

Seleção 2020/I

Número de Inscrição

Instruções (LEIA ATENTAMENTE)

- 1. Você está recebendo um caderno de provas que contém 13 folhas numeradas de 1 a 13, sendo a última uma folha de rascunho. Se notar qualquer irregularidade, solicite imediatamente assistência a quem estiver aplicando a prova. Não serão aceitas reclamações sobre este assunto após 5 minutos de iniciada a prova.**
- 2. A prova está dividida em 2 partes. Na parte 1 estão 4 questões numeradas de 1 a 4, que devem ser obrigatoriamente respondidas na área indicada nas folhas de respostas. Na parte 2 estão 8 questões numeradas de 5 a 12 das quais SOMENTE 4 (quatro) questões devem ser respondidas no espaço apropriado indicado na folha de resposta número 12.**
- 3. Para a correção da prova, a comissão de seleção irá considerar somente as 4 questões da parte 1 e 4 questões da parte 2. Qualquer questão adicional respondida será desconsiderada.**
- 4. Anote o seu número de inscrição no local apropriado no cabeçalho de cada uma das folhas deste caderno. Qualquer outra forma de identificação anotada em qualquer folha poderá resultar na desclassificação do/a candidato/a.**
- 5. As provas de química e inglês têm, juntas, duração máxima de 4 horas.**
- 6. Ao concluir, devolva as 13 folhas a quem estiver aplicando a prova.**
- 7. Será permitido o uso de calculadora. O uso de qualquer outro equipamento de consulta/comunicação está proibido.**

QUESTÕES – PARTE I

- 1) A concentração de fenol em uma amostra de água é determinada usando destilação para separar o fenol das impurezas não voláteis, seguido por reação do fenol no destilado com 4-aminoantipirina e $K_3Fe(CN)_6$ em pH 7,9 para formar um complexo colorido. Um padrão de fenol com uma concentração de 4,00 ppm gera, após a reação acima, uma absorbância de 0,424 no comprimento de onda de 460 nm utilizando uma célula de 1,00 cm. Uma amostra de água contendo fenol é destilada e uma alíquota de 50,00 mL do destilado é colocada em um balão volumétrico e diluída com água ultrapura até o volume do balão de 100,00 mL, contendo os reagentes acima para a realização da reação. A absorbância desta solução é de 0,394 numa cubeta de 5,0 cm de largura no comprimento de onda de 460 nm.

Seleção 2020/I

Número de Inscrição

(a) Determine a absorvidade molar do fenol ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). (b) Determine a concentração de fenol em mol L^{-1} no destilado. Considere que a densidade da solução é igual à densidade da água.

Dados: massa molar (g mol^{-1}): C = 12,010, H = 1,007, O = 15,999.

2) A cinética da substituição de CO no complexo $\text{Ni}(\text{CO})_4$ por um ligante L [em que L é um doador de par de elétrons, tal como $\text{P}(\text{CH}_3)_3$] foi estudada experimentalmente (J. P. Day *et al.* JACS, 90, 6927, 1968) e o seguinte mecanismo foi proposto:



Baseado nessas informações, responda:

- Qual é a molecularidade de cada reação elementar?
- Escreva a reação global e identifique o(s) intermediário(s).
- Escreva a lei de velocidade para a reação sabendo que: ao dobrar a concentração de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ a velocidade da reação aumenta por um fator de 2. Entretanto, ao dobrar a concentração do ligante L a velocidade da reação não se altera.
- A constante de velocidade experimental para a reação, para $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ vale $9,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ em 20°C . Se a concentração inicial de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ é $0,025 \text{ M}$, determine a concentração do produto após 5,0 minutos.

3) A decomposição fotolítica do brometo de prata, $\text{AgBr}(\text{s}) \xrightarrow{h\nu} \text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{l})$, é muito importante em fotografia. Considerando que o negativo da entalpia da reação possa ser igualada à energia do fóton, (a) esboce um ciclo de Born-Haber para a reação fotolítica do $\text{AgBr}(\text{s})$, (b) calcule o comprimento de onda da luz que será suficientemente energético para a fotólise, (c) comente sobre as principais aproximações no cálculo da energia do retículo cristalino, e (d) explique o fato de o AgBr apresentar baixa solubilidade em água, ao contrário do NaCl , embora ambos apresentem estruturas cristalinas semelhantes.

