

Tema

1. Estrutura atômica e propriedades periódicas
--

a) O bromo faz parte do grupo dos halogênios da tabela periódica e seu maior uso está no segmento de segurança contra incêndio. Os retardantes de chama bromados evitam a queima e retardam a ignição dos materiais como móveis e plásticos, tornando-os menos combustíveis. Considerando que o número atômico do bromo é 35, explique quais são os números quânticos do elétron mais energético do átomo de bromo (valor: 0,5 ponto).

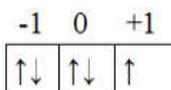
b) Explique o que é afinidade eletrônica e como é sua variação para os elementos do grupo 17 da Tabela Periódica (valor: 0,5 ponto).

Gabarito

a) Primeiro realizamos a distribuição eletrônica no Diagrama de Pauling dos 35 elétrons do bromo. Feito isso, encontramos a seguinte distribuição em ordem de energia: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$.

Veja que o subnível mais energético é o último a ser preenchido, ou seja, o $4p^5$. Temos então que o número principal é: $n = 4$. O subnível é o p, então, o número quântico secundário é: $l = 1$.

Visto que são cinco elétrons e queremos saber o do quinto elétron, que foi o último a ser preenchido e que é o mais energético, vamos realizar a distribuição deles nos orbitais para descobrir o número quântico magnético e o spin. Lembrando que primeiro vamos preencher com todas as setas para cima e depois preencher com as setas para baixo, obedecendo à regra de Hund:



A última seta a ser preenchida, que é o elétron mais energético, ficou no 0, então, o valor do número quântico magnético é: $m_l = 0$. Visto que a seta está para baixo, temos por convenção que o número quântico spin é: $s = -1/2$. Logo: $n = 4$; $l = 1$, $m_l = 0$; $s = -1/2$.

b) Afinidade eletrônica, também conhecida como eletroafinidade, é a energia liberada quando um átomo recebe um elétron durante uma ligação química. As afinidades eletrônicas de todos os halogênios são negativas. Isso implica que há liberação de energia quando um átomo de halogênio recebe um elétron. Portanto todos os halogênios formam o íon haleto.

A afinidade eletrônica tende a diminuir ao descer no grupo, entretanto, o cloro tem a maior afinidade eletrônica do grupo. O flúor tem maior dificuldade em receber o elétron que o cloro. A razão da dificuldade maior do flúor de receber um elétron está relacionada ao seu pequeno tamanho que dificulta a acomodação do elétron recebido. No flúor, a atração núcleo-elétron é mais forte, porque o flúor tem menos níveis na eletrosfera, mas o elétron que entra sofre muita repulsão dos outros elétrons, devido ao pequeno raio atômico do flúor. Resumindo: no cloro a atração é menor e a repulsão é menor. No flúor a atração é maior e a repulsão é maior.

Tema

2. Ligação química e geometria molecular
--

a) Desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do O_2^+ e nomeie os níveis de energia conforme o tipo de orbital que eles provêm, isto é, se eles são orbitais σ ou π , e se são ligantes ou antiligantes (valor: 0,25 ponto).

b) Qual a ordem de ligação do O_2^+ ? (valor: 0,25 ponto)

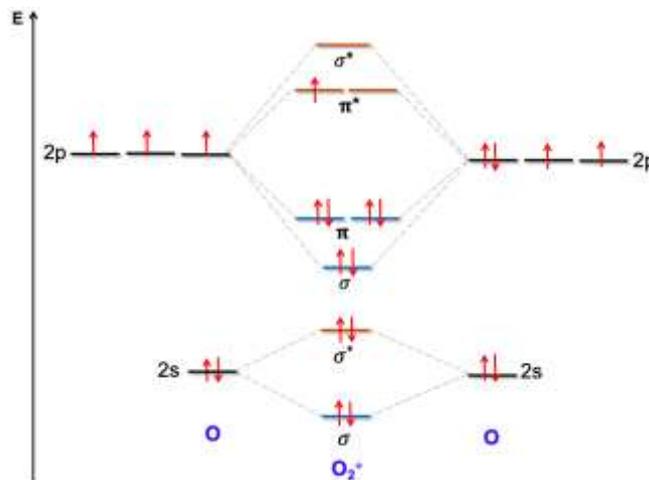
c) Esse íon é paramagnético ou diamagnético? (valor: 0,25 ponto)

d) O orbital HOMO tem caráter σ ou π ? (valor: 0,25 ponto)

Dado: O: $[He]2s^22p^4$

Gabarito

a)



b) $Ordem\ de\ Ligação = OL = \frac{\sum el\acute{e}trons_{ligantes} - \sum el\acute{e}trons_{antiligantes}}{2}$

$$OL = \frac{8 - 3}{2} = 2,5$$

Logo, a ordem de ligação para o O_2^+ é 2,5.

