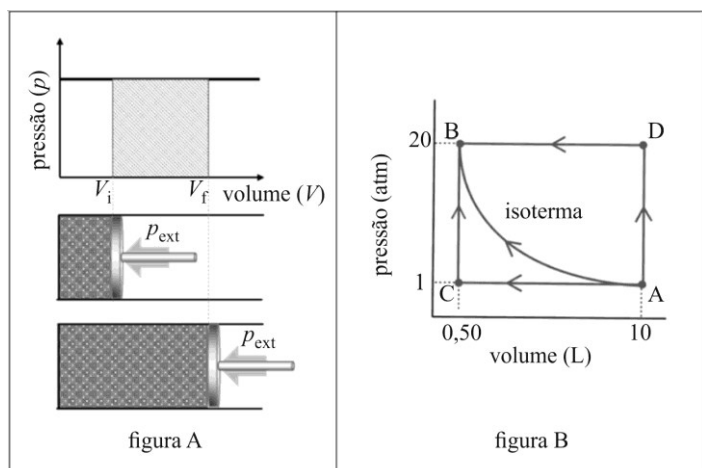


-- CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS --

Espaço livre



A figura (A) representa uma expansão de um gás ideal contra pressão externa constante (p_{ext}). A área hachurada no gráfico da figura (A) corresponde ao módulo do trabalho realizado pelo sistema sobre a vizinhança. A figura (B) mostra um gráfico de pressão (p) versus volume (V) desse mesmo gás, em condições isotérmicas. Com referência à situação ilustrada nas figuras (A) e (B), assumindo que os gases nelas retratados se comportem de forma ideal, que a temperatura na isoterma AB seja $T_A = T_B = 313 \text{ K}$, que a constante dos gases seja $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, que $1 \text{ L}\cdot\text{atm} = 101 \text{ J}$ e que $\ln(20) = 3$, julgue os itens a seguir.

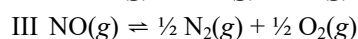
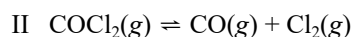
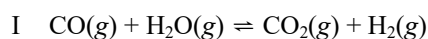
- 51 O trabalho realizado sobre o gás ao longo da isoterma AB é inferior a $10 \text{ atm}\cdot\text{L}$.
- 52 Os trabalhos realizados sobre o gás ao longo dos caminhos ACB e ADB são iguais a $9,5 \text{ atm}\cdot\text{L}$ e $190 \text{ atm}\cdot\text{L}$, respectivamente.
- 53 A quantidade de matéria de gás no sistema descrito e seu volume nos estados B e C são, respectivamente, inferiores a $0,4 \text{ mol}$ e $0,5 \text{ L}$.
- 54 Contra p_{ext} constante, a variação de energia interna do gás será nula se a expansão for isotérmica.

Considerando os princípios da termodinâmica química e suas aplicações na previsão da espontaneidade e do equilíbrio de sistemas, julgue os itens subsequentes.

- 55 A temperatura e pressão constantes, a mistura de dois gases ideais puros é um processo espontâneo governado exclusivamente pelo aumento da entropia, uma vez que a entalpia de mistura para gases ideais é nula.
- 56 Para que ocorra a transferência espontânea de matéria entre duas fases em contato térmico e mecânico, a espécie química deve migrar da fase na qual seu potencial químico é menor para a fase na qual seu potencial químico é maior, até que a igualdade de potenciais seja estabelecida.
- 57 A variação da energia de Gibbs corresponde ao trabalho máximo de expansão que um sistema pode realizar em um processo reversível a temperatura e pressão constantes.
- 58 Em um processo adiabático irreversível em um sistema fechado, a variação de entropia do sistema é necessariamente positiva, pois não há transferência de calor e a entropia gerada internamente é maior que zero.
- 59 Uma reação química endotérmica não pode ocorrer espontaneamente em nenhuma condição de temperatura, pois o aumento da entalpia do sistema viola o princípio da minimização de energia.

A entropia de Boltzmann-Gibbs é definida por $S_{BG} = k_B \ln \Omega$, em que Ω representa o número de microestados acessíveis de um sistema fechado e k_B , uma constante de proporcionalidade. Para sistemas independentes A e B, o número de microestados do sistema combinado fatoriza da seguinte forma: $\Omega_{A+B} = \Omega_A \Omega_B$. Em 1988, Tsallis propôs uma generalização, a entropia de Tsallis (S_q), que, para sistemas independentes, satisfaz $S_q(A+B) = S_q(A) + S_q(B) + (1-q)S_q(A)S_q(B)$, com q real. Com base nessas informações e nas leis da termodinâmica química, julgue os seguintes itens.

