

CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

ligação	entalpia de ligação, em kJ/mol
N≡N	944
H—H	436
N—H	391

Considere que a amônia (NH₃), largamente empregada como gás refrigerante, em razão de seu elevado calor de vaporização, pode ser obtida a partir da reação $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$.

Considere, ainda, a tabela acima, em que constam as entalpias de ligação, a 25 °C, das ligações rompidas ou formadas durante a reação em questão. Com base no conjunto de informações apresentado, julgue os itens que se seguem.

- 51 A reação de formação da amônia, a partir de H₂(g) e N₂(g), libera mais calor quando processada a volume constante, comparando-se quando processada a pressão constante.
- 52 A energia livre padrão (ΔG^0) da reação de formação da amônia pode ser calculada por meio da expressão abaixo, em que R é a constante universal dos gases, T , a temperatura em Kelvin, e a_{NH_3} , a_{N_2} e a_{H_2} , as atividades das respectivas espécies quando atingido o equilíbrio químico.

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} \cdot a_{\text{H}_2}^3}$$

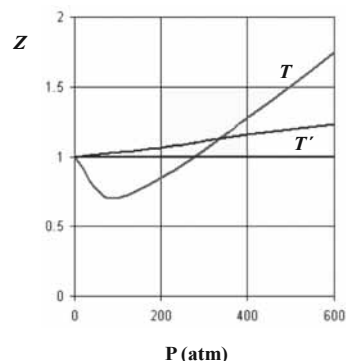
- 53 A geometria planar da molécula de amônia é responsável pelo seu elevado calor de vaporização.
- 54 À temperatura de 25 °C, a energia liberada na formação de um mol de NH₃(g), a partir de H₂(g) e N₂(g), é menor que 50 kJ.

Em um processo industrial, a reação de formação de NH₃(g) a partir de H₂(g) e N₂(g), que é exotérmica, é realizada a temperaturas e pressões elevadas. A capacidade calorífica molar a pressão constante (\bar{C}_p) do N₂(g), no intervalo de temperatura entre 298 K e 800 K, é dada pela expressão $\bar{C}_p = R \cdot (a + bT)$, em que a e b são, respectivamente, 3,2 e $7,0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, R é a constante universal dos gases, sendo igual a $8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, e T , a temperatura em kelvin.

Considerando as informações acima e que todos os gases envolvidos sejam ideais, julgue os itens a seguir.

- 55 A capacidade calorífica molar, a volume constante, do N₂(g), a 800 K, é maior que $20,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- 56 Na equação abaixo, se expressa, corretamente, a quantidade de calor (q) necessária para elevar, a pressão constante, a temperatura de um mol de N₂(g) de 298 K até uma temperatura T , em que $298 \text{ K} \leq T \leq 800 \text{ K}$.

$$q = R \cdot [3,2 + 7,0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} (T - 298 \text{ K})]$$



Internet: <www.chem.queensu.ca> (com adaptações).

Considerando que, sob pressões elevadas, os gases deixam de apresentar comportamento ideal, e que a figura acima apresenta as curvas do coeficiente de compressibilidade (Z) para o N₂(g) em duas temperaturas distintas (T e T'), julgue os itens subsequentes.

- 57 A temperatura T é superior à temperatura T' .
- 58 À temperatura T' e à pressão de 200 atm, o N₂(g) apresenta volume molar maior que o previsto pela lei dos gases ideais.

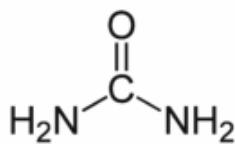
Tem-se demonstrado em estudos que a reação de formação de NH₃(g) a partir de H₂(g) e N₂(g), catalisada pelo ferro e a temperaturas elevadas, usualmente segue a lei de velocidade representada por $-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = k[\text{N}_2]^{1/2}[\text{H}_2]^{-1}$, em que k é a constante de

velocidade da reação, t é o tempo de reação, e $[\text{N}_2]$ e $[\text{H}_2]$, as concentrações em quantidade de matéria do N₂(g) e do H₂(g), respectivamente.

