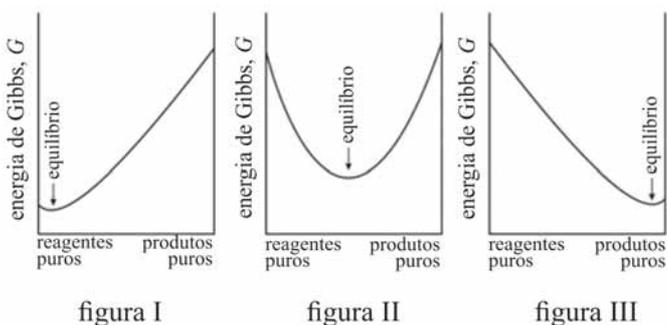


## CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

Com relação à energia interna e à primeira lei da termodinâmica, julgue os itens a seguir.

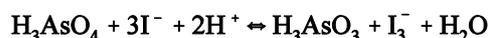
- 51 Um processo é considerado espontâneo quando ocorre sem a influência externa. A entropia de um sistema isolado aumenta durante qualquer mudança espontânea.
- 52 Se, em um sistema adiabático, ocorre um processo reversível, a variação da entropia é maior que zero.
- 53 A única forma de mudar a energia interna de um sistema fechado é transferir energia para ele na forma de calor ou trabalho.
- 54 Considere que um gás ideal, ocupando um volume de 2,0 L, tenha sofrido uma transformação isobárica, a uma pressão de 1,5 atm, e tenha passado a ocupar um volume de 4,5 L, absorvendo, nesse processo, 1.000 J de calor. Nessa situação, a variação da energia interna do sistema é superior a 615 J.



É possível prever, termodinamicamente, se os reagentes de uma mistura têm a tendência espontânea para se transformarem em produtos, se a composição, no equilíbrio, será modificada ao se alterarem as condições de um sistema, entre outros comportamentos termodinâmicos. Acerca de equilíbrio químico e considerando os gráficos representados nas figuras I, II e III, que mostram três situações de equilíbrio, julgue os itens que se seguem.

- 55 Caso  $G$  varie como apresentado no gráfico da figura III, uma proporção alta de produtos tende a se formar antes de  $G$  alcançar seu mínimo.
- 56 A reação representada no gráfico da figura II não se encontra em equilíbrio.
- 57 Em uma reação química, a variação da energia de Gibbs de reação com a temperatura depende da entropia de reação. A energia de Gibbs de uma reação que produz gás aumenta com o aumento da temperatura.
- 58 O critério termodinâmico para uma transformação espontânea, à temperatura e à pressão constantes, é que a variação da energia de Gibbs seja maior que zero.
- 59 Na reação representada pelo gráfico da figura I, quantidades muito pequenas dos reagentes se convertem em produtos antes que  $G$  alcance seu valor mínimo e a reação se processe lentamente.

Considere que a reação química apresentada a seguir tenha ocorrido em meio aquoso, e que a velocidade dessa reação e a extensão na qual ela procede, para direita, podem ser prontamente avaliadas pela observação da cor vermelho-alaranjada do íon triiodeto  $I_3^-$  (os outros participantes da reação são incolores).



Considerando essas informações, julgue os itens subsequentes.

- 60 Considerando a reação  $H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+$ , é correto afirmar que, ao se adicionar 1 mmol de ácido arsenioso,  $H_3AsO_3$ , a 100 mL de uma solução, contendo 1 mmol de íon triiodeto, a solução produzida será incolor.
- 61 A constante de equilíbrio da reação apresentada pode ser corretamente expressa como  $K = \frac{[H_3AsO_3] \cdot [I_3^-]}{[H_3AsO_4] \cdot [I^-]^3 \cdot [H^+]^2}$ .

- 62 Se 1 mmol de ácido arsênico,  $H_3AsO_4$ , for adicionado a 100 mL de solução contendo 3 mmol de iodeto de potássio, a cor vermelho-alaranjada aparecerá quase que imediatamente.