Dados: Constante de Madelung (A) = 1,7475; $n = 10$ (constante de compressibilidade),

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}, c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$r(\text{Ag}^+) = 129 \text{ pm}, r(\text{Br}^-) = 186 \text{ pm}, \Delta_{\text{diss}}H(\text{Br}_2) = 193 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_{\text{vap}}H(\text{Br}_2) = 31 \text{ kJ mol}^{-1},$$

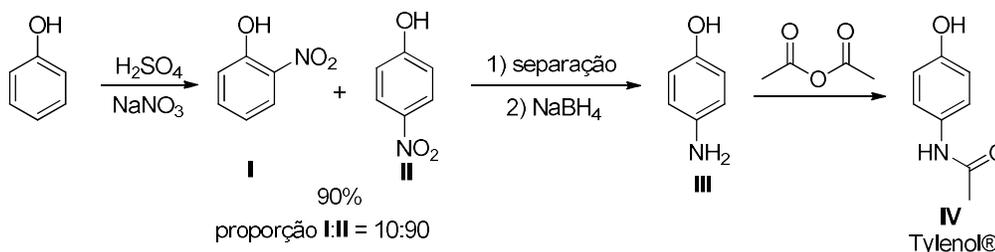
$$\Delta_{\text{sub}}H(\text{Ag}) = 285 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{EI}_1(\text{Ag}) = 731 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{AE}(\text{Br}) = -325 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$U_0 = -1,38935 \times 10^5 \left(\frac{A|q^+q^-|}{r_+ + r_-} \right) \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (\text{pm}, \text{kJ mol}^{-1})$$

Seleção 2020/I

Número de Inscrição

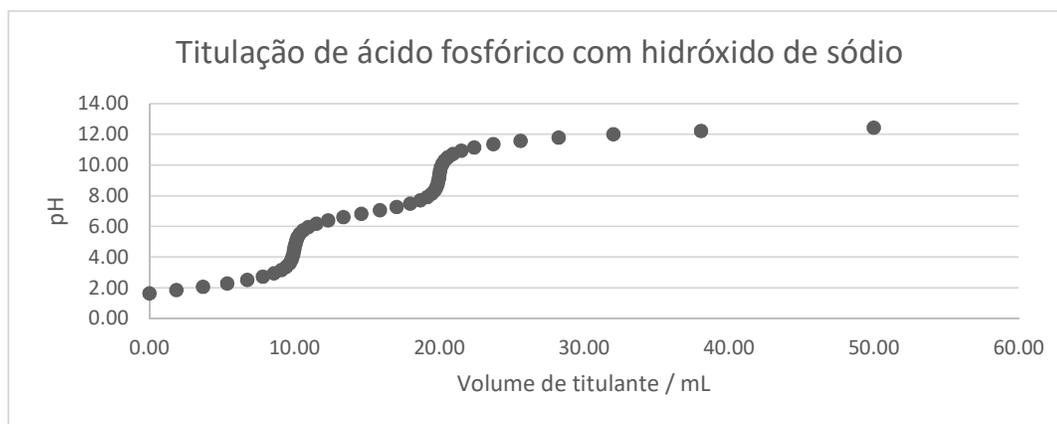
4) A preparação comercial do paracetamol (Tylenol®) pode ser realizada pela rota sintética a seguir.



- (a) Explique a regioseletividade observada para a formação dos compostos I e II (etapa de nitração).
- (b) Explique a formação em menor proporção do isômero I.
- (c) Explique a quimiosseletividade observada para a formação do composto IV (etapa de acetilação).

QUESTÕES – PARTE II

5) Um analista fez uma titulação ácido-base de 10 mL de ácido fosfórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com uma solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, como titulante, e calculou o pH após cada adição do titulante, obtendo-se o gráfico a seguir. Dados: $\text{pK}_{a1} = 2,148$, $\text{pK}_{a2} = 7,199$, $\text{pK}_{a3} = 12,350$.



Com base neste gráfico, são feitas as seguintes afirmações:

- I. Sem adicionar titulante, tem-se um pH próximo de 2,0, o que indica que o ácido é fraco.
- II. Em 5 mL de titulante adicionado as concentrações de H_3PO_4 e H_2PO_4^- são iguais.
- III. É possível determinar os valores de K_{a1} e K_{a2} desse gráfico.
- IV. Nos volumes de titulante adicionados de 5 mL, 15 mL e 25 mL tem-se soluções tampões estabelecidas.

