

Aula 00

*800 Questões Comentadas de Química
p/ PC-RJ (Perito Criminal -
Química/Engenharia Química) - AOCP*

Autor:
Diego Souza

23 de Março de 2020

Sumário

Principais pontos para revisão	8
1 - Fundamentos da espectroscopia.....	8
2 - Interação luz matéria no UV-VIS	9
2.1 - Paralelo entre absorção atômica e absorção molecular.....	11
3 - Lei de Lambert-Beer ou simplesmente Lei de Beer	12
4 - Espécies orgânicas absorventes no UV-VIS.....	15
5 - Fluorescência e fosforescência.....	16
Questões Comentadas	17
Lista de Questões	56
Gabarito	73



APRESENTAÇÃO DO CURSO

Olá, futuros e futuras Peritos da PC-RJ (Área: Eng. Química e Química)!

Meu nome é **Diego Souza**, Perito Criminal e Professor de Química, e logo mais dedicarei um espaço para uma breve apresentação. Atendendo ao pedido de alunos, decidi lançar esse curso focado apenas em questões de química comentadas com foco no concurso de Perito Criminal - Engenharia Química/Química para PC-RJ, que ficará a cargo do **Instituto AOCP** [falarei sobre a banca e sobre a última prova de Perito da PCERJ na próxima seção].

Como foram escolhidas as questões deste curso?

Realizei levantamento detalhado da banca Instituto AOCP, considerando todas as provas dos últimos 8 anos. Incluí todas aquelas pertinentes ao conteúdo do último edital e complementamos com questões estratégicas de outras bancas, visto que o número de provas de química realizada pela banca é relativamente pequeno, totalizando cerca de **850 questões**: 179 do Instituto AOCP; e o restante de outras bancas, inclusive da última prova do PC-RJ, elaboradas pela IBFC.

Qual a estrutura do curso?

O nosso curso consistirá de **25 PDF de questões**, além desse PDF demonstrativo, nos quais apresentarei um **lista dos principais tópicos que você deve revisar pelo material teórico** e, na sequência, **dezenas de questões relativas ao tema de cada aula**. Nosso curso contará também com **fórum de dúvidas**: um importante canal de comunicação entre os estudantes e os professores. Por ele, passarei explicações detalhadas a respeito das dúvidas que surgirem.

Atenção! Este curso é completo em PDF e não contará com VIDEO AULAS

O curso abrange questões relacionadas à **matéria de Química dos conhecimentos específicos do último edital** (os itens 6 a 13 do último edital não são abordados neste curso). Ou seja, não contempla questões relacionadas a tópicos de engenharia química, engenharia ambiental e legislação sanitária.

INSTITUTO AOCP E A ÚLTIMA PROVA DA PC-RJ

Pessoal, **tive alunos aprovados dentro das vagas nos dois últimos concursos para Perito Criminal (do ES e do PA)**. Quero manter essa marca também no da PC-RJ, conto com sua colaboração, estudo e dedicação para listar entre os aprovados. Nossos PDFs contarão com várias questões do Instituto AOCP sempre que houver disponibilidade, visto que a banca elaborou um número restrito de provas de química. Vamos, então, as primeiras informações

Antes de discutirmos dados da banca escolhida, vamos agora falar um pouco sobre o último concurso da PC-RJ, que ocorreu em 2013, a área de química e engenharia química contou com **15 vagas das 100 vagas ofertadas**, foi, portanto, a área com maior número de vagas, demonstrando a necessidade dessas formações na corporação. O conteúdo de química foi cobrado na parte específica e correspondeu a **49 questões da prova** [muita coisa, não acha?], apresentando a seguinte distribuição por disciplina:



Disciplina	Qt. de tópicos no edital	Qt. de questões em prova (última prova)	Frequência (%)
Físico-química	7	11	22,4%
Química analítica	6	10	20,4%
Análise instrumental	4	9	18,4%
Química inorgânica	3	6	12,2%
Química forense	0	6	12,2%
Química orgânica	5	4	8,2%
Química ambiental	2	2	4,1%
Estatística aplicada à Química	2	1	2,0%
Química geral	2	0	0,0%
Total	31	49	100,0%

Conforme observado em outras provas, as disciplinas físico-química, analítica e análise instrumental foram as mais cobradas, totalizando mais de 60% das questões de química. Sabemos que dentro de cada disciplina (ramo da química) há vários tópicos, então pode ser interessante olhar essa incidência de questões com uma lupa, identificando os tópicos mais cobrados, conforme apresentado abaixo.