Um dos objetivos principais da cinética química é a determinação das leis da velocidade, isto é, expressões matemáticas simples que informam com que rapidez uma reação química ocorre. Leis de velocidade com formas matemáticas semelhantes pressupõem que as reações que elas representam se comportam de uma mesma maneira, à medida que a reação ocorre. Com relação a esse assunto, julgue os próximos itens.

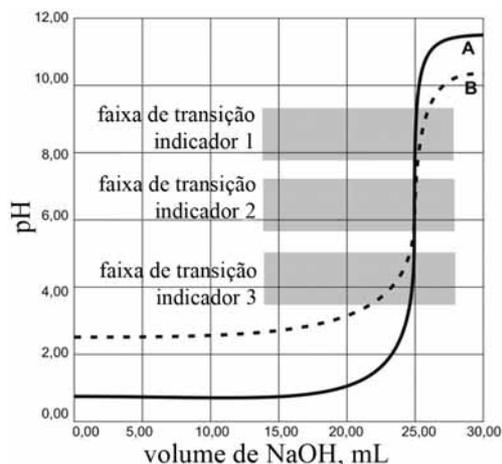
- 63 Se a reação química  $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$  ocorre a uma velocidade igual a  $-6$  mol/min em relação a  $H_2$ , é correto afirmar que a velocidade em relação a  $O_2$  é igual a  $-3$  mol/min.
- 64 A velocidade de uma reação química indica quantos mols de um reagente estão reagindo ou quantos mols de um produto estão sendo formados durante certo período.

[A] (M)	[B] (M)	velocidade inicial (m/s)
2,16	0,525	$8,05 \times 10^{-3}$
2,16	1,05	$3,22 \times 10^{-2}$
4,33	0,525	$4,03 \times 10^{-3}$

$$\text{velocidade} = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

Considerando a reação química geral  $aA + bB \rightarrow \text{produtos}$  e as velocidades iniciais, as molaridades e a lei de velocidade mostradas na tabela acima, julgue os itens subsequentes.

- 65 Para a reação de segunda ordem  $aA + bB \rightarrow \text{produtos}$  um gráfico de  $\ln [A]$  versus o tempo é representado por uma reta.
- 66 Os valores de  $m$  e  $n$  são 2 e  $-1$ , respectivamente.
- 67 O valor de  $k$  é maior que  $5,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .



Thomson D. A. Skoog. *Fundamentos de química analítica*.  
Tradução da 8.ª edição norte americana (com adaptações).

As titulações são amplamente utilizadas em química para identificar os ácidos, as bases, os oxidantes, os redutores, os íons metálicos e as proteínas. Com base nessas informações e na figura acima que apresenta um gráfico de titulação de NaOH, pH em função do volume em mL, julgue os itens a seguir.

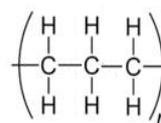
- 68 Qualquer um dos três indicadores ácido base mostrados na figura podem ser usados para titulação de soluções mais diluídas.
- 69 Nas titulações de complexação, quanto maior for a constante de formação do complexo metal-ligante, melhor a seletividade do ligante para o metal, quando comparadas aos complexos semelhantes com outros metais.
- 70 Soluções padrão de  $\text{KMnO}_4$  são raramente utilizadas para titular soluções contendo  $\text{HCl}$ .
- 71 A figura mostra a titulação de um ácido fraco com uma base forte.
- 72 A titulação representada pela curva A mostra uma solução mais ácida do que a mostrada pela curva B.

Com relação aos métodos instrumentais de análise, julgue os itens que se seguem.

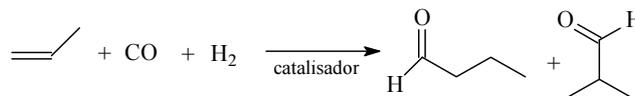
- 73 Analisadores amplamente utilizados na espectrometria de massa são do tipo quadrupolar. Este tipo de analisador permite, basicamente, a passagem de íons com uma razão massa-carga específica. Os analisadores quadrupolares apresentam altas resoluções.
- 74 Tanto na espectroscopia de absorção molecular quanto na absorção atômica, a amostra é atomizada gerando linhas espectrais que são absorvidas pela radiação incidente.