Com relação à reação em apreço e considerando-se condições em que a lei de velocidade acima apresentada é, de fato, obedecida, julgue os itens seguintes.

- 59 A construção de um gráfico de $\ln [\text{N}_2]$, em função de t , resulta em uma linha reta.
- 60 A reação acima é elementar, ou seja, processa-se em uma única etapa.
- 61 Para a reação apresentada, $\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 3 \cdot \frac{d[\text{N}_2]}{dt}$.

RASCUNHO



ureia

Figura 1

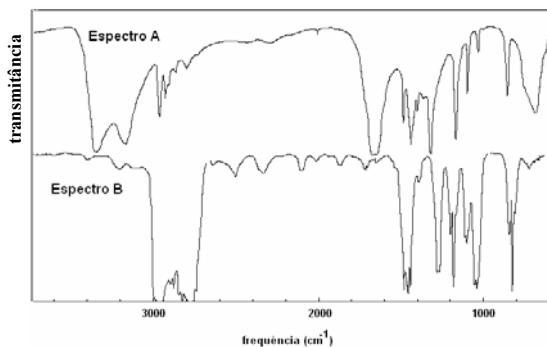


Figura 2

A amônia serve como substrato para a síntese de um grande número de substâncias, como aminas e amidas. Merece destaque a ureia, que é largamente empregada como fertilizante e cuja estrutura é apresentada na figura 1. Na figura 2, são apresentados os espectros de infravermelho de duas outras substâncias que podem ser sintetizadas a partir da amônia: a propanamida e a trietilamina, sendo que os espectros não estão apresentados, necessariamente, nessa ordem. Com relação aos derivados da amônia citados e aos espectros apresentados, julgue os itens que se seguem.

- 62 A reação da amônia com a propanona resulta na formação da etanamida.
- 63 A etilamina apresenta ponto de ebulição menor que o etanol.
- 64 Na figura 2, os espectros A e B correspondem, respectivamente, aos espectros da propanamida e da trietilamina.
- 65 Considere as informações a seguir.
- A ureia sólida não sofre mudanças em sua forma cristalina entre 298 K e sua temperatura de fusão a 1 bar, T_f , em Kelvin.
 - A entropia molar padrão da ureia sólida a 298 K é igual a $105 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
 - $\ln\left(\frac{T_f}{298 \text{ K}}\right) = 0,31$.
 - A capacidade calorífica molar da ureia a pressão constante é igual a $90 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ no intervalo entre 298 K e T_f .
 - $\frac{\Delta H_f^0}{T_f} = 35 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, em que ΔH_f^0 é a entalpia padrão de fusão da ureia.

Em face dessas informações, é correto afirmar que a entropia molar da ureia líquida, à pressão de 1 bar e temperatura T_f , será maior que $150 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

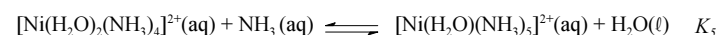
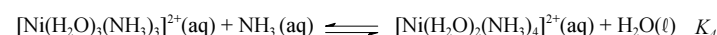
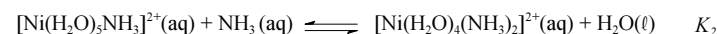
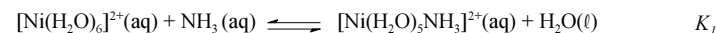
- 66 A ureia apresenta basicidade mais elevada que a amônia.

Os íons Ni^{2+} , quando dissolvidos em água, geram o complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que pode sofrer substituição das moléculas de água por outros ligantes, como a amônia, conforme ilustra a equação apresentada a seguir.

Equilíbrio 1:



Esse equilíbrio se estabelece por meio de uma série de etapas em que as moléculas de água são substituídas, uma a uma, pelas moléculas de amônia, formando diversos complexos intermediários, conforme apresentado a seguir.