Disciplina	Tópico	Qt. de questões na última prova
Química forense	Noções de química forense (não constava em edital)	6
Físico-química	Termoquímica	4
Físico-química	Equilíbrio químico	4
Química inorgânica	Ligações químicas, geometria e propriedades dos compostos	4
Química analítica	Análise volumétrica	4
Análise instrumental	Espectroscopia UV-VIS	4
Análise instrumental	Métodos cromatográficos	3
Físico-química	Eletroquímica	2
Química inorgânica	Química de coordenação	2
Química analítica	Noções iniciais e preparo de soluções	2
Química analítica	Separações analíticas e extração	2
Físico-química	Soluções e mistura	1
Química orgânica	Esterioquímica	1
Química orgânica	Grupos funcionais e suas propriedades	1
Química orgânica	Biomoléculas e polímeros	1
Química orgânica	Reações dos compostos orgânicos	1
Química analítica	Amostragem e preparo de amostras	1
Química analítica	Química analítica qualitativa	1
Estatística aplicada à Química	Estatística e análise quimiométrica	1
Análise instrumental	Elucidação de estruturas químicas (IR e massa)	1
Análise instrumental	Métodos potenciométricos	1
Química ambiental	Tratamento de água e efluente (não constava em edital)	1
Química ambiental	Análise de água e efluente (não constava em edital)	1



Na tabela acima, temos um bom panorama da incidência e importância dos tópicos. Infelizmente alguns assuntos cobrados não estavam explicitamente contemplados no edital. No entanto, acredito que com o passar dos anos, com a especialização das bancas, essas situações estão sendo cada vez menos frequente.

Vamos agora falar mais sobre o **"perfil" e as estatísticas da banca Instituto AOC** em provas:

- ✓ Não possui muita experiência em concursos na área de química, organizou cerca de 30 cursos, sendo a maioria deles (cerca de 25) realizados antes de 2015;
- ✓ Não costuma aprofundar demasiadamente nos tópicos cobrados;
- ✓ Suas questões são mais objetivas/diretas e também são mais conceituais do que aplicadas; e
- ✓ Explora bastante tópicos mais basilares como estruturas, nomenclatura, propriedades, fórmula molecular e alguns assuntos do tipo. Apenas como exemplo, em 2018, cobrou modelos atômicos para Perito Criminal do ITEP-RN, o que é pouco comum nesse tipo de prova.

Para nortear os seus estudos e também o direcionamento do nosso curso, realizei levantamento detalhado das provas do **Instituto AOC dos últimos 8 anos**, com resultados condensados nas tabelas abaixo.

Disciplina	Qt. de tópicos no edital	Qt. de questões em provas desde 2012 - AOC	Frequência (%)
Físico-química	7	45	25,1%
Química analítica	6	32	17,9%
Química analítica instrumental	4	30	16,8%
Química orgânica	5	26	14,5%
Química inorgânica	3	21	11,7%
Química geral	4	15	8,4%
Estatística aplicada à Química	2	7	3,9%
Química ambiental	2	3	1,7%
Total	33	179	100,0%

Vamos agora olhar a mesma estatística, mas de forma mais detalhada, com os tópicos mais cobrados dentro de cada disciplina, conforme apresentado abaixo (**Instituto AOC nos últimos 8 anos**).