O hidrocarboneto propeno é produzido durante o craqueamento do petróleo e a gaseificação do carvão, junto com outros gases, como o etano e o propano. O propeno, um dos principais insumos da indústria petroquímica, é utilizado como matéria-prima na preparação de outros compostos e, sobretudo, do polipropileno, um polímero de adição do propeno preparado com catalisadores à base de  $\text{TiCl}_4$  e um trialquilaluminio. Considerando essas informações e que o  $\text{TiCl}_4$  é um composto molecular com geometria tetraédrica, julgue os itens subsequentes.

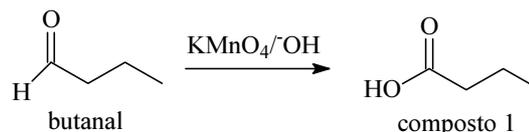
- 75 Na reação de hidratação do propeno catalisada por ácido, o produto principal gerado é o 1-propanol.
- 76 A molécula de  $\text{TiCl}_4$ , apresenta quatro ligações covalentes e é polar.
- 77 O ponto de ebulição do propeno é superior ao do etano e inferior ao do propano.
- 78 Na molécula de propeno todos os átomos se encontram em um mesmo plano.
- 79 A estrutura do polipropileno é corretamente representada abaixo.



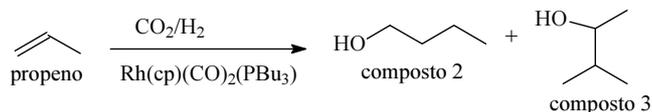
Uma reação de grande importância do propeno é a hidroformilação: o propeno reage com o chamado gás de síntese — uma mistura de  $\text{CO}(\text{g})$  e  $\text{H}_2(\text{g})$  — para gerar aldeídos, conforme mostra o esquema seguinte.



O interesse industrial pelas reações de hidroformilação advém do fato de os aldeídos resultantes dessas reações serem compostos muito versáteis, usados como matéria-prima para a preparação de diversos outros compostos. Por exemplo, o butanal pode ser usado na síntese do composto 1, conforme indicado no esquema a seguir.



Além disso, a depender das condições reacionais e do catalisador empregado, reações consecutivas podem suceder a hidroformilação, produzindo diretamente outros compostos, conforme exemplificado no seguinte esquema.

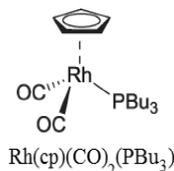


A respeito dos compostos e das reações apresentados, julgue os próximos itens.

- 80 O  $\text{H}_2$  é um gás inodoro, explosivo, que pode ser produzido a partir da reforma catalítica do metano ou da hidrólise da água.
- 81 No íon  $\text{MnO}_4^-$ , o número de oxidação do átomo de manganês é igual a +3.
- 82 As nomenclaturas dos compostos 1, 2, 3 são, respectivamente, ácido butanoico, 1-butanol e 2-metil-1-propanol.
- 83 Os compostos 1 e 2 são produtos da oxidação do butanal.

- 84 Com relação à acidez, está correta a seguinte ordem: propeno < butanal < composto 2 < composto 1.
- 85 A formação do composto 2 pode ocorrer também a partir da reação do butanal com o reagente de Grignard cloreto de metilmagnésio.
- 86 Considere que o composto 2 tenha reagido com HBr e que o produto principal dessa reação tenha sido o 1-bromobutano. Nesse caso, é correto afirmar que a reação processou-se via o mecanismo de substituição nucleofílica unimolecular.
- 87 O composto 1 reagindo com NH<sub>3</sub> em meio aquoso forma um sal de amônio que, se aquecido e seco, gera a butanamida.
- 88 A reação do composto 1 com o composto 2 é catalisada por ácidos e gera, como produto principal, o butanoato de butila.