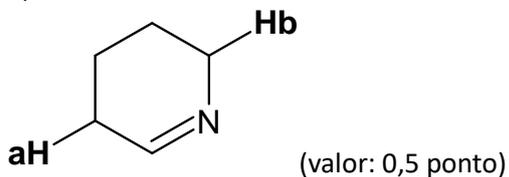
c) O_2^+ é uma espécie paramagnética pois possui um elétron desemparelhado no orbital π^* .

d) O HOMO, orbital molecular de mais alta energia ocupado, apresenta caráter π^* .

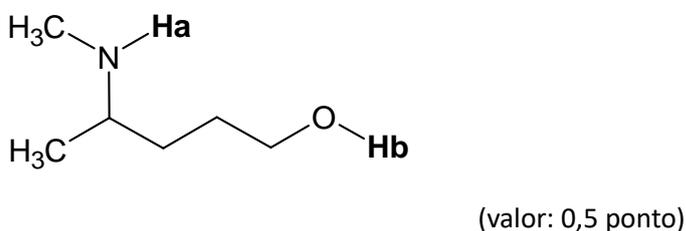
Tema
3. Ácidos e bases

Para cada um dos compostos a seguir, determine qual próton, **Ha** ou **Hb**, é o mais ácido. Justifique sua resposta.

a)



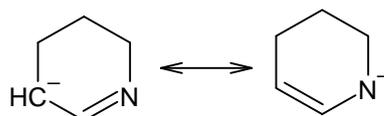
b)



Gabarito

A força de uma ácido pode ser explicada pela estabilidade da base conjugada. Quanto mais estável a base conjugada, mais forte será o ácido. Assim, temos:

- a) O hidrogênio Ha é o hidrogênio mais ácido uma vez que base conjugada formada pela perda desse hidrogênio é estabilizada pelas estruturas de ressonância:



Nesse caso, em um dos híbridos de ressonância, a carga negativa está localizada no nitrogênio que é mais eletronegativo que o carbono e, portanto, acomoda melhor a carga negativa e dá maior estabilidade a base conjugada.

- b) O hidrogênio Hb é o hidrogênio mais ácido uma vez que a carga negativa formada está localizada em elemento mais eletronegativo (oxigênio) que acomoda melhor essa carga e dá maior estabilidade a base conjugada.

Tema
4. Cálculos básicos de química

A análise de uma amostra de vinagre suspeita é feita por um laboratório credenciado responsável por emitir um laudo. A determinação foi realizada por titulação, sendo que alíquotas de 2,5 mL da amostra de vinagre comercial, foram adicionadas em um erlenmeyer junto com 2 gotas de indicador, e 30 mL de água. Na titulação foram consumidos 15,00; 15,20 e 15,45 mL de solução de NaOH 0,1010 mol L⁻¹.

Dados: M(Na) = 22,99 g/mol; M(O) = 16,00 g/mol; M(H) = 1,008 g/mol; M(C) = 12,01 g/mol.

a) Apresente a reação química global que acontece na titulação. Qual o indicador usualmente utilizado para esta titulação? (valor: 0,25 ponto)

b) Calcule a concentração média em porcentagem (massa/volume) de CH₃COOH na amostra de vinagre. (valor: 0,25 ponto)

c) Considerando a concentração média em porcentagem (massa volume) de CH₃COOH calculada, que o desvio padrão da porcentagem (massa/volume) de CH₃COOH na amostra de vinagre historicamente é 1,4% e que para comercialização a quantidade mínima exigida por uma agência de vigilância sanitária é de 4,0 % (massa/volume) de CH₃COOH no vinagre, a amostra seria aprovada ou reprovada para comercialização? Justifique. (valor: 0,5 ponto)

Gabarito



Fenolftaleína

b) Considerando a relação molar igual a 1:

$$\begin{array}{rclclcl} \text{C1} & * & \text{V1} & = & \text{C2} & * & \text{V2} \\ \text{mol/L} & * & \text{volume (mL)} & = & \text{mol/L} & * & \text{volume (mL)} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}]_1 & * & 2,50 & = & 0,1010 & * & 15,00 \end{array}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_1 = 0,6060$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_2 = 0,6141$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_3 = 0,6240$$