Disciplina	Tópico	Qt. de questões em prova desde 2012 - AOC
Química analítica	Noções iniciais e preparo de soluções	18
Química inorgânica	Ligações químicas, geometria e propriedades dos compostos	17
Química orgânica	Reações dos compostos orgânicos	10
Química geral	Tabela periódica	9
Físico-química	Equilíbrio químico	9
Química analítica instrumental	Métodos potenciométricos	9
Físico-química	Soluções e mistura	8



Físico-química	Termoquímica	8
Química analítica instrumental	Métodos cromatográficos	8
Físico-química	Cinética e mecanismo	7
Físico-química	Eletroquímica	7
Química orgânica	Introdução a compostos do carbono	7
Estatística aplicada à Química	Estatística e análise quimiométrica	7
Química analítica instrumental	Espectroscopia UV-VIS	7
Química analítica	Análise volumétrica	6
Química analítica instrumental	Elucidação de estruturas químicas (IR e massa)	6
Físico-química	Gases	5
Química orgânica	Grupos funcionais e suas propriedades	5
Química geral	Radioatividade	4
Química inorgânica	Funções inorgânicas	4
Química orgânica	Esterioquímica	4
Química analítica	Amostragem e preparo de amostras	3
Química ambiental	Análise de água e efluente	3
Química analítica	Separações analíticas e extração	2
Química analítica	Análise gravimétrica	2
Química geral	Propriedades dos elementos	1
Química geral	Modelos atômicos	1
Físico-química	Propriedades coligativas	1
Química analítica	Química analítica qualitativa	1
Química inorgânica	Química de coordenação	0
Química orgânica	Biomoléculas e polímeros	0
Estatística aplicada à Química	Validação de metodologias	0
Química forense	Noções de química forense	0
Química ambiental	Tratamento de água e efluente	0
Total		179

Acredito que você já esteja munido de informações suficientes sobre os tópicos mais relevantes do edital.



APRESENTAÇÃO PESSOAL

Por fim, resta uma breve apresentação pessoal. Como já adiantei, meu nome é **Diego Souza**! Sou Doutor em Química pela Universidade Federal de Goiás, atuo como professor de Química no Estratégia Concursos e exerço o cargo de Perito Criminal da Polícia Civil do Distrito Federal (PCDF).

Além da minha esposa Nayara, irmãos, sobrinhas e pais, outra **grande paixão** minha é lecionar aqui no **Estratégia Concursos**, o que perceberão pela dedicação e pela preocupação com seu aprendizado, depositados em todas as aulas. Por isso, contem comigo sempre que precisarem, seja pelo fórum dos cursos ou pelas redes sociais. Será um prazer respondê-los e ajudá-los.

Estou envolvido com concursos públicos há cerca de 11 anos, conciliei os dois últimos anos de faculdade com meu primeiro cargo público de assistente administrativo. Fui aprovado em concursos na área administrativa e nos seguintes concursos na área de química: Técnico em Química da EMBRAPA (2º colocado), Analista Químico da EMBRAPA (1º), Especialista em Recursos Minerais/Química da ANM (1º) e Perito Criminal/Química da PCDF (2º).

Quanto à atividade de professor, leciono exclusivamente Química para concursos. Você perceberá que trago muito da minha experiência de laboratório para as apostilas, pois muito desse conhecimento prático pode ser cobrado de você em prova. Desde que fui convidado para compor a equipe do Estratégia Concursos, em maio de 2018, já fui responsável por cerca de 200 cursos na área de Química.

Deixarei abaixo meus contatos para quaisquer dúvidas ou sugestões. Pelo Instagram e Facebook divulgo dicas, novidades, mapas mentais e dicas sobre química. Por lá e também pelo fórum, terei enorme prazer em orientá-los da melhor forma possível até sua aprovação.