As reações de hidroformilação são catalisadas por complexos de metais de transição, sendo os complexos de ródio (Rh) os mais ativos. Quando se deseja isolar o aldeído, um dos precursores catalíticos mais empregados é o RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, no qual PPh<sub>3</sub> representa uma molécula de trifenilfosfina (três grupos fenil ligados a um átomo de fósforo). Por outro lado, o emprego do catalisador Rh(cp)(CO)<sub>2</sub>(PBu<sub>3</sub>), por exemplo, tem permitido a obtenção direta de álcoois.



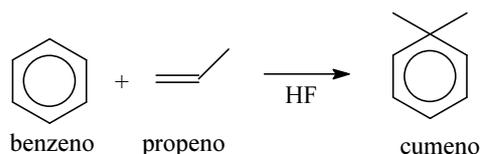
Considerando  $\Delta_T$  como o parâmetro de desdobramento do campo cristalino e que a geometria do complexo Rh(cp)(CO)<sub>2</sub>(PBu<sub>3</sub>), apresentada, seja tetraédrica, julgue os itens subsequentes.

- 89 A estrutura e as cargas formais da molécula de CO estão corretamente representadas na estrutura a seguir.



- 90 De acordo com a teoria das ligações de valência, o complexo RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> é paramagnético, ou seja, apresenta pelo menos um elétron desemparelhado.
- 91 Para o complexo RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, a geometria mais estável é a bipirâmide trigonal.
- 92 Segundo a teoria das ligações de valência, na molécula de trifenilfosfina, o átomo de fósforo apresenta hibridização sp<sup>3</sup> e as ligações em torno dele, estão dispostas segundo os vértices de uma pirâmide trigonal.
- 93 De acordo com a teoria do campo cristalino, a energia de estabilização do campo cristalino no complexo Rh(cp)(CO)<sub>2</sub>(PBu<sub>3</sub>) corresponde a 0,8  $\Delta_T$ .

O propeno é muito utilizado, também, na produção do cumeno, por meio da alquilação Friedel-Crafts do benzeno catalisada por HF. A representação dessa reação é mostrada no esquema a seguir.

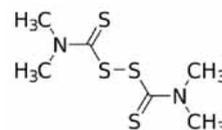


Com respeito às alquilações Friedel-Crafts e às espécies envolvidas nessas reações, julgue os itens que se seguem.

- 94 A fórmula molecular do cumeno é C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>.
- 95 Em uma reação de alquilação Friedel-Crafts do benzeno com o propeno, em que o cumeno seja obtido como produto principal, o para-diisopropilbenzeno é gerado como produto secundário.
- 96 De todos os haletos de hidrogênio, o HF é o mais ácido. Esse comportamento pode ser explicado com base na eletronegatividade do átomo de flúor, o que estabiliza a base conjugada do ácido.
- 97 Na molécula de benzeno, cada átomo de carbono encontra-se separado dos dois átomos de carbono vizinhos, pela mesma distância.

As análises de resíduos de agrotóxicos nos produtos oriundos da agricultura podem ser realizadas por diversos métodos convencionais, como, por exemplo, a cromatografia gasosa, a cromatografia líquida e a espectrofotometria. Considerando essas informações, julgue os itens a seguir, relativos às análises de resíduos de agrotóxicos.

- 98 Para extração de analitos de uma amostra de tomate, utiliza-se o método de extração líquido/líquido, e o extrato resultante é purificado via extração em fase sólida (SPE) e analisado por cromatografia gasosa.
- 99 Para a determinação de resíduos de fungicidas da classe dos ditiocarbamatos — como o tiram, composto químico representado na fórmula molecular a seguir — em amostras de morango, recomenda-se que a digestão da matriz seja feita em meio ácido e o gás que se forma seja recolhido em uma solução complexante. A análise do composto resultante deve ser realizada por espectrofotometria.



Internet: <www.en.wikipedia.org>.

