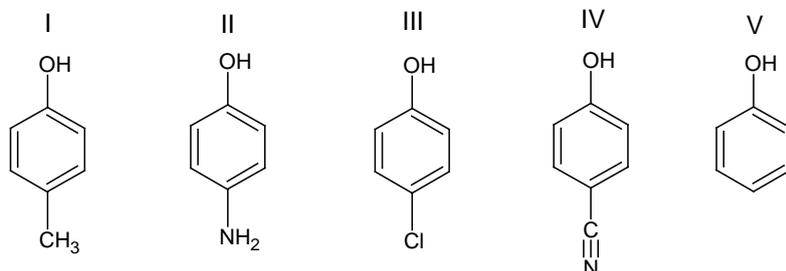

Questão 1) Considere os fenóis representados abaixo. Sabe-se que a acidez desses fenóis é alterada em função da presença de grupos substituintes no anel aromático. A respeito da acidez desses compostos, é correto afirmar que:



- a) I é o menos ácido, pois o grupo metila é um fraco retirador de elétrons.
b) II é mais ácido que III, pois o grupo amino é doador de elétrons.
c) II é mais ácido que V, pois o grupo amino é retirador de elétrons.
d) III é mais ácido que IV, pois o cloro é mais eletronegativo que o nitrogênio.
e) IV é o mais ácido, pois o grupo ciano é um forte retirador de elétrons.

Resposta: E

Questão 2) Determine o pH de uma solução-tampão formada pela mistura de solução aquosa com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido acético e solução aquosa com $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de acetato de sódio e indique a alternativa correta:

- a) 4,45.
b) 4,75.
c) 5,00.
d) 5,45.
e) 5,95.

Resposta: D

Questão 3) Anulada

Questão 4) A reforma a vapor do metano é uma reação química endotérmica entre metano e água, conduzida a cerca de 20 atm e $800 \text{ }^\circ\text{C}$, na presença de níquel metálico, a partir da qual se produz uma mistura de gás hidrogênio e monóxido de carbono, que é muito utilizada em processos químicos industriais.

Sobre essa reação, avalie as afirmações a seguir.

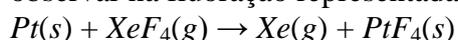
- I. Elevar a pressão do sistema reacional deslocaria o equilíbrio químico no sentido de formar mais gás hidrogênio e monóxido de carbono.
II. A utilização de temperaturas elevadas é favorável dos pontos de vista cinético e termodinâmico.
III. Aumentar a fração molar de vapor de água na entrada do reator eleva a quantidade produzida de gás hidrogênio
IV. Empregar níquel metálico sob a forma de partículas finamente divididas aumenta o rendimento da reação.

É correto apenas o que se afirma em:

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

Resposta: B

Questão 5) Devido à sua muito baixa reatividade, acreditava-se que os gases nobres eram quimicamente inertes, concepção que deu nome a esses elementos e que perdurou até o ano de 1962, quando o químico inglês N. Bartlett sintetizou o primeiro composto de gás nobre. Atualmente, sabe-se que o xenônio apresenta energia de ionização suficientemente baixa para formar moléculas com átomos muito eletronegativos, especialmente com o flúor. Alguns desses fluoretos são usados como poderosos agentes oxidantes, conforme se pode observar na fluoração representada a seguir:



Com relação às afirmações apresentadas no texto, avalie as afirmações a seguir.

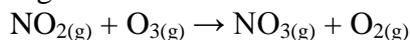
- I. A geometria molecular do composto de gás nobre usado na fluoração da platina é quadrática plana.
- II. A hibridação do átomo de xenônio no fluoreto oxidante é sp^3d^2 .
- III. A molécula do oxidante usado na fluoração da platina é apolar.

É correto o que se afirma em:

- a) I, apenas.
- b) II, apenas.
- c) I e III, apenas.
- d) II e III, apenas.
- e) I, II e III.