- 60 Considerando-se a entropia de Tsallis, caso os sistemas A e B sejam colocados em contato, a entropia do sistema final (A+B) não será aditiva, independentemente do valor do parâmetro q .
- 61 Considerando-se que os sistemas A e B sejam independentes, com interações entre si desprezíveis e restrições bem definidas, é correto concluir que a entropia S_{BG} do sistema composto é aditiva.



Considerando as reações químicas precedentes, julgue o próximo item.

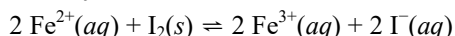
- 62 Apenas para a reação II o quociente de reação escrito em termos de concentrações em quantidade de matéria, sem normalização por estado-padrão, resulta em uma expressão com dimensão diferente de 1, ou seja, o valor do quociente de reação depende das unidades de concentração usadas.

Nas condições-padrão (25 °C, 1 mol/L e 1 bar), a termodinâmica das células galvânicas relaciona a energia livre de Gibbs-padrão (ΔG°), o potencial-padrão da célula (E_{cel}°) e a constante de equilíbrio (K) por $\Delta G^\circ = nFE_{\text{cel}}^\circ$, ou $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, em que n representa a quantidade de matéria de elétrons transferidos na reação balanceada, a constante de Faraday é $F = 96.500 \text{ C/mol}$, a constante dos gases é $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e a temperatura é $T = 298 \text{ K}$.

A tabela a seguir apresenta os potenciais-padrão de redução a 25 °C.

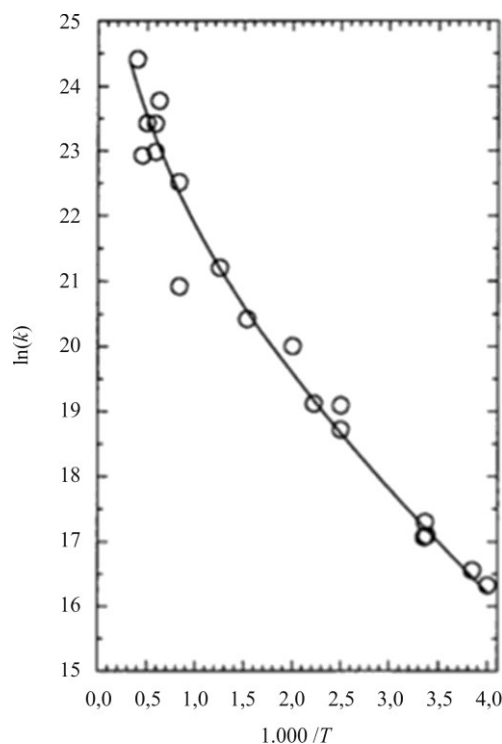
semirreação	E_{cel}°
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,771 V
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0,536 V

A partir dessas informações, e considerando a convenção da IUPAC e que a reação



ocorra em uma célula eletroquímica, julgue os itens que se seguem.

- 63 Considerando-se a reação em comento, se o sistema em equilíbrio for perturbado por um aumento na concentração de I_2 , o equilíbrio se deslocará para a direita, no sentido de formação de Fe^{3+} e I^- .
- 64 A constante de equilíbrio K para a reação em tela é da ordem de 10^7 , o que indica que o equilíbrio é fortemente deslocado para a formação dos produtos (Fe^{3+} e I^-).
- 65 A variação da energia livre de Gibbs-padrão (ΔG°) para a reação em apreço é negativa, com valor inferior a -45 kJ/mol , o que indica que a reação é espontânea nas condições-padrão.
- 66 O valor do potencial-padrão da célula eletroquímica em questão é menor que 0,3 V.



J. Am. Chem. Soc. v. 120, n.º 26, 1968 (com adaptações).

O gráfico anterior diz respeito a um experimento que trata da dependência da constante de velocidade (k) de uma reação química em relação à temperatura absoluta (T) na reação de combustão do formaldeído. A lei usual de Arrhenius estabelece que $k(T) = Ae^{-E_0/RT}$, em que E_0 representa a energia de ativação constante, R , a constante universal dos gases, e A , o fator pré-exponencial. Mais recentemente, Aquilanti e Mundim generalizaram a teoria de Arrhenius por meio da equação $k(T) = A \left(1 - d \frac{E_0}{RT}\right)^{1/d}$. O gráfico do tipo Arrhenius é uma representação $\ln(k) \times \frac{1.000}{T}$.