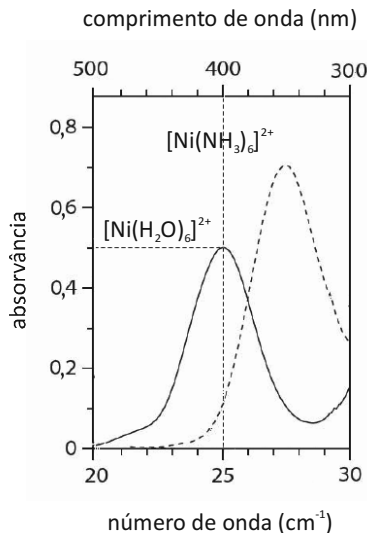


São constantes de equilíbrio das respectivas reações K , K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_5 e K_6 .

Com base no conjunto de informações acima, julgue os itens que se seguem, referentes aos equilíbrios e às espécies.

- 67 Considerando-se que o complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ possui comportamento paramagnético, é correto afirmar que sua geometria é tetragonal distorcida, devido à ocorrência do efeito Jahn-Teller.
- 68 Nos complexos de coordenação, os ligantes atuam como ácidos de Lewis.
- 69 A constante de equilíbrio K pode ser calculada por meio da expressão $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6$.
- 70 De acordo com a nomenclatura sistemática, o composto $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ denomina-se diamintetraaquoniquelato.

RASCUNHO



Considere a figura acima, que apresenta os espectros de absorção em regiões do visível/ultravioleta para os complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, em que as bandas visualizadas correspondem à transição eletrônica $t_{2g} \rightarrow e_g$. Considere, ainda, que a concentração dos complexos nas soluções empregadas para a obtenção dos espectros seja de 0,10 mol/L e o caminho ótico percorrido pela radiação, igual a 1,0 cm. Considere, por fim, que a energia de um fóton, E , seja calculada por meio da expressão

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2 \times 10^{-25} \text{ J} \cdot \text{m}}{\lambda}, \text{ em que } h \text{ corresponde à constante de}$$

Planck, c , à velocidade da luz, e λ , ao comprimento de onda do fóton. Com base nessas informações, julgue os itens subsequentes.

- 71 Considere que a análise fotométrica de uma solução contenha a mistura dos complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e que a absorvância da água, e qualquer outra espécie presente no sistema, seja nula para o comprimento de onda da análise. Considere, ainda, que não haja interação entre as espécies absorventes. Nessas condições, a absorvância total da solução (A_T) será dada por $A_T = A' \times A''$, em que A' e A'' são as contribuições de cada complexo para a absorvância.
- 72 Considerando-se a teoria do campo cristalino e os espectros acima apresentados, é correto afirmar que a água consiste em um ligante de campo mais fraco que a amônia.
- 73 Em face dos espectros acima apresentados, é correto concluir que o módulo do valor da energia de estabilização do campo cristalino (EECC) para o complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é superior a $4,0 \times 10^{-19} \text{ J}$.
- 74 A análise espectroscópica do $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mostra que a razão entre o número de fótons com comprimento de onda igual a 400 nm que atinge o transdutor e o número desses fótons que atinge a amostra é maior do que 0,40.
- 75 O fato de os espectros acima apresentarem largas bandas de absorção, em vez de linhas ou picos estreitos, demonstra que o equipamento utilizado não possuía monocromador.
- 76 De acordo com a lei de Beer, infere-se do espectro do complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que, para uma radiação com comprimento de onda igual a 400 nm, a absorvidade molar é maior que $1,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Considere que uma solução aquosa contendo íons Cu^{2+} apresente coloração azul intensa, devido ao complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, e que, ao adicionar-se HCl, a solução mude de cor, gradativamente, passando pela cor verde até chegar à amarela, em razão do estabelecimento do equilíbrio $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{CuCl}_4]^{2-}(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Considere, ainda, que a constante de equilíbrio (K) para a reação, a uma dada temperatura T ,

$$\text{seja dada por } K = \frac{a_{[\text{CuCl}_4]^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^6}{a_{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^4} = 1,0 \times 10^6, \text{ em que } a_{[\text{CuCl}_4]^{2-}},$$

$a_{\text{H}_2\text{O}}$, $a_{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}$ e a_{Cl^-} são as atividades das respectivas espécies. Considere, por fim, que haja comportamento ideal para todos os solutos envolvidos e que a atividade da água seja constante e igual à unidade.