Considerando:

Na	=22,99	
O	=16,00	
H	=1,008	
C	=12,01	
Massa Molar de CH ₃ COOH	=60,052	g /Mol

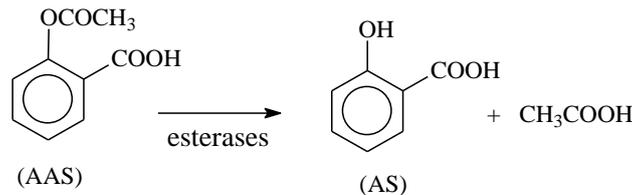
Então a massa de CH ₃ COOH			Em gramas por 100mL
36,3915	g CH ₃ COOH/L	3,64	g CH ₃ COOH/100mL
36,8767	g CH ₃ COOH/L	3,69	g CH ₃ COOH/100mL
37,4711	g CH ₃ COOH/L	3,75	g CH ₃ COOH/100mL
		3,69	g CH₃COOH/100mL = média

- c) Considerando a concentração média 3,69% e o desvio = $(3,69 * (1,43/100)) = 0,05\%$, o Valor da concentração de ácido acético em vinagre sempre é menor a 4,00%, por tanto o produto seria reprovado.

Tema

5. Cinética química

Quando ingerido em doses terapêuticas, o ácido acetilsalicílico (AAS) apresenta uma cinética de biotransformação em ácido salicílico (AS) que pode ser expressa pela lei de velocidade $\frac{d[\text{AAS}]}{dt} = -k \cdot [\text{AAS}]$, em que [AAS] é a concentração plasmática em mol/L de ácido acetilsalicílico e k é a constante de velocidade. Esse processo, cujo tempo de meia-vida é de 20 minutos, ocorre na presença de esterases da mucosa digestiva e pode ser representado por:



Baseando-se nas informações do texto, responda ao que se pede nos itens abaixo. Dado: $\ln 2 = 0,7$.

a) Deduza a forma integrada da lei de do processo de biotransformação de AAS em AS. (valor: 0,5 ponto)

b) Calcule o valor da constante cinética do processo de biotransformação em apreço. (valor: 0,5 ponto)

Gabarito

$$a) \frac{d[\text{AAS}]}{dt} = -k \cdot [\text{AAS}] \Rightarrow \frac{d[\text{AAS}]}{[\text{AAS}]} = -k \cdot dt \Rightarrow \int_{[\text{AAS}]_0}^{[\text{AAS}]} \frac{d[\text{AAS}]}{[\text{AAS}]} = \int_0^t -k \cdot dt \Rightarrow \int_{[\text{AAS}]_0}^{[\text{AAS}]} \frac{d[\text{AAS}]}{[\text{AAS}]} = -k \int_0^t dt$$

$$\int_{[\text{AAS}]_0}^{[\text{AAS}]} \frac{d[\text{AAS}]}{[\text{AAS}]} = -k \int_0^t dt \Rightarrow \ln \left(\frac{[\text{AAS}]}{[\text{AAS}]_0} \right) = -k \cdot t \Rightarrow [\text{AAS}] = [\text{AAS}]_0 e^{-kt}$$

Forma integrada da Lei de Velocidade: $[\text{AAS}] = [\text{AAS}]_0 e^{-kt}$, em $[\text{AAS}]_0$ é a concentração inicial de AAS.

b) No tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), tem-se que $[\text{AAS}] = [\text{AAS}]_0 / 2$, logo, substituindo na lei de velocidade:

$$[\text{AAS}] = [\text{AAS}]_0 e^{-kt} \Rightarrow \frac{[\text{AAS}]_0}{2} = [\text{AAS}]_0 e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow 2 = e^{kt_{1/2}} \Rightarrow kt_{1/2} = \ln 2 \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

Finalmente, substituindo o valor de $t_{1/2} = 20$ min, e considerando $\ln 2 = 0,7$, determina-se a constante cinética para a reação em apreço:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \Rightarrow k = \frac{0,7}{20 \text{ min}} \Rightarrow k = 0,035 \text{ min}^{-1}$$