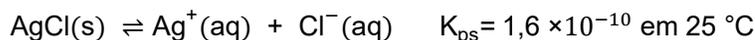
Seleção 2020/I

Número de Inscrição

São verdadeiras as afirmações:

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

6) O composto AgCl sólido forma um equilíbrio de solubilidade em água representado pela equação.



Sobre este equilíbrio é correto afirmar que:

- (a) Em KCl 0,01 M a solubilidade do AgCl aumenta.
- (b) A adição de amônia aumenta a solubilidade do AgCl por formar um complexo com o íon prata.
- (c) A variação da temperatura não altera a solubilidade do AgCl.
- (d) A solubilidade do AgCl não se altera em uma solução saturada de um sal inerte como KNO₃;
- (e) A reação direta é espontânea nas condições padrão.

7) Uma superfície metálica de sódio polida é iluminada com uma radiação capaz de promover o efeito fotoelétrico. Dados: $W_0(\text{Na}) = 2,3 \text{ eV}$; $W_0(\text{Zn}) = 4,3 \text{ eV}$; $h = 4,136 \times 10^{-15} \text{ eV s}$.

Considere as afirmações a seguir:

- I) A energia cinética do elétron ejetado é sempre menor que a energia do fóton incidente na superfície metálica.
- II) A energia cinética dos elétrons ejetados da superfície metálica é proporcional a potência da radiação incidente.
- III) Mantendo-se a mesma fonte de radiação, mas substituindo a superfície de sódio por uma de zinco, o comprimento de onda do elétron ejetado será menor que àquele da superfície de sódio.
- IV) Se o comprimento de onda da radiação incidente for dobrado, haverá um aumento da energia cinética dos elétrons ejetados.
- V) Um fóton de frequência $1,1 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ (ou s^{-1}) promoverá o efeito fotoelétrico na superfície do zinco.

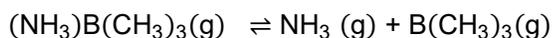
Seleção 2020/I

Número de Inscrição

São falsas as afirmações:

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

- 8) O aduto de Lewis amônia-trimetilborana $(\text{NH}_3)\text{B}(\text{CH}_3)_3$ se dissocia em $100\text{ }^\circ\text{C}$ em seus componentes de acordo com a equação a seguir, e apresenta uma constante de equilíbrio $K = 4,68$ em $25\text{ }^\circ\text{C}$. Dados: $R = 8,3145\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, $\text{p}K_b(\text{NH}_3) = 4,75$ e $\text{p}K_b[\text{N}(\text{CH}_3)_3] = 4,19$ em $25\text{ }^\circ\text{C}$.



Com base nesse equilíbrio, são feitas as seguintes afirmações:

- I) O $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ não é uma espécie ácida porque não possui um hidrogênio na sua estrutura.
- II) No caso do aduto $(\text{CH}_3)_3\text{NB}(\text{CH}_3)_3$, a constante de dissociação deste será maior que aquela do $(\text{NH}_3)\text{B}(\text{CH}_3)_3$, porque agora o grupo $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ é mais volumoso que o grupo NH_3 .
- III) A variação de entropia dessa reação é positiva.
- IV) A variação da energia livre de Gibbs padrão dessa reação é positiva em $25\text{ }^\circ\text{C}$.
- V) A geometria do $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ é plana, enquanto do NH_3 é piramidal.

São falsas as afirmações:

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

- 9) Considere as moléculas diatômicas $\text{Ne}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{F}_2(\text{g})$. Segundo a Teoria dos Orbitais Moleculares, temos que:

- (I) A molécula de $\text{Ne}_2(\text{g})$ pode existir apenas num estado excitado.
- (II) Apenas a molécula de $\text{F}_2(\text{g})$ será atraída por um ímã.
- (III) A ordem decrescente da estabilidade das moléculas é $\text{N}_2(\text{g}) > \text{O}_2(\text{g}) > \text{F}_2(\text{g})$, em relação aos átomos separados.

Seleção 2020/I

Número de Inscrição

(IV) As energias de dissociação (em kJ mol^{-1}) para as moléculas de $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{F}_2(\text{g})$ são, respectivamente, 146, 484, 932.