Com base nessas informações, julgue os itens que se seguem.

- 77 Caso, na reação acima, a coloração amarela torne-se mais intensa ao se aumentar a temperatura do sistema, é correto concluir que a reação será endotérmica no sentido da formação de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.
- 78 Considerando-se que, a uma dada temperatura T , o sistema acima descrito, no equilíbrio, apresente uma quantidade de íons $(\text{CuCl}_4)^{2-}$ igual à quantidade de íons $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ e o coeficiente de atividade de todas as espécies iguais a 1, é correto concluir que a concentração de íons Cl^- será superior a 0,50.
- 79 Os complexos de metais de transição com configuração eletrônica d^9 , tais como o complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, caracterizam-se pela geometria quadrado planar.

RASCUNHO

Preparou-se 100 mL de uma solução padrão de biftalato de potássio, de acordo com o seguinte procedimento: (i) pesagem de um béquer vazio em uma balança analítica; (ii) pesagem do béquer contendo 2,0000 g do biftalato na mesma balança; (iii) dissolução do biftalato, por meio da adição de água suficiente ao béquer; (iv) transferência de todo o conteúdo do béquer para um balão volumétrico de 100,00 mL; (v) preenchimento do balão com água até o menisco.

Considerando as informações acima e que os desvios padrão sejam $\pm 0,0001$ g, para uma simples leitura na balança utilizada, e $\pm 0,01$ mL, para uma leitura de menisco no balão, julgue os próximos itens.

- 80** Caso a solução de biftalato preparada seja usada, posteriormente, na padronização de uma solução básica, a presença de impurezas no biftalato usado para a preparação de sua solução gerará um erro aleatório que, conseqüentemente, afetará a precisão dos resultados obtidos durante a padronização.
- 81** O desvio padrão relativo para a concentração da solução de biftalato de potássio preparada é maior que $1,0 \times 10^{-4}$.

indicador	pH de viragem
fenoftaleína	8,2 a 10,0
vermelho de metila	4,4 a 6,2
azul de bromotimol	6,0 a 7,6

Tabela 1

número de medidas	t
3	4,30
4	3,18
5	2,78

Tabela 2

Considere que uma solução de NaOH foi padronizada por meio da titulação, em quadruplicata, com 20,00 mL de uma solução padrão de biftalato de potássio 0,1000 mol/L e que a concentração média encontrada para a solução de NaOH foi de 0,080 mol/L, com uma estimativa do desvio padrão de $\pm 0,002$ mol/L. Considere, ainda, a tabela 1, em que é apresentado o pH de viragem de alguns indicadores ácido-base, e a tabela 2, em que são apresentados os valores do parâmetro t de *student* para uma probabilidade de 95%.

Com base nessas informações, julgue os itens seguintes.

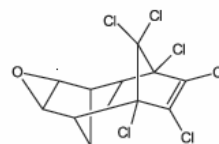
- 82** A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir que o volume médio da solução de NaOH gasto na titulação é maior que 22,0 mL.
- 83** Considerando-se a inexistência de erros sistemáticos, é correto afirmar que a probabilidade de que o valor real da concentração de NaOH esteja no intervalo compreendido entre 0,078 e 0,082 será maior que 95%.
- 84** Entre os indicadores apresentados na tabela 1, o mais adequado à titulação em questão é o vermelho de metila.

A extração com solvente apolar ou de baixa polaridade consiste em uma técnica eficiente para a extração de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas. Define-se o coeficiente de partição (K) como a razão entre as concentrações do composto no solvente orgânico (C_{or}) e na fase aquosa (C_{aq}), quando atingido o equilíbrio: $K = \frac{C_{or}}{C_{aq}}$.