Resposta: E

Questão 6) Quando o ar de uma cidade está muito poluído, várias reações químicas podem ocorrer na atmosfera do local. Uma delas é a reação entre o dióxido de nitrogênio e o ozônio, que forma trióxido de nitrogênio e gás oxigênio, como apresentado na equação a seguir:



Utilizando os dados listados na tabela, determine a expressão da velocidade, o valor da constante da velocidade desse processo e o tempo de meia vida em relação ao NO_2 , respectivamente, e assinale a alternativa correta:

Concentração inicial de NO_2 ($mol.L^{-1}$)	Concentração inicial de O_3 ($mol.L^{-1}$)	Velocidade inicial ($mol.L.s$)
$15,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$6,6 \times 10^{-2}$
$15,0 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$13,2 \times 10^{-2}$
$7,5 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$6,6 \times 10^{-2}$

- a) $v = k \cdot [\text{NO}_2]$, $2,2 \times 10^7$ e $4,27 \times 10^{-10}$
 b) $v = k \cdot [\text{O}_3]$, $4,4 \times 10^7$ e $7,18 \times 10^{-10}$
 c) $v = k \cdot [\text{NO}_2] [\text{O}_3]$, $1,5 \times 10^7$ e $4,62 \times 10^{-8}$
 d) $v = k \cdot [\text{NO}_2] [\text{O}_3]$, $2,0 \times 10^7$ e $9,24 \times 10^{-8}$
 e) $v = k \cdot [\text{NO}_2] + [\text{O}_3]$, $1,5 \times 10^7$ e $4,62 \times 10^{-8}$

Resposta: C

Questão 7) Num calorímetro, colocamos 100 mL de HCL(1,00M) e 0,500g de raspa de magnésio. A reação: $\text{Mg(s)} + 2 \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{MgCl}_2(\text{aq})$

A temperatura de solução aumenta de 22,2 °C para 44,8°C. Suponha que a capacidade calorífica específica da solução seja 4,20 J/g. K e a densidade de 1g/mL. Qual o calor de reação e variação de entalpia para a reação por mol de magnésio?

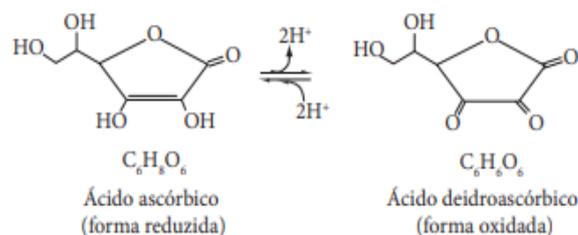
H-1,00; Cl- 35,45; Mg – 24,31

- a) $q_{\text{reação}} = -9,49 \times 10^3 \text{ J}$, $\Delta H = -4,61 \times 10^5 \text{ J/mol de Mg}$
 b) $q_{\text{reação}} = 9,49 \times 10^3 \text{ J}$, $\Delta H = 4,61 \times 10^5 \text{ J/mol de Mg}$
 c) $q_{\text{reação}} = -9,54 \times 10^3 \text{ J}$, $\Delta H = -4,64 \times 10^5 \text{ J/mol de Mg}$
 d) $q_{\text{reação}} = 9,54 \times 10^3 \text{ J}$, $\Delta H = -4,64 \times 10^5 \text{ J/mol de Mg}$
 e) $q_{\text{reação}} = -9,23 \times 10^3 \text{ J}$, $\Delta H = -4,49 \times 10^5 \text{ J/mol de Mg}$

Resposta: C

Questão 8) “O ácido ascórbico, vitamina C, é usado extensivamente na indústria de alimentos, não só devido ao seu valor nutricional, mas devido a suas contribuições funcionais na qualidade do produto.”

A reação de oxidação do ácido ascórbico:



Os dados da tabela abaixo foram determinados por TORALLES et. al. Para a degradação do ácido ascórbico em três diferentes concentrações de purê de pêssego nas temperaturas de 70, 75, 80, 85 e 90°C.

