

Físico-Química

Questão 1.

Um cilindro contendo um pistão móvel é preenchido com 2 mols de um gás perfeito. O volume inicial do sistema é 10 dm^3 e a temperatura inicial é $T_1 = 320 \text{ K}$. A capacidade calorífica molar a volume constante do gás é $25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

- a) (7 pontos) Calcule a temperatura e o volume finais considerando que ocorre uma expansão adiabática irreversível do gás contra uma pressão externa constante de $1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$. (300 palavras)

Resolução:

Como a transformação é adiabática, não há troca de calor com as vizinhanças. Assim temos:

$$\begin{aligned}\Delta U &= w \\ nC_v(T_2 - T_1) &= -p_{ex}(V_2 - V_1) \\ nC_vT_2 - nC_vT_1 &= -p_2V_2 + p_2V_1\end{aligned}$$

Como $p_2V_2 = nRT_2$

$$\begin{aligned}\Delta U &= w \\ nC_vT_2 + nRT_2 &= nC_vT_1 + p_2V_1 \\ T_2 &= \frac{p_2V_1 + nC_vT_1}{n(C_v + R)}\end{aligned}$$

$$T_2 = \frac{1,0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0,01 \text{ m}^3 + 2,0 \text{ mol} \times 25,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 320,0 \text{ K}}{2,0 \text{ mol} \times (25,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})}$$

$$T_2 = 255,14 \text{ K}$$

Para o cálculo do volume final usamos a equação dos gases perfeitos

$$\begin{aligned}V_2 &= \frac{nRT_2}{p_2} \\ V_2 &= \frac{2,0 \text{ mol} \times 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 255,14 \text{ K}}{1,0 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ V_2 &= 4,24 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 42,4 \text{ dm}^3\end{aligned}$$

- b) (7 pontos) Calcule a temperatura e o volume finais considerando que ocorre uma expansão adiabática reversível do gás até que a pressão final seja de $1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$. (500 palavras)

Para uma transformação adiabática reversível podemos utilizar a seguinte relação

$$p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$$

em que $\gamma = C_p/C_v$, o chamado expoente de Poisson. Logo

$$V_2 = V_1 \times \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1/\gamma}$$

$$V_2 = V_1 \times \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{C_V/(C_V+R)}$$

Como

$$p_1 = \frac{nRT_1}{V_1}$$

$$p_1 = \frac{2,0 \text{ mol} \times 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 320,0}{0,01 \text{ m}^3}$$

$$p_1 = 5,32 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Assim

$$V_2 = 0,01 \text{ m}^3 \times \left(\frac{5,32 \times 10^5 \text{ Pa}}{1,00 \times 10^5 \text{ Pa}}\right)^{25/(25+8,3145)}$$

$$V_2 = 0,0351 \text{ m}^3 = 35,06 \text{ dm}^3$$

Para encontrar T_2 basta substituir os valores na equação dos gases perfeitos

$$T_2 = \frac{p_2 \times V_2}{n \times R}$$

$$T_2 = \frac{1,0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0,0351 \text{ m}^3}{2,0 \text{ mol} \times 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

$$T_2 = 210,84 \text{ K}$$

c) (6 pontos) Calcule o valor da variação de entropia do sistema que ocorre em cada caso dos itens anteriores (transformação reversível e irreversível). (300 palavras)

Resolução:

A variação de entropia do sistema nos dois casos se dá por conta da variação no volume e na temperatura. A variação de entropia total é dada por

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Para o caso da transformação irreversível

$$\Delta S = 2,0 \text{ mol} \times 25,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{255,14 \text{ K}}{320,0 \text{ K}} +$$

$$2,0 \text{ mol} \times 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{42,4 \text{ dm}^3}{10,0 \text{ dm}^3}$$

$$\Delta S = 12,71 \text{ JK}^{-1}$$

Para o caso da transformação reversível

$$\Delta S = 2,0 \text{ mol} \times 25,0 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \ln \frac{210,84 \text{ K}}{320,0 \text{ K}} +$$

$$2,0 \text{ mol} \times 8,3145 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \ln \frac{35,06 \text{ dm}^3}{10,0 \text{ dm}^3}$$

$$\Delta S = 0$$

Na transformação adiabática reversível a variação de entropia sempre é igual a zero.

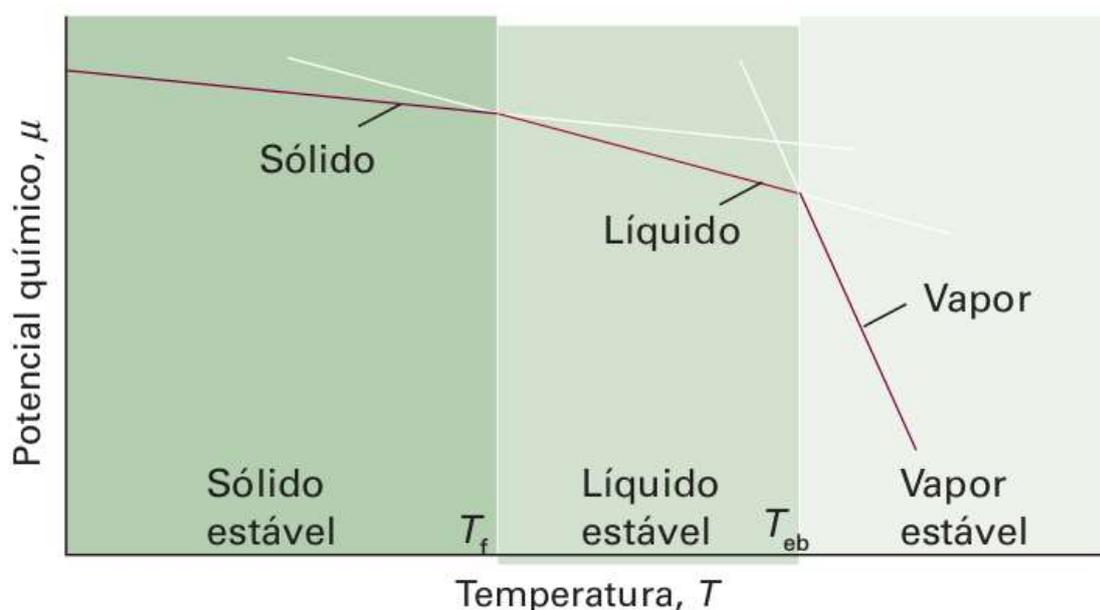
Questão 2 - (15 pontos)

Analise as afirmativas abaixo e marque a que estiver **INCORRETA**.