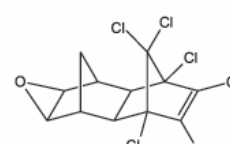
Dois estudantes realizaram a extração de um composto, a partir de uma solução aquosa com a concentração do composto igual a 0,0100 mol/L. O estudante A realizou uma única extração, utilizando 100 mL da solução aquosa e 100 mL de 1-octanol, e o estudante B utilizou o mesmo volume da solução aquosa, mas realizou duas extrações consecutivas, cada uma com 50 mL de 1-octanol.

Considerando o conjunto de informações apresentado acima e que o coeficiente de partição do composto no sistema 1-octanol/água seja igual a 2,0, julgue os itens que se seguem.

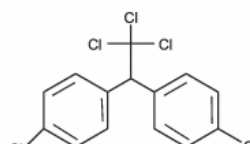
- 85** Caso o composto seja um ácido que sofra ionização em água, então, a fração extraída será tanto maior quanto mais elevado for o pH da fase aquosa.
- 86** Considerando-se que o composto não sofra qualquer reação adicional nas fases aquosa e orgânica, é correto inferir que a porcentagem desse composto extraída pelo estudante A será maior que 80%.
- 87** A fração do composto extraída pelo estudante B será maior que a extraída pelo estudante A.



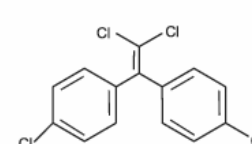
dieldrin



endrin



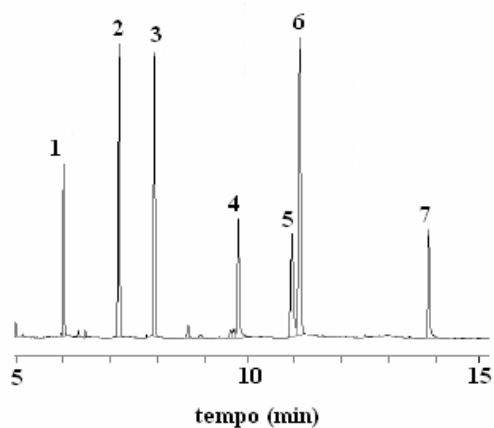
4,4' DDT



4,4' DDE

Considerando a figura acima, que ilustra as estruturas químicas de quatro pesticidas, julgue os itens que se seguem.

- 88** O composto 4,4'DDE consiste no principal produto da reação do 4,4'DDT com KOH, que se processa via mecanismo de eliminação bimolecular.
- 89** A molécula de dieldrin apresenta a função éter.
- 90** O composto 4,4'DDE denomina-se 1,1-di(p-clorobenzil)-eteno.
- 91** O dieldrin e o endrin são isômeros constitucionais.

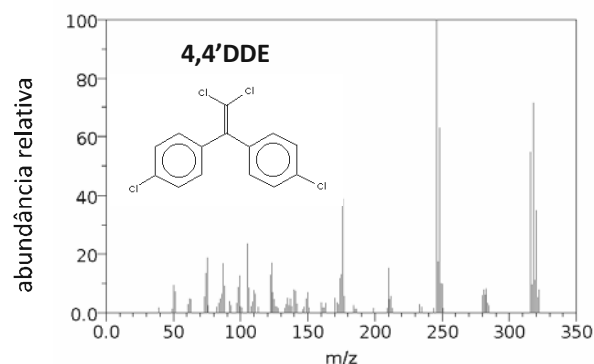
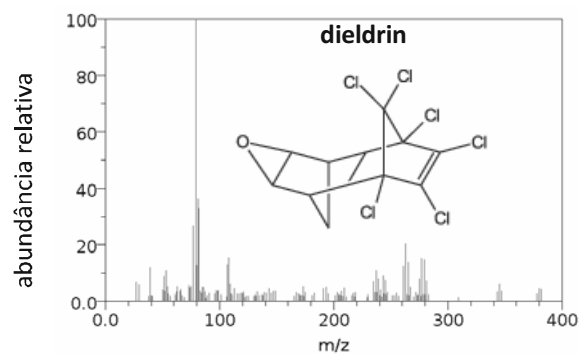