Tema

6. Termodinâmica

Dentro de pequena faixa de temperatura, que inclui a temperatura do ponto triplo, as pressões de vapor do arsênio sólido (s) e líquido (l) são dadas por $\log_{10} P_s = -\frac{2460}{T} + 6,69$ e $\log_{10} P_l = -\frac{6950}{T} + 10,08$, respectivamente, com a pressão em mmHg e temperatura em kelvin. Quais as características do ponto triplo para o arsênio? (valor: 1,0 ponto)

Gabarito

Se assumirmos o equilíbrio entre as formas sólida e líquida, estamos assumindo que P e T são equivalentes para essas formas. E isto é condição atendida para o ponto triplo. Diante disto, precisamos igualar as duas equações, tal que

$$-\frac{2460}{T} + 6,69 = -\frac{6950}{T} + 10,08.$$

Isolando a variável temperatura (T) encontramos a sua magnitude: $T=1324,48$ K.

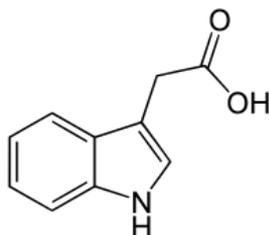
Para determinarmos a pressão no ponto triplo, podemos utilizar qualquer uma das equações primariamente fornecidas. Utilizando a equação que descreve o arsênio sólido, por exemplo, teremos $\log_{10} P_s = -\frac{2460}{1324,48} + 6,69$, cuja variável pressão isolada $P_s = 10^{[6,69 - (\frac{2460}{1324,48})]}$ nos fornecerá o valor $P=68024,81$ mmHg.

Diante disto, o ponto triplo apresenta como características uma pressão $P= 68024,81$ mmHg e uma temperatura $T= 1324,48$ K.

Tema

7. Equilíbrio Químico

O ácido indol-3-acético é um importante hormônio vegetal da família das auxinas. O pKa desta molécula é 4,54.



Ácido indol-3-acético

Um pesquisador busca desenvolver uma metodologia de extração líquido/líquido para este hormônio em folhas de uma planta de interesse. Para facilitar o processo de extração, foi sugerido a ele que acidificasse o meio para pH = 3, já que moléculas neutras tem maior solubilidade em solvente orgânico.

Calcule o percentual de ácido indol-3-acético passível de extração (forma neutra da molécula) na condição supracitada. (valor: 1,0 ponto)

Gabarito

Deve-se primeiro reconhecer que a forma neutra é a forma protonada do ácido indol-3-acético. Considerando a equação de Henderson-Hasselbach:

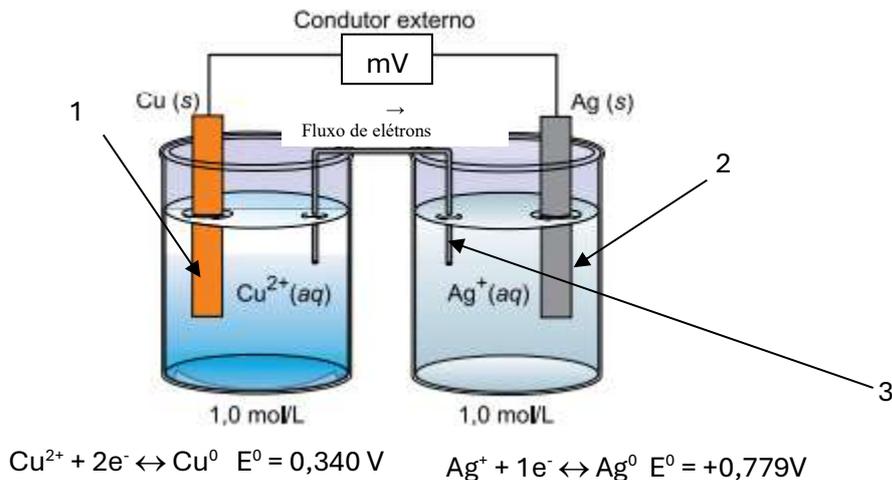
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pKa} + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \\ 3 &= 4,54 + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \\ -1,54 &= \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \\ 10^{-1,54} &= \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \\ 0,028 &= \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \end{aligned}$$

Segue-se então que a forma básica de ácido indol-3-acético corresponderá a 2,8% de todas as espécies, enquanto a forma neutra (ácida) corresponderá a aproximadamente 97,2%.

Tema

8. Processos redox.

Considere a ilustração para uma célula eletroquímica funcionando em condições padrões, representada abaixo e responda as seguintes questões.