- A. Em um sistema em que volume e energia interna permanecem constantes, a entropia do sistema aumenta em qualquer transformação espontânea.
- B. Se em uma transformação espontânea a entropia e o volume de um sistema permanecerem constantes, a energia interna do sistema deve diminuir.
- C. Se em um processo espontâneo a entropia do sistema aumentar e a energia interna do sistema diminuir, isso significa que o trabalho máximo que o sistema pode realizar é menor que o módulo da variação de energia interna.
- D. Se a entropia e a pressão do sistema são constantes, a entalpia deve diminuir para que haja aumento de entropia das vizinhanças em um processo espontâneo.

Questão 3 - (15 pontos)

A figura a seguir mostra uma representação esquemática de como o potencial químico varia com a temperatura



Fonte: Físico-Química - Vol. 1, 10ª edição. Peter Atkins e Júlio de Paula.

Analise as afirmativas abaixo:

- I. É possível existir líquido a uma temperatura abaixo de T_f .

- II. As temperaturas de transição, T_f e T_{eb} , são as temperaturas em que os potenciais químicos de duas fases são iguais.
- III. A inclinação da curva do vapor é a maior de todas porque o vapor possui o maior volume molar entre as três fases.

Das proposições acima, está(ão) **CORRETA(S)**

- A. Apenas I e II
- B. Apenas I e III
- C. Apenas II e III
- D. Apenas I

Questão 4 - 20 PONTOS (10 PONTOS CADA LETRA)

O nitrobenzeno é um composto orgânico com a fórmula química $C_6H_5NO_2$. É um óleo amarelo pálido praticamente insolúvel em água e com odor de amêndoas. Este composto se solidifica formando cristais amarelo-esverdeados. A Tabela abaixo mostra alguns dados físico-químicos para o nitrobenzeno.

Tabela: Propriedades para o nitrobenzeno

Propriedade	Valor
Temperatura de congelamento (T_c)	5,7 °C
Entalpia de sublimação padrão ($\Delta_{sub}H^\theta$)	66,2 kJ mol ⁻¹
Entalpia de vaporização padrão ($\Delta_{vap}H^\theta$)	54,6 kJ mol ⁻¹
Massa molar (M_M)	123,06 g mol ⁻¹
Pressão de vapor a 25°C (p_v)	40 Pa

- (a) Determine o valor da constante crioscópica em Kelvin (K) para o nitrobenzeno. (100 palavras)

$$K' = R T^{*2} / \Delta_{fus}H$$

$$K' = (8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot (278,85 \text{ K})^2 / [(66,2 - 54,6) 10^3 \text{ J mol}^{-1}]$$

$$K' = 55,7 \text{ K}$$

- (b) Determine a fração molar de cada componente no vapor a 25°C em um sistema formado pela mistura líquida equimolar entre nitrobenzeno e tetracloreto de carbono. Considere $p_v(CCl_4)$ a 25°C = 12 kPa, que a Lei de Raoult possa ser aplicada a esse sistema e que a mistura de vapores tenha comportamento de um gás perfeito. (150 palavras)

$$\text{Lei de Raoult: } p_v = x_j \cdot p_v^*$$

$$\text{Para o nitrobenzeno: } p_n = 0,5 \cdot 40 \quad p_n = 20 \text{ Pa}$$

$$\text{Para o tetracloreto de carbono: } p_t = 0,5 \cdot 12 \quad p_t = 6 \text{ kPa}$$

Pressão total ($p_T = 6000 + 20 = 6020 \text{ Pa}$)

Para a fase gasosa: $p_v = y_j \cdot p_T$

Para o nitrobenzeno: $20 = y_n \cdot 6020$ $y_n = 3,3 \cdot 10^{-3}$

Para o tetracloreto de carbono: $6000 = y_t \cdot 6020$ $y_t = 0,99667$

Questão 5 - 15 PONTOS

No âmbito dos nanomateriais pode-se destacar as nanoligas que fornecem muitas possibilidades para gerar novos sistemas com propriedades ou funcionalidades não facilmente previstas. Muitos estudos teóricos e experimentais têm sido desenvolvidos visando o entendimento e controle de propriedades destes materiais como tamanho de partícula, miscibilidade, forma geométrica e efeitos sinérgicos. Nanoligas à base de molibdênio (Mo) podem ser aplicadas na confecção de dispositivos eletrônicos, reatores nucleares e supercondutores. A Figura abaixo mostra os diagramas de fases de algumas nanoligas à base de molibdênio.

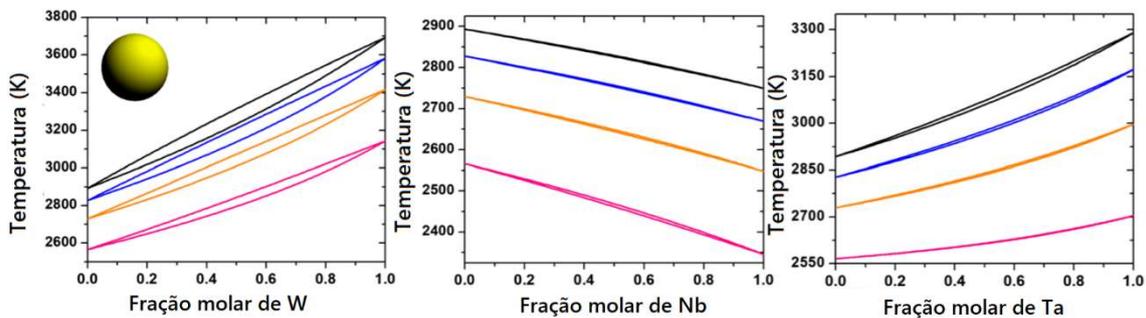


Figura: Diagramas de fase (temperatura-composição) sólido-líquido para nanoligas de molibdênio (Mo) formadas por nanoesferas de 50 nm (azul), 20 nm (laranja) e 10 nm (rosa) em diâmetro. O diagrama para o material bulk (não nanométrico) é mostrado em preto.