Concentração (°Brix)	Temperatura (°C)	C _{A0} (mM)	Ordem zero ^a		Primeira ordem ^a	
			k x 10 ⁴ (mM ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	k x 10 ⁴ (min ⁻¹)	R ²
12	70	4,78	22,75 ± 1,92	0,987	4,97 ± 0,42	0,986
	75	5,91	29,96 ± 1,77	0,993	6,10 ± 0,32	0,994
	80	4,90	34,55 ± 1,34	0,997	7,53 ± 0,32	0,996
	85	5,02	44,13 ± 2,72	0,993	9,60 ± 0,55	0,993
	90	4,88	53,05 ± 2,15	0,997	12,1 ± 0,37	0,998
22	70	8,28	45,87 ± 3,49	0,988	5,83 ± 0,51	0,986
	75	8,74	54,81 ± 2,81	0,995	6,61 ± 0,32	0,995
	80	8,64	67,82 ± 2,26	0,998	8,48 ± 0,23	0,999
	85	8,66	84,93 ± 3,30	0,997	10,8 ± 0,32	0,998
	90	8,62	100,3 ± 5,20	0,995	13,1 ± 0,46	0,997
32	70	12,53	71,69 ± 5,29	0,989	6,06 ± 0,46	0,988
	75	13,58	92,89 ± 4,10	0,996	7,30 ± 0,32	0,996
	80	13,14	112,6 ± 4,50	0,997	9,28 ± 0,32	0,997
	85	13,44	142,6 ± 6,48	0,996	11,8 ± 0,41	0,997
	90	13,62	172,0 ± 4,38	0,999	14,3 ± 0,41	0,999

^aValores ± intervalo de confiança a p = 0,05.

Toralles et al, Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 28(1): 18-23, jan.-mar. 2008
Kortz et. al, São Paulo: cagage Learning, 2011.

Determinar a energia de ativação, pela equação de Arrhenius, nas três concentrações (12, 22 e 32 °Brix), aproximada, considerando a equação de primeira ordem. Considerar o R= 8,31 x 10⁻³ kJ/K. mol.

- a) 53 kJ.mol⁻¹
- b) 46 kJ.mol⁻¹
- c) 32 kJ.mol⁻¹
- d) 22 kJ.mol⁻¹
- e) 12 kJ.mol⁻¹

Resposta: B

Questões discursivas

Questão 9) O pH do sangue humano de um indivíduo saudável situa-se na faixa de 7,35 a 7,45. Para manter essa faixa de pH, o organismo utiliza vários tampões biológicos, sendo que o principal tampão do plasma sanguíneo consiste de ácido carbônico e íon bicarbonato. A concentração de íons bicarbonato é aproximadamente vinte vezes maior que a concentração de ácido carbônico, com a maior parte do ácido na forma de CO₂ dissolvido. O equilíbrio químico desse tampão pode ser representado pela equação:



Analise as afirmações seguintes:

- I. Quando uma pequena quantidade de base entra em contato com uma solução-tampão, os íons hidróxido reagem com o ácido do tampão, não alterando praticamente o pH dessa solução.
- II. Quando a concentração de íons bicarbonato no sangue aumenta, o pH também aumenta.
- III. Quando a concentração de CO₂ no sangue aumenta, o pH diminui.

Avalie cada afirmativa e discuta cada uma delas, utilizando conceitos químicos para justificar se são verdadeiras ou falsas.

Resposta:

- I. A resposta é verdadeira, pois a solução tampão tem ação freadora e impede a variação de pH, quando ao sistema é adicionado uma pequena quantidade de ácido e base. O equilíbrio químico é mantido. (valor 0,3)
- II. Quando a concentração de íons bicarbonato (HCO⁻_{3(aq)}) no sangue aumenta, ocorre um deslocamento do equilíbrio no sentido inverso para que esses íons sejam consumidos. Então eles reagem com os íons H⁺, diminuindo a concentração deles no meio e aumentando o pH.(valor 0,4)
- III. Quando a concentração de CO₂ no sangue aumenta, ocorre um deslocamento do equilíbrio no sentido direto para que o CO₂ seja consumido. Então se forma, mais íons H⁺, diminuindo o pH do meio. (valor 0,3)

Questão 10) O complexo de níquel, [NiCl₂(PΦ₃)₂] é paramagnético. Seu complexo análogo de paládio é diamagnético. Com base nestes compostos, responda as seguintes questões:

- a) Considerando estas propriedades magnéticas, qual a geometria molecular mais provável de cada um destes compostos de coordenação? Demonstre sua resposta tendo segundo a teoria de ligação de valência.