[Instagram](#): Prof.DiegoSouza

[Facebook](#): Prof. Diego Souza

[YouTube](#): Prof. Diego Souza



CRONOGRAMA DE AULAS

Vejamos a distribuição das aulas:

Aulas	Assunto das questões - Instituto AOCP e outras bancas - Perito Criminal PC-RJ (Área: Eng. Química e Química)	Data de entrega
Aula 00	Espectroscopia atômica e molecular UV-VIS - parte 01	23/03/2020
Aula 01	Espectroscopia atômica e molecular UV-VIS - parte 02	30/03/2020
Aula 02	Fundamentos da química	05/04/2020
Aula 03	Balanceamento de equações químicas	11/04/2020
Aula 04	Estequiometria	17/04/2020
Aula 05	Tabela periódica	22/04/2020
Aula 06	Ligações químicas, propriedade dos materiais e métodos de separação - parte 01	27/04/2020
Aula 07	Ligações químicas, propriedade dos materiais e métodos de separação - parte 02	02/05/2020
Aula 08	Preparo de soluções: principais vidrarias e cuidados na preparação de soluções em laboratório.	07/05/2020
Aula 09	Química Inorgânica: ácidos, bases, sais e óxidos.	12/05/2020
Aula 10	Equilíbrio químico	17/05/2020
Aula 11	Termodinâmica química	22/05/2020
Aula 12	Cinética química	27/05/2020
Aula 13	Eletroquímica	01/06/2020
Aula 14	Cromatografia	06/06/2020
Aula 15	Espectroscopia no infravermelho e espectrometria de massa	11/06/2020
Aula 16	Estatística aplicada a análises	16/06/2020
Aula 17	Validação de métodos analíticos	21/06/2020
Aula 18	Análise quimiométrica de dados	26/06/2020
Aula 19	Química orgânica: introdução	01/07/2020
Aula 20	Química orgânica: grupos funcionais	06/07/2020
Aula 21	Química orgânica: isomeria	11/07/2020
Aula 22	Química orgânica: reações	16/07/2020
Aula 23	Química analítica qualitativa: identificação de ânions e cátions	21/07/2020
Aula 24	Titulometria e gravimetria	26/07/2020



PRINCIPAIS PONTOS PARA REVISÃO

1 - Fundamentos da espectroscopia

Conceitos fundamentais nos ajudam no entendimento das técnicas aplicadas, a exemplo do que acontece na espectroscopia. Nesse sentido, os fundamentos da espectroscopia vêm sendo cobrados em prova, inclusive, em provas recentes do Instituto AOCP. O tema da nossa aula (**métodos espectroscópicos de análise na região do ultravioleta e visível**) se divide em dois grandes seguimentos: espectroscopia atômica; e espectroscopia molecular.

A **espectroscopia** é o conjunto de técnicas que permite o levantamento de dados físico-químicos de amostras (átomos, moléculas ou compostos) a partir da interação dessas amostras com a radiação eletromagnética.

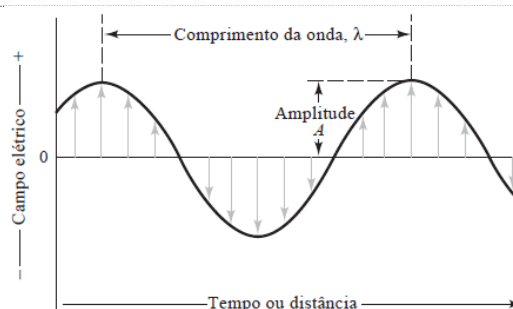
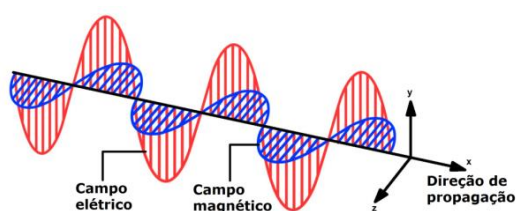
A espectroscopia pode ser associada a 3 palavras chaves

Radiação

Matéria (átomos ou moléculas)

Energia

A radiação eletromagnética pode ser representada como um **campo elétrico** e um **campo magnético** que são perpendiculares entre si (formam ângulo de 90° entre si, um "em pé" e o outro "deitado"). Esses campos possuem uma direção de propagação e um movimento ondulatório ("sobe e desce") conforme a função seno (oscilando senoidalmente). Chama-se MODELO ONDULATÓRIO essa abordagem da radiação.