Fonte: Adaptado de Mendoza-Pérez R and Muhl S., *Phase diagrams of refractory bimetallic nanoalloys*, *J Nanopart Res* (2020) 22: 306

Analise as afirmações abaixo numeradas de I a IV e marque a alternativa **CORRETA** dentre as opções dadas:

- (I) O molibdênio apresenta menores valores de temperatura de fusão comparativamente aos 3 outros elementos mostrados nos diagramas de fase.
- (II) O aumento no tamanho das nanoesferas promove sistematicamente o aumento da temperatura eutética para as nanoligas.
- (III) Na fração molar de 0,6 para W, a coexistência da fase sólida e líquida é termodinamicamente possibilitada a 3000 K para todas as composições das nanoligas formadas por Mo-W.
- (IV) A redução do tamanho das nanoesferas para a nanoliga contendo Ta desfavorece a termodinâmica de coexistência das fases sólida e líquida.

(a) As afirmativas I e III são VERDADEIRAS

(b) As afirmativas I, II e IV são FALSAS

(c) As afirmativas II e IV são FALSAS

(d) A afirmativa IV é VERDADEIRA

Questão 6 - 15 PONTOS

De forma resumida, o sistema de *airbag* é acionado quando um veículo sofre um impacto. Sensores espalhados de forma estratégica no carro identificam o impacto, emitindo um sinal para a unidade de controle do sistema, que faz com que uma reação química rápida ocorra num primeiro momento. A reação química que ocorre para inflar um *airbag* está representada abaixo:



Considerando que essa reação apresente $k_r = 2,4 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e fator de frequência $8 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 200°C , analise as afirmações abaixo numeradas de I a IV e marque a alternativa **CORRETA** dentre as opções dadas:

- (I) Quando 0,1 mol de $\text{NaN}_3(\text{s})$ é colocado para reagir em um recipiente de 1 L a 200°C , observa-se uma concentração residual desse reagente de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ após 1h de reação.
- (II) O tempo de meia-vida para essa reação é de 417 s considerando a concentração inicial do item I.
- (III) A reação se processa seguindo uma cinética de 1ª ordem.
- (IV) O valor da energia de ativação para essa reação é de $122,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 200°C .

(a) As afirmativas II e III são VERDADEIRAS

(b) As afirmativas I, II e IV são VERDADEIRAS

(c) As afirmativas III e IV são FALSAS

(d) As afirmativas I e IV são FALSAS

Tabela 01. Unidades de pressão

Nome	Símbolo	Valor
pascal	1 Pa	1 N m^{-2} , $1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
bar	1 bar	10^5 Pa
atmosfera	1 atm	101,325 kPa
torr	1 Torr	$(101325/760) \text{ Pa} = 133,322... \text{ Pa}$
milímetros de mercúrio	1 mmHg	133,322...Pa

Tabela 02. Constante dos gases

R	Unidade
8,31447	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$8,20574 \times 10^{-2}$	$\text{dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$8,31447 \times 10^{-2}$	$\text{dm}^3 \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