Com base nessas informações e nas leis da cinética química, julgue os itens subsequentes.

- 67 Pela teoria usual de Arrhenius, a energia de ativação de uma reação química é constante, mas, segundo a teoria de Aquilanti-Mundim, ela varia com a temperatura.
- 68 Nos resultados experimentais apresentados no gráfico, a constante de velocidade k obedece à lei usual de Arrhenius em toda a faixa de temperaturas do experimento.

Espaço livre

Em um projeto de monitoramento da qualidade da água em bacias hidrográficas urbanas conduzido por uma universidade, o técnico de desenvolvimento realiza a quantificação de metais pesados e parâmetros físico-químicos. A calibração de instrumentos de espectroscopia de absorção atômica é essencial para detectar contaminantes como chumbo e cádmio em níveis de traços. Paralelamente, o técnico executa titulações de neutralização para determinar a acidez da água e titulações de oxirredução para medir a concentração de oxigênio dissolvido ou ferro total, o que exige um rigoroso tratamento estatístico para validar a precisão dos dados frente às normas ambientais.

Considerando a situação hipotética apresentada, julgue os itens subsequentes, acerca de processos de rotina em um laboratório químico.

- 69** Na reação química entre íons ferro(III) e estanho(II) em meio ácido, o ferro(III) atua como o agente redutor do sistema, sendo oxidado a ferro(IV) ao final do processo.
- 70** Considere que um técnico precise preparar 500 mL de uma solução de hidróxido de sódio com concentração de 0,100 mol/L. Assumindo-se que a massa molar do NaOH seja $M = 40,0$ g/mol e que este reagente possua 100% de pureza, conclui-se que serão necessários exatamente 4,00 g de hidróxido de sódio sólido para preparar tal solução.
- 71** A precisão de um conjunto de dados analíticos refere-se ao grau de concordância entre os resultados que foram obtidos exatamente da mesma maneira, sendo comumente expressa pelo desvio padrão relativo ou pela variância dos dados.
- 72** As lâmpadas de cátodo oco são as fontes de radiação mais comuns para a espectroscopia de absorção atômica, pois emitem linhas espectrais extremamente estreitas e específicas para o elemento que compõe o cátodo.
- 73** No processo de atomização em chama, a região conhecida como zona de combustão primária é a parte mais quente da chama e a mais indicada para a realização de medidas de absorção atômica de rotina.
- 74** A constante de dissociação de um ácido fraco, como o ácido acético, é uma grandeza que depende da temperatura e descreve o equilíbrio entre a forma protonada, os íons hidrônio (H_3O^+) e a forma desprotonada do ácido (íon acetato, no caso do ácido acético) em solução aquosa.

Durante a caracterização de novos materiais desenvolvidos no departamento de engenharia de materiais de uma universidade, o laboratório de análise instrumental utiliza técnicas espectroscópicas de absorção molecular e espectrometria de massa. A interpretação de espectros de infravermelho e a aplicação correta da lei de Beer em análises no UV-VIS são tarefas cotidianas que exigem do técnico domínio sobre transições energéticas e componentes ópticos dos instrumentos.

A partir dessas informações, julgue os itens a seguir.

- 75** O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é um ligante hexadentado que forma complexos muito estáveis com a maioria dos íons metálicos, em uma estequiometria 1:1, independentemente da carga do íon.

- 76** A lei de Beer estabelece que a absorvância de uma solução é inversamente proporcional à concentração da espécie absorvente e ao caminho óptico percorrido pela radiação.
- 77** Considere que, ao realizar a leitura de transmitância no UV-VIS de uma amostra de permanganato de potássio, o técnico tenha observado uma transmitância percentual ($T\%$) de 10%. Nesse caso, o valor da absorvância (A) para essa amostra é igual a 1,0.
- 78** O analisador de massa do tipo quadrupolo opera por meio da aplicação de potenciais elétricos de corrente contínua e radiofrequência em quatro hastes cilíndricas paralelas, permitindo que apenas íons com uma razão massa-carga (m/z) específica alcancem o detector em determinado instante.
- 79** Na espectroscopia de fluorescência, o deslocamento de Stokes é caracterizado pela emissão de radiação com comprimento de onda menor e maior energia que a radiação absorvida para a excitação.
- 80** O espectro de infravermelho de uma molécula orgânica fornece informações sobre os modos vibracionais de grupos funcionais, sendo a região de "impressão digital" (abaixo de 1.200 cm^{-1}) útil para a identificação inequívoca de compostos específicos.