Propriedades da Luz	Comprimento de onda (λ)	Relações das propriedades da luz	
	Frequência (ν)	Relação entre frequência e comprimento de onda	$\nu\lambda = c$, em que c é a velocidade da luz no vácuo $2,9998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$.
	Período (P)		
	Amplitude (A)	Relação entre energia e frequência	$E = h\nu$, em que h é a constante de Planck $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ (Joule.segundos).
	Número de onda ($\tilde{\nu}$)		



		Relação entre energia e o número de onda	$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$, essa equação pode ser obtida isolando $\tilde{\nu}$ na primeira equação e substituindo na segunda.
	Energia (E)		

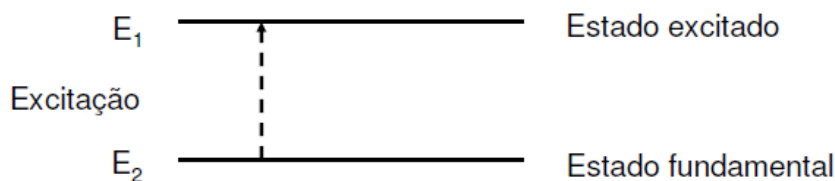
Dualidade partícula-onda

O modelo ondulatório é útil ao explicar muitos fenômenos de interesse da química. Entretanto, ele falha na explicação, por exemplo, dos fenômenos de absorção e emissão de energia. Surgiu, portanto, um novo modelo, modelo de partículas, demonstrando que a radiação eletromagnética é constituída por partículas discretas (fótons) que funcionam como pacotes de energia. Hoje, o modelo mais aceito é uma junção dos dois modelos chamada de dualidade partícula-onda, em que a radiação eletromagnética guarda características tanto de onda quanto de partícula.

2 - Interação luz matéria no UV-VIS

O que acontece a nível microscópico quando a luz interage com a matéria?

Quando a luz atravessa um material, os seus átomos ou as suas moléculas podem ser promovidos a estados excitados, absorvendo a energia de fótons (partículas da luz dotada de energia). Esse fenômeno é denominado absorção. O estado de menor de energia para átomos ou moléculas é denominado estado fundamental.



Por outro lado, a espécie química pode sair de seu estado excitado e retornar ao seu estado fundamental, diminuindo sua energia (E) e emitindo um fóton (luz). Esse fenômeno é denominado emissão. Tanto a absorção, quanto a emissão pode ser atômica ou molecular. Vamos adotar o termo transição para nos referirmos à migração de um estado para outro.

As radiações de diferentes regiões do espectro eletromagnético provocam diferentes tipos de interações/transições nos átomos e moléculas conforme esquema abaixo. Além disso, a existência das diferentes formas de interação entre a luz e a matéria viabilizou o



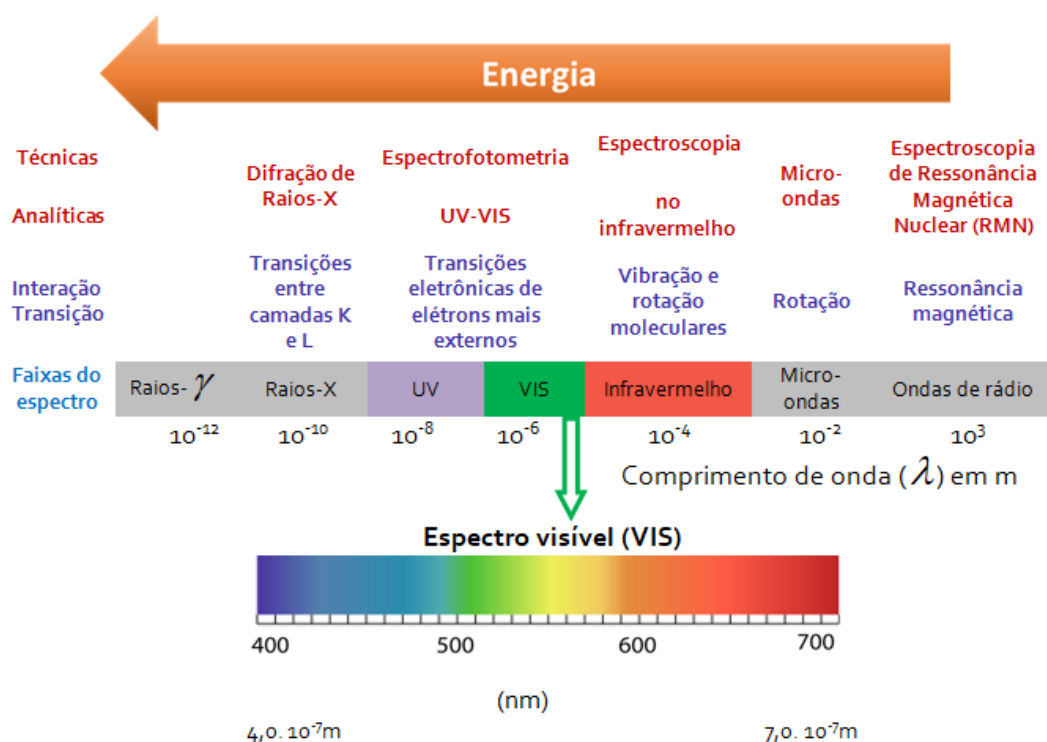
desenvolvimento de diferentes técnicas analíticas (listadas no esquema acima) e de equipamentos utilizados em variadas análises químicas.