8,31447
62,364
1,98721

Pa m³ K⁻¹ mol⁻¹
dm³ Torr K⁻¹ mol⁻¹
cal K⁻¹ mol⁻¹

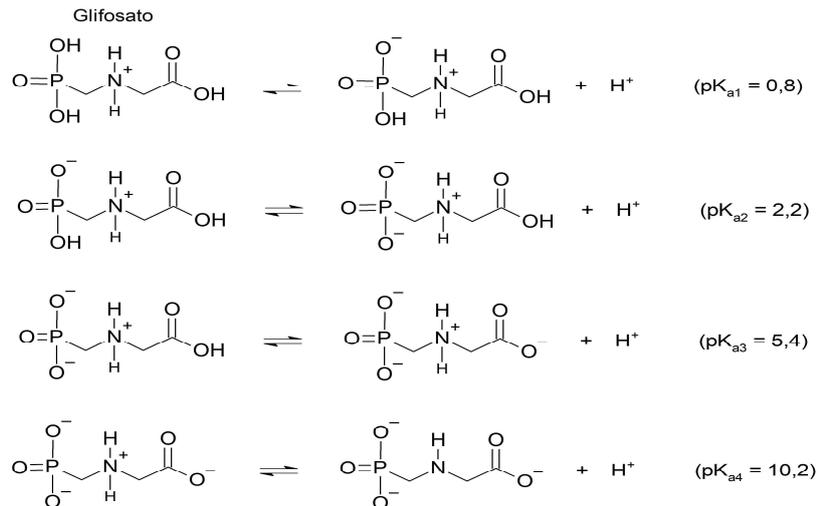
FORMULÁRIO

$pV = nRT$ $p_J = x_J p$ $x_J = \frac{n_J}{n}$	$dU = TdS - pdV$ $dG = Vdp - SdT$
$dU = dq + dw$ $dU = C_v dT$	$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$
$dw = -p_{ex} dV$ $w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$
$H = U + pV$ $dH = C_p dT$	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{ts} V}$ $G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m \Delta p$
$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$	$G(p_f) = G(p_i) + nRT \ln(p_f / p_i)$
$C_p - C_v = nR$ $\pi_T = (\partial U / \partial V)_T$	$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$ $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$
$V_i T_i^c = V_f T_f^c$ $c = C_{V,m} / R$	$a_A = \frac{p_A}{p_A^*}$ $a_A = \gamma_A x_A$ $a_B = \frac{p_B}{K_B}$
$p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma$ $\gamma = C_{p,m} / C_{v,m}$	$a_B = \gamma_B x_B$ $k_r = A e^{-E_a / RT}$
$\Delta_r H^\theta(T_2) = \Delta_r H^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\theta dT$	$\xi = (n_J - n_{J,0}) / \nu_J$ $v = \frac{1}{\nu_J} \frac{d[J]}{dt}$
$F = C - P + 2$ $dS = dq_{rev} / T$	$\Pi = [B]. R. T. i$ $\Delta T = K_C. b. i$
$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ $\Delta_{trs} S = \frac{\Delta_{trs} H}{T_{ts}}$	$i = 1 + \alpha(n - 1)$ $I = 1/2 \sum_i z_i^2 (b_i / b^\theta)$
$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i}$ $A = U - TS$	$K' = \frac{R \cdot T^{*2}}{\Delta_{fus} H}$ $\log \gamma_\pm = -A z_+ z_- I^{1/2}$
$G = H - TS$	

Química Analítica

Questão 1 (15 pontos)

O *Glifosato* é um organofosfato amplamente utilizado como herbicida não seletivo no controle de diversos tipos de ervas daninhas. A exposição crônica a este produto pode causar dermatites, conjuntivites, arritmias cardíacas, e pneumonia. Em ambientes aquáticos a toxicidade deste herbicida é acentuada com aumento da temperatura e do pH. A figura abaixo mostra os equilíbrios ácido-base do *Glifosato* em meio aquoso.



Considerando as informações fornecidas acima e os conceitos fundamentais dos sistemas aquosos ácido-base, avalie as afirmações a seguir.

- I) Em valores de pH abaixo de $\text{p}K_{a1}$ a espécie que predomina é o *Glifosato* em sua forma totalmente protonada.
- II) A espécie totalmente desprotonada do *Glifosato* predomina em valores de pH acima de $\text{p}K_{a4}$.
- III) Na corrente sanguínea, cujo pH é aproximadamente 7,4, o *Glifosato* perde os dois prótons do grupo fosfato e um próton do grupo amino.
- IV) Em pH 10,2 a concentração da forma totalmente protonada é igual à concentração da forma monoprotonada do *Glifosato*.

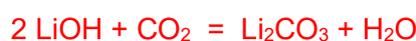
É **correto** apenas o que se afirma em:

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

Questão 2 (20 pontos)

O lítio e seus compostos têm diversas aplicações industriais, incluindo cerâmicas, vidros, ligas leves, e principalmente as baterias utilizadas em aparelhos eletrônicos e veículos elétricos. No Brasil, as ocorrências de lítio estão associadas a minerais tais como ambiglonita, espudomênio e lepidolita. Estes minerais após tratamento térmico a 1100 °C são submetidos à digestão com ácido sulfúrico para formação do sulfato de lítio, em seguida adiciona-se carbonato de sódio para precipitação do carbonato de lítio (Li₂CO₃). Para obtenção do hidróxido de lítio (LiOH), que é o produto de maior uso direto, faz-se uma precipitação com cal hidratada.

a) **Escreva** a equação balanceada para a reação de formação do carbonato de lítio a partir da reação do hidróxido de lítio com o gás carbônico atmosférico em meio aquoso.

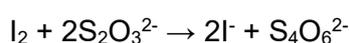
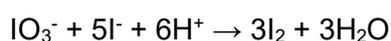


b) **Calcule** o pH de uma solução aquosa 0,05 mol L⁻¹ de carbonato de lítio. Dado: pK_{a2} do ácido carbônico = 6,35.

$$\text{pH}=9,52$$

Questão 3 (15 pontos)

O iodo, um microelemento essencial à saúde humana, é comumente adicionado ao sal de cozinha na forma de iodato (IO₃⁻), a fim de evitar diversos problemas de saúde causados pela deficiência nutricional desse elemento. De acordo com a recomendação atual da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o sal de cozinha deve conter de 15 a 45 mg de iodo por kg de sal. Um procedimento para a determinação do teor de iodato em sal de cozinha consiste na adição de KI a uma solução acidificada da amostra de sal, com posterior titulação com tiosulfato, de acordo com as reações apresentadas nas seguintes equações químicas:



Classifique as afirmativas a seguir como falsas ou verdadeiras.

- (V) Nesse procedimento, o iodato sofre redução, atuando como agente oxidante.
- (F) A proporção estequiométrica entre o iodato e o tiosulfato é de 1:3.
- (V) Considerando que a quantidade de matéria de iodato sendo titulada seja de 2,0 x 10⁻⁶ mol, espera-se gastar 1,2 x 10⁻⁵ mol de tiosulfato.
- (F) O enxofre muda de estado de oxidação +2 para +2,5, de forma que atua como agente oxidante.

Questão 4 (15 pontos)

A determinação de Ca²⁺ e Mg²⁺ em uma mesma amostra pode ser realizada utilizando, em conjunto, duas titulações com EDTA: uma na qual a amostra é tamponada em pH 10 e titulada para determinar o teor total de Ca²⁺ + Mg²⁺; e outra na qual a amostra é mantida em pH ≈ 12 e titulada para determinar o teor apenas de Ca²⁺.

Assinale a alternativa **incorreta** sobre essa medida:

- a) Em $\text{pH} \approx 12$, o magnésio precipita na forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, não estando disponível para reagir com o EDTA.
- b) O pH da amostra é um parâmetro que pode ser regulado a fim de alterar a seletividade da titulação.
- c) Em $\text{pH} \approx 12$ o cálcio ainda permanece solubilizado, ficando disponível para reagir com o EDTA.
- d) O complexo Ca-EDTA é mais estável do que o Mg-EDTA , o que explica porque apenas ele se forma em $\text{pH} \approx 12$.