Para a análise de contaminantes em amostras ambientais, o laboratório emprega métodos eletroanalíticos e cromatográficos. O técnico deve assegurar a manutenção dos eletrodos de referência em métodos potenciométricos e otimizar as condições de separação em cromatografia líquida. Além disso, técnicas de extração são aplicadas para o preparo de amostras complexas antes da quantificação instrumental.

Acerca desse tema, julgue os itens que se seguem.

- 81** Considerando-se a equação de Ilkovic, se a concentração de um analito em uma célula polarográfica for duplicada, mantendo-se constantes todos os demais parâmetros experimentais (como as características do eletrodo de gotas de mercúrio), a corrente de difusão resultante será reduzida pela metade.
- 82** Um eletrodo de referência ideal deve apresentar um potencial conhecido, que seja constante ao longo do tempo e independente da composição da matriz da amostra que contém o analito.
- 83** A eficiência de uma coluna cromatográfica é inversamente proporcional ao número de pratos teóricos e diretamente proporcional à altura do prato teórico.
- 84** Na técnica de extração líquido-líquido, a eficiência da transferência do analito para a fase orgânica é aumentada ao se realizarem várias extrações com volumes menores de solvente, em vez de uma única extração com o volume total de solvente disponível.
- 85** Suponha que, em uma análise coulométrica a potencial controlado, uma carga de 96.485 C tenha sido consumida para reduzir completamente um íon metálico. Nessa circunstância, considerando-se que a constante de Faraday valha 96.485 C/mol, conclui-se que o experimento promoveu a redução de 2,0 mol de íons metálicos.

Um químico responsável por um laboratório que realiza análises físico-químicas e pareceres técnicos sobre materiais e reagentes utilizados em pesquisa deverá avaliar três situações distintas:

- I a estrutura e a geometria molecular da amônia (NH_3), para justificar seu comportamento como base de Lewis em experimentos de complexação;
- II a natureza da ligação química no dióxido de carbono (CO_2), para explicar sua estabilidade estrutural em processos de purga com gás inerte;
- III a descrição eletrônica do oxigênio molecular (O_2), para fundamentar um relatório sobre sua reatividade em processos oxidativos laboratoriais.

A partir dessa situação hipotética, julgue os itens a seguir, com base nos fundamentos de ligação química e estrutura molecular.

- 86 A descrição do O_2 pela teoria do orbital molecular explica seu paramagnetismo, ao prever dois elétrons desemparelhados em orbitais π^* antiligantes, o que não pode ser adequadamente explicado apenas pela teoria da ligação de valência.
- 87 Na molécula de NH_3 , o átomo de nitrogênio apresenta hibridização sp^3 , geometria eletrônica tetraédrica e geometria molecular piramidal trigonal, sendo o par de elétrons não ligante responsável pela distorção angular observada.
- 88 A molécula de CO_2 é linear porque o carbono apresenta duas ligações duplas equivalentes com oxigênio, do que decorrem a hibridização sp e a ausência de momento dipolar resultante, apesar da presença de ligações polarizadas.

Para se avaliar a qualidade da água e compreender as características de efluentes, é necessário saber interpretar parâmetros como o pH e compreender fenômenos químicos, como efeito tampão, reações de neutralização e comportamento de ácidos fortes e fracos em solução aquosa. No que se refere aos fundamentos de ácidos e bases, julgue os itens que se seguem.

- 89 Em uma solução tampão ideal, formada por um ácido fraco e sua base conjugada em concentrações em quantidade de matéria iguais, a adição de pequenas quantidades de ácido forte não altera o pH, pois o sistema neutraliza completamente o ácido adicionado.
- 90 Em águas que contêm cátions metálicos com alta densidade de carga, como Al^{3+} e Fe^{3+} , o pH resultante do meio está associado, entre outros fatores, à capacidade que esses íons têm de fortalecer a ligação $\text{O}-\text{H}$ das moléculas de água coordenadas ao centro metálico, favorecendo a retenção de prótons na esfera de coordenação e reduzindo a liberação de H^+ para a solução.
- 91 A neutralização de um ácido fraco com uma base forte gera o sal da base conjugada desse ácido. Em solução aquosa, essa espécie sofre hidrólise, gerando íons H^+ em solução.
- 92 Ácidos fortes, como o HCl , encontram-se completamente dissociados em solução aquosa diluída, ao passo que ácidos fracos estabelecem equilíbrio químico com a água, cuja constante de equilíbrio é a constante de ionização (K_a).