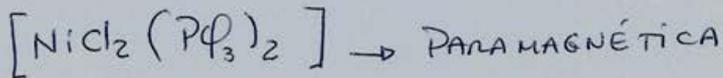
b) Para cada um dos compostos acima, forneça o NOX do centro metálico, seu número de coordenação e o número de elétrons “**d**” de suas respectivas camadas de valência.

c) Verifique a presença e desenhe, caso haja, os possíveis isômeros geométricos para cada um dos compostos acima.

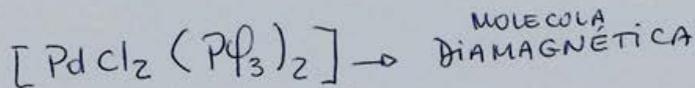
Considere $P\phi_3$ = trifenilfosfina.

QUESTÃO 10

COMPLEXO DE NIQUEL:

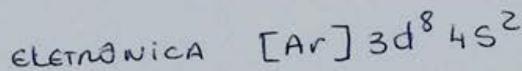


COMPLEXO DE PALÁDIO



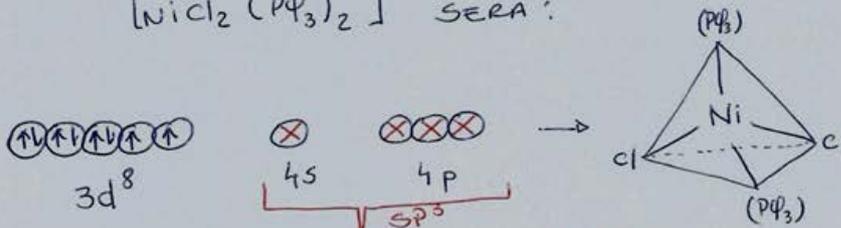
a) GEOMETRIA MOLECULAR P/ O COMPLEXO DE NIQUEL (PARAMAGNETICO), SEGUNDO A TEORIA DEL VALÊNCIA

ENTÃO: Ni \rightarrow Z = 28 E TEM CONFIGURAÇÃO



PORÉM O NIQUEL ESTÁ NO ESTADO DE OXIDAÇÃO 2^+ .

ASSIM: PELA TLV A GEOMETRIA DO COMPLEXO $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ SERÁ:



GEOMETRIA TETRAÉDRICA

2

b) NOX DO CENTRO METÁLICO = 2^+

NÚMERO DE COORDENAÇÃO = 4

NÚMERO DE ELETRONS "d" DA CAMADA DE VALÊNCIA = 8

ISÔMEROS? → SEGUNDO WERNER PARA COMPLEXOS DE FÓRMULA MX_2L_2 , SOMENTE UM ISÔMERO É ESPERADO SE A ESPÉCIE É TETRAÉDRICA.

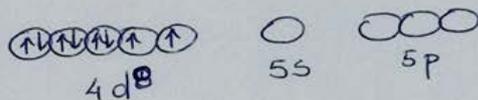
RESOLVENDO A QUESTÃO

QUE ENVOLVE A MOLÉCULA COMPLEXA DE PALÁDIO: $[PdCl_2(PPh_3)_2] \rightarrow$ DIAMAGNÉTICO

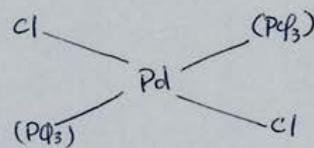
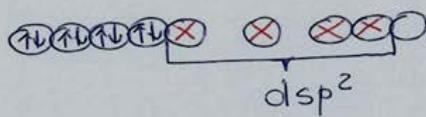
$Pd^0 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$

$Pd^{2+} \rightarrow [Kr] 4d^8$

a) PELA TLV → GEOMETRIA?



INFORMAÇÃO IMPORTANTE: COMPLEXO DIAMAGNÉTICO



GEOMETRIA: QUADRADO PLANAR PELA TLV.