Memorize:

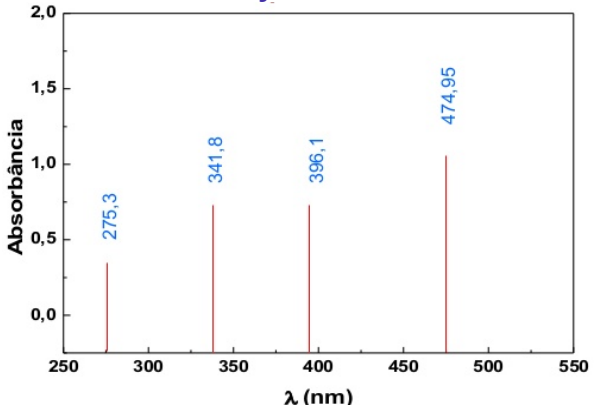
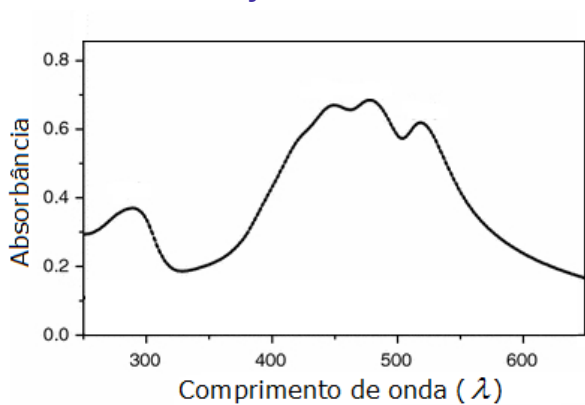
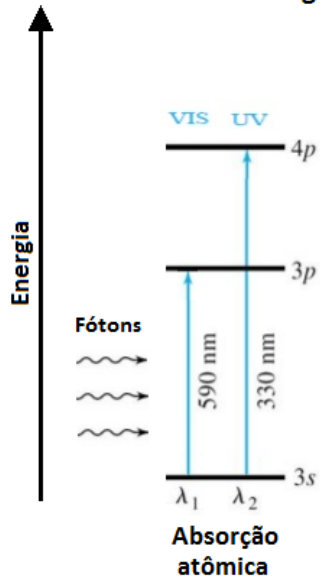
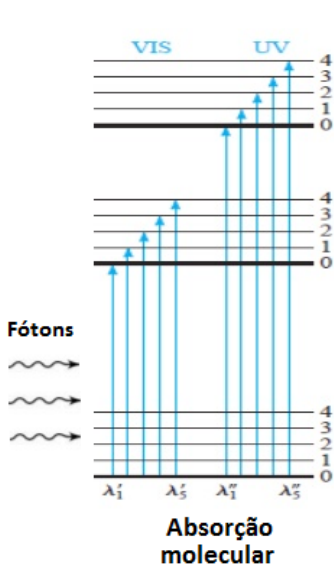
Faixa do VIS: $380\text{nm} < \lambda < 780\text{nm}$