- 100 Além dos métodos de análise citados no texto para as análises de resíduos de agrotóxicos, utiliza-se também a ressonância magnética nuclear (NMR).
- 101 Recomenda-se analisar também os resíduos de agrotóxicos no solo e nas águas de rios e lagos próximos às plantações, e não somente nos produtos resultantes da agricultura.
- 102 Recomenda-se que, para a análise, os resíduos, sejam extraídos e purificados antes de serem utilizados, por meio de algum dos métodos citados no texto.

No sistema heterogêneo que constitui o solo, os compostos orgânicos, de modo geral, sofrem modificações de naturezas química, física e biológica, causadas pelos processos de transformação, retenção e transporte; todos esses processos, em maior ou menor escala, podem causar a contaminação da área.

Tendo como referência essas informações, julgue os itens seguintes.

- 103** Na transformação por volatilização, os compostos no solo se perdem para a atmosfera depois de passarem para a forma de vapor.
- 104** No processo de transformação, ocorre degradação química e biológica.
- 105** Persistência é um processo de transformação medido pelo tempo de meia-vida do composto, definida como o tempo necessário para que 50% da concentração inicial do composto presente no solo, por exemplo, desapareça.



K. Balasubramanian e M. Burghard. **Chemically Functionalized Carbon Nanotubes**. *In: Small*, v. 1, n.º 2, 2005, p. 180-192 (com adaptações).

Os nanotubos de carbono (NTCs), como os ilustrados na figura, são utilizados para a preparação de nanosensores que, por sua vez, são aplicados na análise de monitoramento ambiental e industrial de emissão de gases. Tendo como referência a figura apresentada, julgue os itens subsequentes, considerando o funcionamento dos nanosensores em análises do monitoramento ambiental de gases.

- 106** Os NTCs pertencem à família dos fulerenos, que corresponde a uma das formas alotrópicas do carbono.
- 107** Uma amostra de gás metano, proveniente de efluente industrial, pode ser analisada na superfície do nanosensor produzido com NTC.
- 108** A condutividade elétrica do nanosensor é alterada na presença do gás carbônico.
- 109** O ácido nítrico, um agente redutor, possibilita a inserção de grupos carboxílicos na estrutura do NTC.
- 110** A funcionalização dos NTCs é um processo físico que ocorre por meio da quebra das ligações carbono-carbono em meio ácido.

Os laboratórios de química, de modo geral, são lugares perigosos, principalmente para seus usuários, devido à grande quantidade e diversidade de substâncias químicas neles existentes. A respeito dos cuidados que devem ser adotados nos laboratórios de química, julgue os itens que se seguem.

- 111** A chama que surge em decorrência de acidente com sódio metálico deve ser apagada com água.
- 112** O vazamento de amônia pode ser detectado utilizando-se ácido clorídrico concentrado.
- 113** Na preparação de uma solução a partir de dois componentes, deve-se adicionar o mais denso sobre o menos denso.
- 114** No laboratório de química orgânica, é uma prática comum a preparação de vidros capilares com o uso do bico de Bunsen.
- 115** Para diminuir o risco da exposição química, recomenda-se armazenar o ácido fluorídrico em garrafa de vidro da cor âmbar.

A água do planeta Terra é abundante, entretanto, é escassa em muitas regiões. Acerca dos vários processos utilizados para sanar o problema da falta de água, julgue os próximos itens.

- 116** O reflorestamento das matas que circundam nascentes e mananciais constitui medida que pode contribuir para a redução da escassez de água.
- 117** A perfuração de poços artesianos é um processo eficiente, que não provoca a contaminação dos aquíferos e que deve ser utilizado para sanar o problema da falta de água.
- 118** Controlar a irrigação agrícola e promover a educação da comunidade são medidas que visam contribuir para a redução do consumo inadequado da água.
- 119** Provocar, artificialmente, a precipitação de chuvas é uma solução para sanar a falta de água.
- 120** A dessalinização é um processo mecânico de retirada de sais da água para torná-la potável.