Dados: $K_{\text{ps}} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 7,1 \times 10^{-12}$; $K_{\text{ps}} \text{Ca}(\text{OH})_2 = 6,5 \times 10^{-6}$; $K_{\text{f}} \text{Mg-EDTA} = 5 \times 10^8$; $K_{\text{f}} \text{Ca-EDTA} = 5 \times 10^{10}$

Questão 5 (15 pontos)

Um estudante se organizava para a execução de seu projeto de iniciação científica. Ele preparou 1,00 L de duas soluções básicas, uma de base forte, NaOH na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, e a outra de hidrazina (H_2NNH_2) na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Na sequência, o estudante transferiu as duas soluções para frascos convenientes e só depois percebeu que havia esquecido de rotulá-los. Provisoriamente identificou um frasco como A e o outro como B. Considere as informações a seguir e ajude este estudante atrapalhado a descobrir qual solução está em cada frasco:

I - Inicialmente o estudante mediu o pH de ambas as soluções, acreditando que essa informação poderia ajudá-lo e percebeu que o pH inicial na solução A era menor que o inicial na solução B;

II - O estudante consultou a lista de indicadores ácido-base disponíveis no laboratório para definir qual indicador poderia ser usado cada titulação;

Indicador ácido-base	Faixa de transição do pH
Azul de timol	1,2-2,8 e 8,0-9,6
Amarelo de metila	2,9-4,0
Alaranjado de metila	3,1-4,4
Verde de bromocresol	3,8-5,4
Púrpura de bromocresol	5,2-6,8
Azul de bromotimol	6,2-7,6
Púrpura de cresol	7,6-9,2
Fenolftaleína	8,3-10,0
Timolftaleína	9,3-10,5
Amarelo de alizarina	10,0-12,0

III - Para ter certeza da identificação e também padronizar as soluções o estudante transferiu 1,0 mL de cada solução em triplicata para Erlenmeyers e titulou-as com uma solução padrão de HCl a $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$;

IV - A hidrazina é uma base fraca cujo ácido conjugado, o íon hidrazônio (H_2NNH_3^+), possui $K_{\text{a}} = 1,05 \times 10^{-8}$. Embora, ela seja uma base diprótica, a segunda protonação é tão fraca, que na prática ela pode ser considerada como uma base monoprótica para os cálculos.

Sobre os resultados que o estudante obteve, indique se as afirmações a seguir são verdadeiras ou falsas:

(F) Os pH s encontrados para as soluções A e B foram 10,00 e 12,00, respectivamente.

- (V) A hidrazina está presente no frasco A e o hidróxido de sódio no frasco B.
- (F) A concentração da solução do titulante é adequada para titular ambas as soluções.
- (F) O azul de timol é o indicador mais adequado para a titulação da hidrazina, e o azul de bromotimol para a titulação do hidróxido de sódio.
- (V) O pH da solução A no ponto final da titulação é menor que o da solução B.

Questão 6 (20 pontos)

Considere uma solução contendo $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} e $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de Ag^+ . Íons cloreto são adicionados a partir de uma solução de cloreto de sódio para separação dos cátions. Dados Kps: $\text{PbCl}_2=1,75 \times 10^{-5}$; $\text{AgCl}=1,8 \times 10^{-10}$

- a) Determine a concentração de íons cloreto necessária para a precipitação de cada cátion.

$$[\text{Cl}^-]_{\text{Ag}} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ e } [\text{Cl}^-]_{\text{Pb}} = 0,042 \text{ mol L}^{-1}$$

- b) Calcule o percentual de separação que foi alcançado

$$99,99996\%$$

Química Inorgânica

Questão 1. (15 pts) Em alguns procedimentos que utilizam luz, o tratamento de tumores se baseia na produção de espécies reativas de oxigênio a partir da excitação luminosa de um fármaco. Tais espécies reativas serão responsáveis por oxidar biomoléculas, levando à morte celular. Um problema, porém, é que algumas células tumorais apresentam altos níveis de glutatona (GSH), um peptídeo antioxidante, que confere resistência ao tratamento. Recentemente, foi descoberto que monóxido de carbono (CO) torna as células tumorais mais sensíveis ao tratamento, por inibir a produção de GSH nas mesmas (*J. Med. Chem.* **2017**, *60*, 8000). Baseado nisso, Pordel *et al.* sintetizaram o complexo de manganês abaixo, que contém um ligante bipyridina ligado a um BODIPY (bpy-BDP), que é capaz de produzir espécies reativas de oxigênio, e ligantes CO, que podem ser liberados no meio intracelular (*Organometallics* **2021**, *40*, 2983). Os autores sugerem que a liberação de CO observada nesse estudo é resultado de uma transferência fotoinduzida de um elétron do manganês para o BDP, o que enfraquece a ligação Mn-CO.

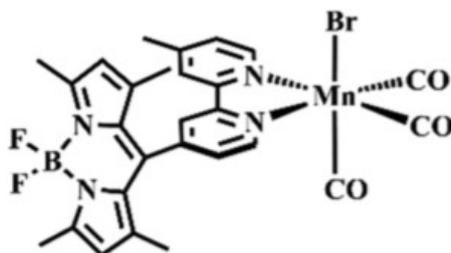


Figura: Estrutura do complexo $\text{Mn}(\text{bpy-BDP})(\text{CO})_3\text{Br}$

Com base nessas informações, indique se cada afirmação abaixo é verdadeira (V) ou falsa (F):

(F) O complexo $\text{Mn}(\text{bpy-BDP})(\text{CO})_3\text{Br}$ pode ser considerado um composto organometálico, pois o ligante bpy-BDP apresenta uma cadeia orgânica em sua estrutura.

(F) O estado de oxidação do manganês no complexo é 3+ (Dado: o BODIPY tem carga total zero).

(V) O complexo acima obedece à regra dos 18 elétrons.

(V) Ao analisarmos os complexos isoeletrônicos $\text{Mn}(\text{bpy-BDP})(\text{CO})_3\text{Br}$, $\text{Fe}(\text{bpy-BDP})(\text{CO})_3\text{Br}$ e $\text{Co}(\text{bpy-BDP})(\text{CO})_3\text{Br}$, podemos afirmar que a frequência de estiramento da ligação CO deve ser a maior no complexo de manganês.