Com relação à química de ânions e cátions, julgue os itens subsequentes.

- 93 Em uma série isoeletrônica, o raio iônico diminui com o aumento da carga nuclear efetiva, razão pela qual o raio de O^{2-} é maior que o de F^- , cujo raio, por sua vez, é maior que o de Na^+ .
- 94 Em sólidos iônicos, a estabilidade do retículo cristalino depende do módulo das cargas dos íons constituintes, sendo irrelevante o tamanho relativo entre cátion e ânion para a organização estrutural.
- 95 O aumento da carga positiva de um cátion sempre favorecerá interações com ânions com caráter mais iônico, em razão da intensificação das forças eletrostáticas atrativas no retículo cristalino.

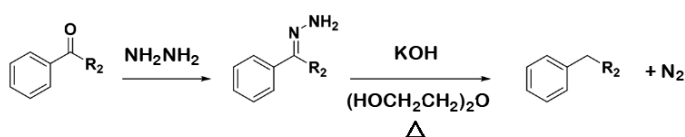
Julgue os próximos itens, relativos à química dos elementos e às propriedades periódicas.

- 96 Na tabela periódica, da esquerda para a direita em um mesmo período, a primeira energia de ionização aumentará continuamente, pois não depende das variações na configuração eletrônica dos elementos.
- 97 A afinidade eletrônica dos halogênios diminui regularmente à medida que se desce no grupo, em razão do aumento do raio atômico e da maior estabilidade do ânion formado.
- 98 Ao se descer em um grupo da tabela periódica, a primeira energia de ionização tende a diminuir, em razão do aumento do número de camadas eletrônicas e do efeito de blindagem exercido pelos elétrons internos.

Espaço livre

Considerando os princípios que regem a química de coordenação, julgue os itens seguintes.

- 99 No complexo octaédrico $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, o cianeto atua como ligante de campo forte, favorecendo o pareamento eletrônico e resultando em configuração de baixo *spin* para o íon Fe^{2+} .
- 100 A maior estabilidade termodinâmica de complexos formados com ligantes polidentados, quando comparados a complexos equivalentes que contêm ligantes monodentados análogos, pode ser atribuída predominantemente a um efeito entrópico associado ao aumento do número de espécies livres em solução durante a formação do complexo.
- 101 Em um complexo octaédrico de metal de transição com subnível mais energético d^9 , a distorção tetragonal observada pode ser explicada pelo efeito Jahn-Teller, decorrente da degenerescência eletrônica parcial dos orbitais e_g .
- 102 Em complexos octaédricos, todos os ligantes monodentados originarão apenas o isômero geométrico do tipo *cis*.



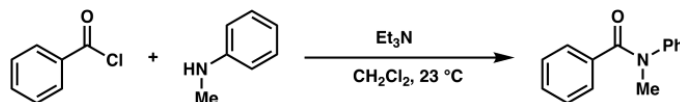
A reação de Wolff-Kishner, ilustrada anteriormente, demonstra a redução de carbonilas a alcanos sob condições básicas. Nessa reação, o composto de partida ($\text{Ph}-\text{COR}$, em que R pode ser H ou um grupo alquila ou arila) reage com hidrazina (NH_2NH_2), o que gera como intermediário uma hidrazona ($\text{Ph}-\text{CR}=\text{N}-\text{NH}_2$), que, então, na presença de etilenoglicol ($(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$) e hidróxido de potássio (KOH), é convertida a um alcano, com liberação de gás nitrogênio (N_2).

Considerando essas informações, julgue os itens a seguir.

