2O		CH_3OH
e)	Nenhuma das alternativas anteriores			

B) Explique sua resposta ao item A, baseando-se nos mecanismos das reações (i) e (ii).