(F) O mecanismo de liberação de CO, proposta pelos autores, pode ser explicada pelo aumento da retrodoação π Mn-CO com a excitação luminosa do complexo, resultante da transferência de elétron do manganês para o BDP.

Questão 2. (15 pts) A tabela abaixo contém alguns parâmetros termodinâmicos para a formação de complexos 1:1 entre os íons metálicos A a D e os ligantes monodentados X, Y e Z, a 300 K:

Íon metálico	Ligante	logK ^a	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
A	X	2,25	20	108
B	X	3,80	10	108
C	X	2,32	14	92
C	Y	2,83	-17	-2
D	Z	15,8	-83	26

^a K é a constante de formação do complexo 1:1.

Assinale a alternativa **correta**:

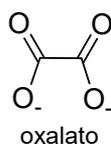
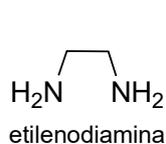
- (a) A formação do complexo CY é desfavorável termodinamicamente, pois a variação de entropia é negativa.
- (b) O fator que dirige a formação de todos os complexos com o ligante X é o termo entrópico.
- (c) Se o ligante Y for adicionado em quantidade estequiométrica a uma solução do complexo CX, não haverá troca de ligantes.
- (d) A formação de AX é mais favorável termodinamicamente que de CX, devido ao termo entrópico.
- (e) Através dos dados de logK, pode-se afirmar que o complexo DZ é o mais inerte.

Questão 3. (20 pts) Um dos diversos modos de coordenação do ligante tiocianato (SCN⁻) é aquele denominado de monodentado em ponte, M-SCN-M, no qual os átomos de enxofre (S) e nitrogênio (N) se coordenam a sítios metálicos diferentes. Quando essa ponte é formada entre os metais Al e W em um composto de fórmula [(C₆H₅)₃ Al -- [X] -- W(CO)₂(C₅H₅)]⁻, onde X é o ligante tiocianato, qual é o tipo mais provável de coordenação, Al-SCN-W ou Al-NCS-W? Explique sua escolha.

Resposta: De acordo com a classificação de ácidos e bases duros e macios, o Al³⁺ é um metal pequeno e pouco polarizável o que o coloca como ácido duro, tendendo a ligar a bases duras como o nitrogênio. Já o tungstênio (W) é um metal de raio grande e muitos elétrons, portanto, macio, tendendo a se ligar em bases também macias como o enxofre. Portanto o complexo resultante deve ser Al-NCS-W.

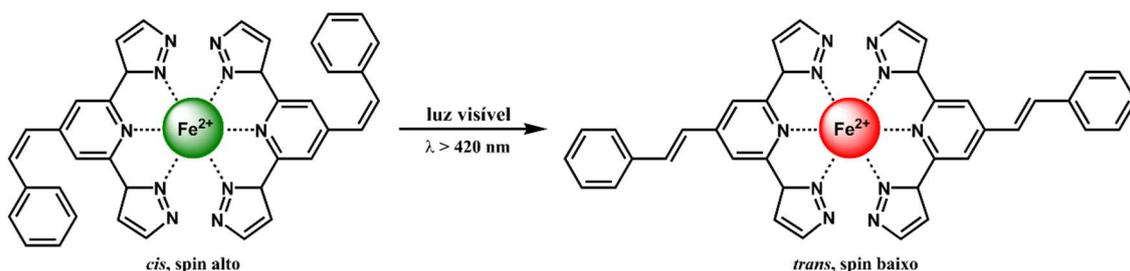
Questão 4. (20 pts) A posição relativa dos ligantes oxalato (C₂O₄²⁻) e etilenodiamina (en) no complexo [Co(C₂O₄)(en)₂]⁺ não pode ser classificada como *cis* ou *trans*, porém o composto ainda possui outro tipo de isomeria. Que tipo de isomeria e quantos isômeros este composto apresenta? Explique.

Dado:



Resposta: O complexo possui 3 ligantes bidentados onde dois são (en) e um é (C₂O₄). Dessa forma é um complexo octaédrico e apresenta isomeria óptica, possuindo 2 isômeros ópticos.

Questão 05. (15 pts) A isomerização do complexo octaédrico de Fe(II) mostrado a seguir, induzida por radiação visível, é um processo irreversível no estado sólido que transcorre acompanhada da mudança de configuração de spin do íon metálico (B. Doistau, L. Benda, B. Hasenknopf, V. Marvaud, G. Vives, *Magnetochemistry* **2018**, 4, 5).



Indique se cada uma das afirmações a seguir é verdadeira (V) ou falsa (F):

(V) A distribuição eletrônica de valência do complexo *cis* (spin alto) é $(t_{2g})^2(t_{2g})^1(e_g)^1(e_g)^1$, o que resulta no valor de $-4 Dq$ para a energia de estabilização de campo cristalino.

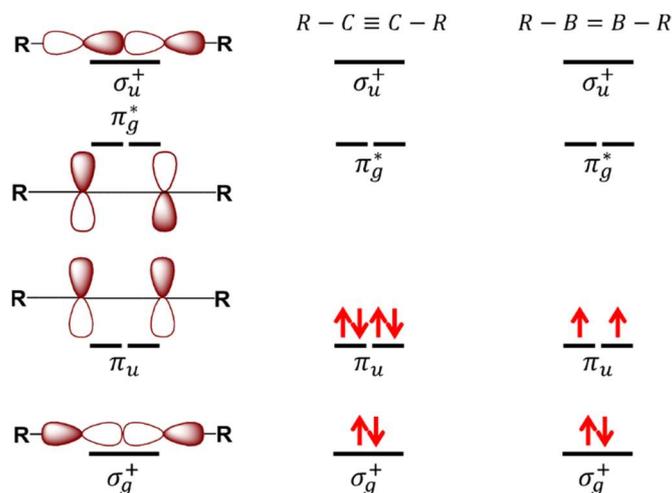
(V) A distribuição eletrônica de valência do complexo *trans* (spin baixo) é $(t_{2g})^2(t_{2g})^2(t_{2g})^2$, o que resulta no valor de $-24 Dq + 2P$ para a energia de estabilização de campo cristalino, onde P é a energia de emparelhamento eletrônico.