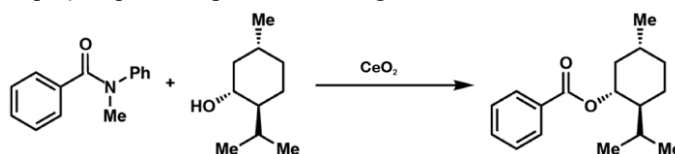
- 103 O ânion amina ($-\text{NR}_2^-$) é uma base mais fraca que o ânion hidróxido (OH^-), razão pela qual o nitrogênio atua como um excelente grupo de saída em reações orgânicas.
- 104 Para o produto etilbenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$), o índice de deficiência de hidrogênio (IDH) é igual a 8.
- 105 Caso R_2 seja H no composto de partida, a etapa inicial da reação de Wolff-Kishner envolverá uma substituição nucleofílica da hidrazina ao carbono da carbonila.
- 106 Em geral, aldeídos reagem mais rapidamente que cetonas na formação da hidrazona, devido ao menor impedimento estérico e à maior eletrofilicidade do carbono carbonílico.
- 107 A hidrazona é um intermediário menos estável que uma imina ($\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NR}_3$).
- 108 Caso a solução concentrada de KOH empregada na reação em tela acidentalmente entre em contato com a pele de uma pessoa, deve-se neutralizá-la imediatamente com uma solução de ácido forte, a fim de evitar queimaduras.
- 109 É esperado que a acetofenona ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$) apresente ponto de ebulição superior ao do etilbenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$).
- 110 Com relação à estrutura química da hidrazona, se R for um grupo metila, então a hidrazona seria constituída por um nitrogênio com hibridização sp^2 , um nitrogênio com hibridização sp^3 , sete carbonos com geometria trigonal planar e um carbono com geometria tetraédrica.
- 111 Por apresentar toxicidade órgão-específica, é esperado que o pictograma a seguir represente corretamente um dos elementos de risco no rótulo do etilenoglicol.



A conversão de amidas em ésteres sob condições catalíticas é uma estratégia sintética moderna que amplia a versatilidade dos derivados amídicos. A preparação da reação requer a síntese de um precursor, no caso, a *N*-metil-*N*-fenilbenzamida ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$), a partir de cloreto de benzoila ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) e *N*-metilanilina ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$), na presença de trietilamina (Et_3N) e diclorometano (CH_2Cl_2), conforme a reação seguinte.

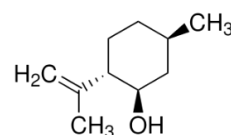


A partir da *N*-metil-*N*-fenilbenzamida e do mentol ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$), pode ser obtido o benzoato de mentila ($\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$) em uma reação catalisada por óxido de cério (CeO_2), de acordo com a equação química apresentada a seguir.



Acerca dessas reações e dos diversos aspectos a elas relacionados, julgue os itens subsequentes.

- 112 O cátion Ce^{4+} atua como ácido de Lewis na ativação da ligação $\text{C}-\text{N}$ da *N*-metil-*N*-fenilbenzamida, coordenando-se ao oxigênio da carbonila, aumentando a eletrofilicidade do carbono carbonílico e facilitando a clivagem da ligação amida.
- 113 Como o mentol possui três carbonos quirais, ele apresenta exatamente seis estereoisômeros possíveis, pois dois deles são eliminados pela presença de um plano interno de simetria.
- 114 Em termos de reatividade em substituições nucleofílicas acílicas, os cloretos de ácido são mais reativos que as amidas, pois o átomo de cloro retira densidade eletrônica do carbono da carbonila, aumentando sua suscetibilidade ao ataque nucleofílico.
- 115 Na primeira reação em tela, a neutralização do HCl gerado na síntese de $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$ ocorre pela formação da espécie $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$.
- 116 Considerando-se que o pK_a do íon amônio, ácido conjugado da amônia, valha 9,2 e que o pK_a do íon trietilamônio, ácido conjugado da trietilamina, valha 10,8, é correto afirmar que a trietilamina é uma base mais fraca que a amônia.
- 117 Considere que a estrutura química apresentada a seguir seja a do isopulegol. Nesse caso, a hidrogenação catalítica do isopulegol na presença de H_2/Pd conduz à formação do mentol.



- 118 A utilização de capela de exaustão no manuseio do diclorometano torna-se necessária principalmente quando há aquecimento ou grande liberação de vapores, sendo dispensável em manipulações rotineiras realizadas a temperatura ambiente e em pequena escala.
- 119 A redução do benzoato de mentila com LiAlH_4 , seguida de hidrólise, conduz à formação de benzaldeído e mentol, uma vez que ocorre a redução parcial do grupo éster até aldeído.
- 120 Em teste com solução de bromo em CCl_4 , o mentol é incapaz de promover a descoloração da solução.