(V) A molécula de $\text{O}_2(\text{g})$ é a única que possui elétrons desemparelhados no estado fundamental.

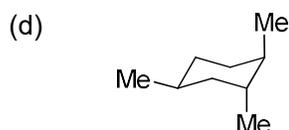
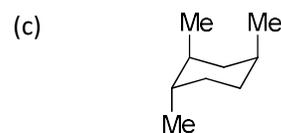
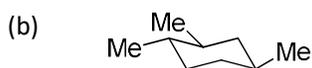
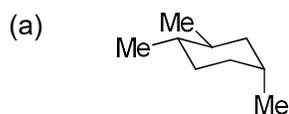
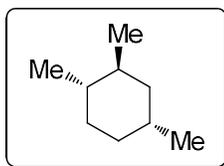
São verdadeiras as afirmações:

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

10) A seguir, são dados os seguintes valores para a primeira energia de ionização (I_1) (em eV) de alguns elementos: 3,89; 6,11; 6,76; 11,26; 13,01. Assinale a ordem correta de atribuição dos valores de I_1 para os elementos ${}_6\text{C}$, ${}_{20}\text{Ca}$, ${}_{24}\text{Cr}$, ${}_{17}\text{Cl}$, ${}_{55}\text{Cs}$.

- (a) C, Ca, Cr, Cs e Cl.
- (b) Ca, C, Cr, Cs e Cl.
- (c) Cs, C, Cr, Ca e Cl.
- (d) Cs, Ca, Cr, C e Cl.
- (e) C, Cr, Ca, Cs e Cl.

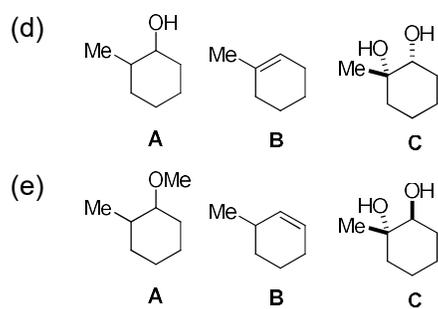
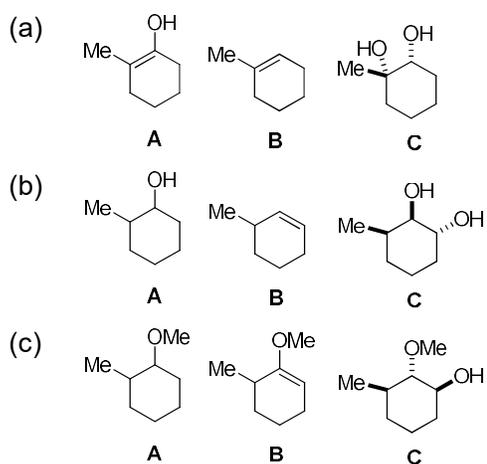
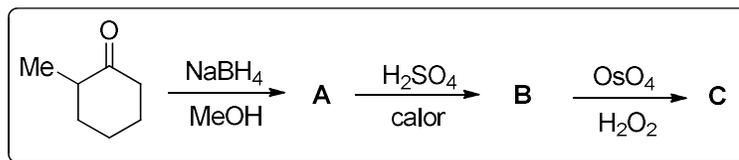
11) Indique a conformação mais estável para a estrutura desenhada a seguir:



Seleção 2020/I

Número de Inscrição

12) Assinale a sequência correta para a transformação sintética a seguir:



Seleção 2020/I

Número de Inscrição

FOLHA DE RESPOSTAS – PARTE 1, QUESTÃO 1

Seleção 2020/I

Número de Inscrição

FOLHA DE RESPOSTAS – PARTE 1, QUESTÃO 2

Seleção 2020/I

Número de Inscrição

FOLHA DE RESPOSTAS – PARTE 1, QUESTÃO 3

Seleção 2020/I

Número de Inscrição

FOLHA DE RESPOSTAS – PARTE 1, QUESTÃO 4

Seleção 2020/I

Número de Inscrição

FOLHA DE RESPOSTAS – PARTE 2

Indique o número da questão que você está respondendo (escreva o número por extenso) e assinale a alternativa de sua escolha:

Questão (_____): (a) (b) (c) (d) (e)

Seleção 2020/I

Número de Inscrição

RASCUNHO