(F) Quando submetidas à ação de um campo magnético externo, as moléculas do complexo *cis* (spin alto) sofrem uma leve repulsão, enquanto que aquelas do complexo *trans* (spin baixo) sofrem considerável atração.

(F) A substituição hipotética do íon Fe(II) por Fe(III) aumentaria a magnitude da energia de estabilização do campo cristalino tanto para a forma *cis* (spin alto) quanto para a *trans* (spin baixo).

(V) A substituição hipotética do íon Fe(II) por Fe(III) aumentaria o desdobramento ($10 Dq$) do campo cristalino tanto para o complexo *cis* (spin alto) quanto para a forma *trans* (spin baixo).

Questão 06. (15 pts) Alcinos ($R-C\equiv C-R$) e diboranos ($R-B=B-R$) podem atuar como ligantes em compostos de coordenação (H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nature Chem.* **2013**, 5, 115-121). A seguir estão representados os orbitais ocupados de mais alta energia e os vazios de energia mais baixa:



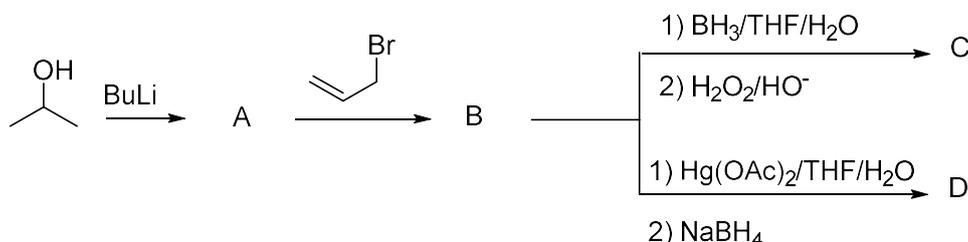
Assinale a alternativa correta:

a) Os orbitais σ_g^+ podem atuar como receptores π tanto em ligantes alcinos quanto diboranos.

- b) Os orbitais π_u podem atuar como doadores σ em ligantes alcinos, mas não em diboranos.
- c)** Os orbitais π_g^* podem atuar como receptores π tanto em ligantes alcinos quanto diboranos.
- d) Os orbitais π_u podem atuar como receptores π em ligantes alcinos, mas não em diboranos.
- e) Os orbitais σ_u^+ podem atuar como doadores σ tanto em ligantes alcinos quanto diboranos.

QUÍMICA ORGÂNICA

Questão 1. Observe a sequência de reações representada a seguir para a obtenção dos compostos C e D a partir do álcool isopropílico. Utilizando em seus conhecimentos de Química Orgânica, assinale as afirmações a seguir como verdadeiras (V) ou falsas (F). **(16 pts total)**



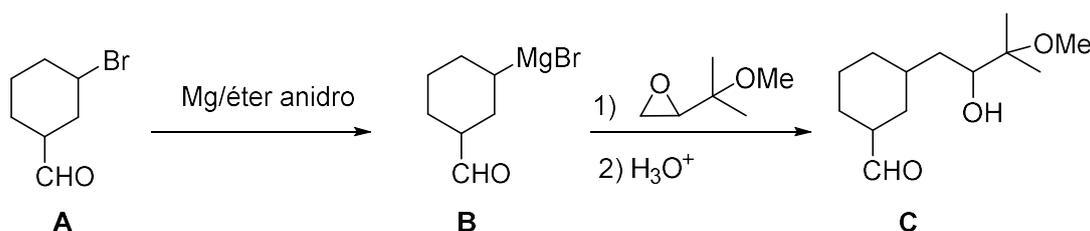
(F) Quando o álcool isopropílico é tratado com BuLi, gera um alceno. (4 pts)

(F) O composto A reage com o brometo de alila por processo unimolecular gerando o composto B. (4 pts)

(V) Quando o composto B é tratado por $\text{BH}_3/\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ e em seguida por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-$, gera um álcool primário. (4 pts)

(V) Os compostos C e D são isômeros estruturais. (4 pts)

Questão 2. A sequência de reações representa abaixo foi realizada e o produto C foi obtido com baixo rendimento. Explique este resultado e sugira uma solução para a obtenção do produto C com bom rendimento. **(18 pts total)**



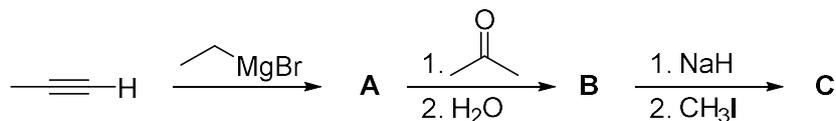
Resposta:

Explicação para o resultado

O composto A possui um grupo carbonila e, portanto, pode ser atacado pelo reagente de Grignard formado (B). (9 pts)

Solução: Proteger a carbonila do composto A antes de obter o reagente de Grignard. Esta proteção pode ser feita com um diol (por exemplo: etilenoglicol) ou com metanol em meio ácido. (9 pts)

Questão 3. Observe a sequência de reações representada a seguir para a obtenção do composto C a partir do propino. Utilizando seus conhecimentos de Química Orgânica, assinale as afirmações a seguir como verdadeiras (V) ou falsas (F). **(16 pts total)**



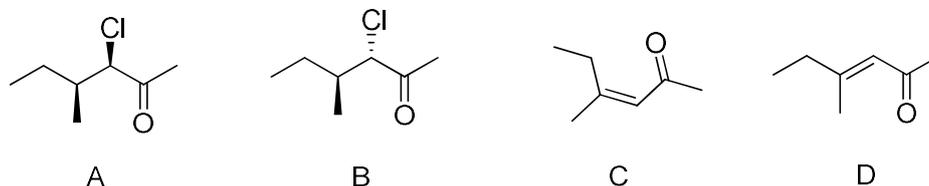
(F) Na obtenção do composto A o reagente de Grignard atua como um nucleófilo. (4 pts)