Faixa do UV: $\lambda < 380\text{ nm}$

Espectro eletromagnético



2.1 - Paralelo entre absorção atômica e absorção molecular

Absorção atômica 	Absorção molecular 
Espectro de absorção atômica: formado por linhas finas (raias) devido às transições eletrônicas entre diferentes subníveis energéticos (orbitais)	Espectro de absorção de uma molécula: formado pela sobreposição de várias bandas de absorção associadas a diferentes transições eletrônicas
Os dois gráficos acima são chamados de varredura espectral ou de espectro de absorção. Muitos dos atuais equipamentos de absorção espectroscópica são capazes de realizar varredura espectral da amostra analisada. A varredura espectral é um processo em que o equipamento varia o comprimento de onda (λ) da luz incidente na amostra.	
Poucos orbitais atômicos permitem poucas possibilidades de transições eletrônicas	Muitos orbitais moleculares permitem muitas possibilidades de transições eletrônicas
Transições eletrônicas na região do UV-VIS  Absorção atômica  Absorção molecular	



O ganho energético de uma **molécula** poderá ser convertido em 3 tipos de transições. Devido a todas as possibilidades de transições (eletrônicas, vibracionais e rotacionais) das moléculas, a energia total (E) de uma molécula é:

$$E = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

Quando em solução, a **molécula** absorvente se choca com moléculas do solvente e se submete a atrações de forças intermoleculares. Há, portanto, uma menor liberdade para as **moléculas** rotacionarem e vibrarem. Por isso, esse complexo sistema de interações com espécies vizinhas, em um meio líquido, promove: (i) atenuações das bandas relacionadas à rotação e vibração; (ii) modificação considerável das bandas associadas às transições eletrônicas, pois os choques causam desdobramentos das bandas de absorção, resultando em bandas mais largas, suavizadas e contínuas.

Bandas atômicas são linhas ou raias (muito estreitas). Em alguns casos a largura é de apenas

0,001 nm

Poucas possibilidades de interferentes por sobreposição de linhas de absorção

Bandas moleculares são largas, suavizadas e contínuas. Em alguns casos a largura atinge

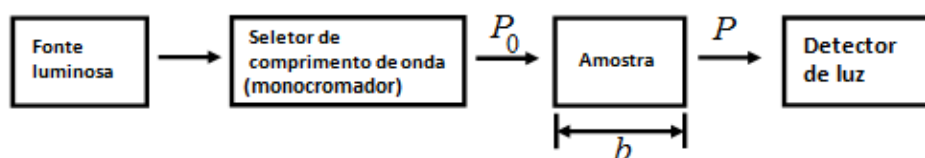
100 nm

Muitas possibilidades de interferentes por sobreposição de bandas de absorção

3 - Lei de Lambert-Beer ou simplesmente Lei de Beer

Aplicável praticamente às análises quantitativas baseadas em espectroscopia de absorção atômica e molecular.

Uma fonte luz policromática (por exemplo, luz branca) emite energia radiante (radiação eletromagnética) que se torna monocromática ao passar por um **monocromador**. A luz com um só comprimento de onda (λ) é denominada **luz monocromática** (de uma única cor). Uma parte da energia do feixe de luz monocromático, P_0 , é absorvida pela amostra, de modo que o feixe de luz que sai do outro lado, P , apresenta uma energia menor. Ou seja, $P \leq P_0$.



a) Fórmula

Definiu-se a **transmitância**, T , como a fração entre a luz residual ("luz que sobrou"), P , e a luz incidente, P_0 , na amostra:

Transmitância. Assume valores entre 0 e 1. Será 0 quando toda a luz for absorvida pela amostra. Será 1 quando nenhuma luz for absorvida, ou seja, amostra totalmente transparente à radiação incidente.