composto	tempo de retenção (min)	equação de ajuste da reta*
lindano	6,0	$y = 22,129.x + 998$
heptacloro	7,2	$y = 17,555.x + 3500$
aldrin	8,0	$y = 17,968.x + 3508$
2,4'DDE	9,8	$y = 12,366.x + 1342$
4,4'DDE	10,9	$y = 15,848.x - 1065$
dieldrin	11,1	$y = 16,678.x + 3457$
4,4'DDT	13,9	$y = 9,902.x + 1079$

*y corresponde à área do pico e x, à concentração em quantidade de matéria.

Considere que, em uma amostra de água, empregou-se a cromatografia gasosa para a determinação de pesticidas clorados e que a análise desse material foi realizada utilizando-se gradiente de temperatura, coluna de caráter apolar e detector por captura de elétrons, de modo que, obteve-se o cromatograma apresentado na figura acima. Considere, ainda, que, para a identificação e a quantificação dos pesticidas, foram obtidos cromatogramas de soluções contendo concentrações conhecidas de uma série de pesticidas e que, a partir desses cromatogramas, foram construídas curvas de calibração. Considere, por fim, a tabela acima, que mostra os tempos de retenção e as equações de ajuste da reta para os pesticidas que apresentaram tempos de retenção coincidentes com os verificados no cromatograma da amostra de água. Com base no conjunto de informações apresentado, julgue os próximos itens.

- 92 Considerando-se a fase estacionária da coluna utilizada, é correto afirmar que o composto correspondente ao pico 7 apresenta maior ponto de ebulição que o composto correspondente ao pico 1.
- 93 A análise cromatográfica da amostra acima pode ser realizada, sem prejuízos à identificação e à quantificação dos compostos, substituindo-se o detector por captura de elétrons por um detector por ionização em chama.
- 94 Para se obter uma melhor resolução entre os picos 5 e 6, faz-se necessário empregar uma taxa mais elevada de aquecimento da coluna.
- 95 Considerando-se os dados fornecidos na tabela e que o fator de retenção para o lindano seja igual a 0,50, é correto afirmar que o fator de retenção para o composto aldrin é igual a 1,0.
- 96 Considerando-se que, no cromatograma apresentado, os picos 2 e 3 correspondam, respectivamente, aos compostos heptacloro e aldrin, e que ambos tenham a mesma área, é correto afirmar que, na amostra analisada, a concentração, em quantidade de matéria, do heptacloro será maior que a do aldrin.



Os espectros de massa mostrados acima são, respectivamente, do dieldrin e do 4,4'DDE, compostos que usualmente têm seus picos parcialmente sobrepostos em cromatogramas. Considere, ainda, que o elemento cloro apresenta massa molar igual a 35,5 g/mol e apenas dois isótopos, com números de massa iguais a 35 e 37. A partir dessas informações, julgue os itens que se seguem.

- 97 Por meio dos espectros de massa dos compostos 4,4'DDE e dieldrin, demonstra-se que, em uma análise cromatográfica, mesmo que ocorra a sobreposição dos respectivos picos, caso se utilize a detecção por espectrometria de massa com monitoramento seletivo de íons, é possível separar as respostas dos dois componentes.
- 98 No espectro de massa do 4,4'DDE, o pico em m/z igual a 116 corresponde a um íon molecular do composto.
- 99 A porcentagem do isótopo do cloro com número de massa 35 é maior que 70%.



norbadieno

O pesticida aldrin, muito empregado em todo o mundo no combate de pragas, é produzido a partir da reação de Diels-Alder de um composto bicíclico, conhecido como norbadieno, com o hexacloropentadieno. Com relação ao texto, julgue o item subsequente.

- 100 O composto norbadieno é obtido por meio da reação de Diels-Alder do ciclopentadieno com o eteno.