Adaptado de: <https://angloresolve.plurall.net/press/question/10470919/> - (25/09/2024)

- Identifique as estruturas numeradas de 1 a 3 no esquema acima. (valor: 0,1 ponto)
- Como são denominadas as superfícies onde ocorrem as reações eletroquímicas? (valor: 0,1 ponto)
- Qual a função da estrutura 3 em uma célula eletroquímica? (valor: 0,1 ponto)
- Quem é o agente oxidante e quem é o agente redutor na célula eletroquímica acima? (valor: 0,1 ponto)
- Quem está se oxidando e quem está se reduzindo na célula eletroquímica acima? (valor: 0,1 ponto)
- Qual é o potencial padrão dessa célula eletroquímica? (valor: 0,1 ponto)
- A célula eletroquímica acima é uma célula galvânica? Por quê? (valor: 0,1 ponto)
- Represente essa célula eletroquímica de acordo com a ilustração acima. (valor: 0,1 ponto)
- Qual o procedimento para fazer com que essa célula funcione no sentido inverso? Ou seja, a espécie que está se oxidando passe a reduzir e a espécie que está se reduzindo passe a oxidar. (valor: 0,1 ponto)
- Escreva a reação global e calcule a constante de equilíbrio para a reação que está ocorrendo na célula eletroquímica. (valor: 0,1 ponto)

Gabarito

a) Identifique as estruturas numeradas de 1 a 3 no esquema acima.

- 1 é o anodo
2 é o catodo e
3 é a ponte salina.

b) Como são denominadas as superfícies onde ocorrem as reações eletroquímicas?
As superfícies onde ocorrem as reações eletroquímicas são denominadas de eletrodos

c) Qual a função da estrutura 3 em uma célula eletroquímica?

A ponte salina tem como função fazer o balanço de cargas nos compartimentos onde ocorrem as reações eletroquímicas.

d) Quem é o agente oxidante e quem é o agente redutor na célula eletroquímica acima?

O agente oxidante é o cobre e o agente redutor é o zinco.

e) Quem está se oxidando e quem está se reduzindo na célula eletroquímica acima?

O zinco é a espécie que está se oxidando e o cobre é a espécie que está se reduzindo

f) Qual é o potencial padrão dessa célula eletroquímica?

O potencial padrão de uma célula eletroquímica é calculado da seguinte forma:

$$\Delta E^0 = E_{catodo}^0 - E_{anodo}^0$$

Nessa célula a reação do anodo é a oxidação do cobre e a reação do catodo é a redução da prata, portanto:

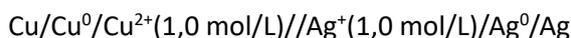
$$\begin{aligned}\Delta E^0 &= E_{Ag}^0 - E_{Cu}^0 \\ \Delta E^0 &= 0,80V - (0,34) = 0,46V\end{aligned}$$

g) A célula eletroquímica acima é uma célula galvânica? Por quê?

Essa célula eletroquímica é galvânica porque a sua diferença de potencial é positiva indicando que a oxidação do zinco e a redução do cobre ocorrem de maneira espontânea.

h) Represente essa célula eletroquímica de acordo com a ilustração acima.

A representação dessa célula eletroquímica é:



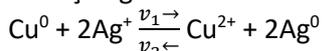
i) Qual o procedimento para fazer com que essa célula funcione no sentido inverso? Ou seja, a

espécie que está se oxidando passe a reduzir e a espécie que está se reduzindo passe a oxidar.

Para que isso ocorra é necessário aplicar um trabalho externo, uma diferença de potencial, de no mínimo -0,46Volts.

j) Escreva a reação global e calcule a constante de equilíbrio para a reação que está ocorrendo na célula eletroquímica.

A reação global é:



No equilíbrio a diferença de potencial da célula tende a zero e pode-se escrever a equação da seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = 0$$

No equilíbrio a lei da ação das massas Q será a constante de equilíbrio K portanto

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

Uma vez que

$$\Delta G^0 = - nF\Delta E^0$$

Temos que:

$$- nF\Delta E^0 = - RT \ln K$$

Ou ainda considerando que $n = 2$ e a temperatura padrão de 25°C e substituindo os valores das constante F, R e convertendo ln para log:

$$\frac{RT \ln K}{nF} = \Delta E^0$$

$$\log K = \frac{n \Delta E^0}{0,06}$$

$$10^{\frac{2 \times (E_{\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}}^0)}{0,06}} = K_{eq} = 2,14 \times 10^{15}$$