(V) A reação do composto A com a acetona, seguida de reação com a água, gera um álcool terciário. (4 pts)

(F) A reação para formação de A é favorecida por solventes polares próticos. (4 pts)

(V) O produto C é um éter insaturado cuja fórmula molecular é $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$. (4 pts)

Questão 4. Considere os compostos A, B, C e D, cujas estruturas estão apresentadas abaixo. Sobre esses compostos, assinale as afirmações a seguir como verdadeiras (V) ou falsas (F). **(16 pts total)**



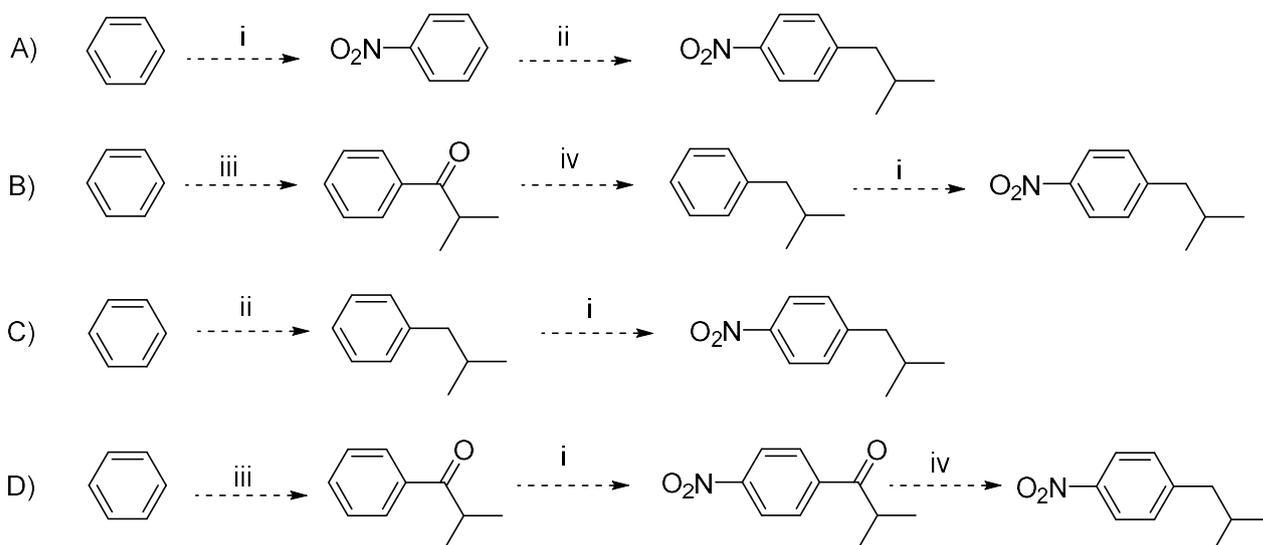
(F) A e B são enantiômeros e C e D são diastereoisômeros (4 pts)

(V) O composto A apresenta pelo menos um centro de quiralidade com configuração absoluta S. (4 pts)

(F) O tratamento de B com *tert*-butóxido de potássio leva à obtenção de D. (4 pts)

(F) O composto C pode ser obtido a partir de A por uma reação de eliminação E1. (4 pts)

Questão 5. Considere quatro diferentes rotas sintéticas (A, B, C e D) para a síntese do composto 1-isobutil-4-nitrobenzeno a partir do benzeno. Indique a rota mais adequada para produzir o composto desejado com maior rendimento e explique o(s) possível(is) problema(s) relacionado(s) a cada uma das rotas não escolhidas. **(18 pts total)**



Condições: i) HNO_3 , H_2SO_4 ; ii) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$, AlCl_3 ; iii) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCl}$, AlCl_3 ; iv) $\text{Zn}(\text{Hg})$, HCl , calor

Resposta:

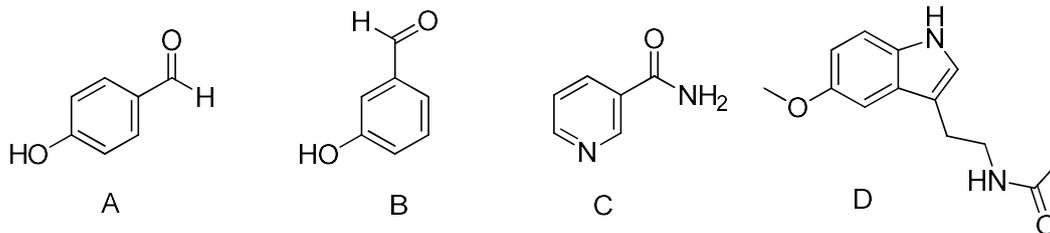
A rota mais adequada é a rota B. (3pts)

A rota A não levaria ao produto, pois o grupo nitro é desativante e orienta a substituição na posição meta, de modo que a alquilação ocorreria majoritariamente na posição meta. Além disso, poderia ocorrer rearranjo na alquilação. (5 pts)

Na rota C, poderia ocorrer polialquilação e rearranjo na primeira etapa, levando à obtenção de compostos polialquilados ou de algum isômero do produto desejado. (5 pts)

Na rota D, a nitração ocorreria na posição meta, pois o grupo carbonila é desativante e orienta na posição meta. (5 pts)

Questão 6. Considere os A, B, C e D e assinale as afirmativas a seguir como verdadeiras (V) ou falsas (F). **(16 pts total)**



(F) O composto A é mais ácido que B, isto é, sua desprotonação ocorre em maior velocidade. **(4 pts)**

(V) O composto C apresenta menor pK_b que o composto D. **(4 pts)**

(F) O composto A apresenta maior pK_a que o composto B. **(4 pts)**

(V) O composto B é mais solúvel em uma solução aquosa com pH 11 do que em uma solução aquosa com pH 7. **(4 pts)**