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Transmitância (%). A transmitância pode ser expressa em percentual. Seu valor estará entre 0% e 100%.

$$T(\%) = 100T = \frac{P}{P_0} \times 100$$

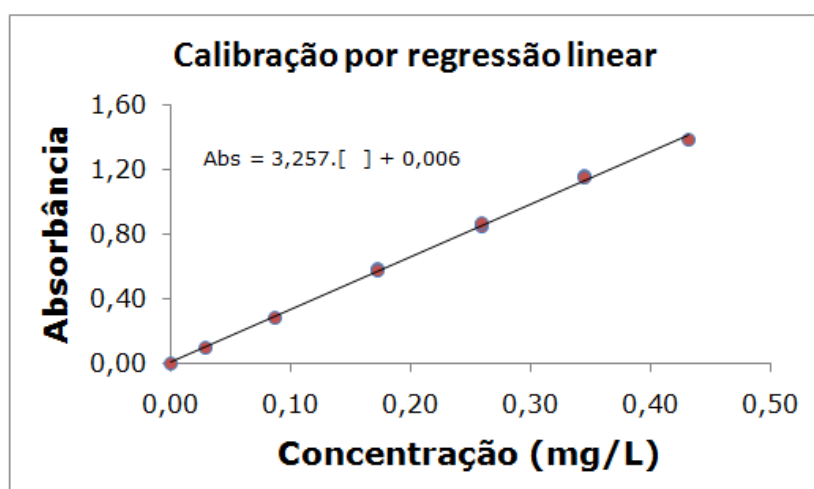
A **Lei de Lambert-Beer** estabelece que o $-\log(T)$ é proporcional à concentração do analito, C , e à espessura da **cubeta** (compartimento transparente em que está contida a amostra), b , sendo a a absortividade: $-\log(T) = abC$

Foi convencionada uma nova variável chamada **absorbância**, Abs , que diferentemente da transmitância, apresenta relação linear com a concentração

$$Abs = -\log(T)$$

$$Abs = abC$$

Os valores de absorbâncias das soluções padrão são correlacionados com suas concentrações para construir uma **curva de calibração**, o que equivale a obter uma **equação de reta** por **regressão**, que é utilizada na determinação da concentração das amostras.



b) Limitações da lei de Lambert-Beer

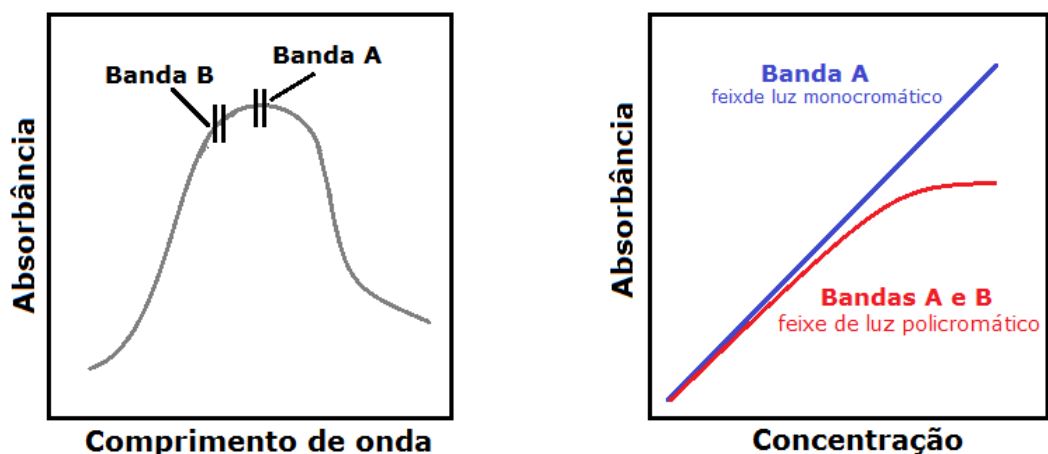
1ª Limitação: o feixe de luz incidente na amostra deve ser monocromático;

2ª Limitação: as soluções analisadas necessitam ser de baixa concentração (diluídas, $C \leq 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$);

3ª Limitação: a molécula ou composto absorvente não pode participar de um equilíbrio que depende da concentração.

c) Condições experimentais que provocam desvios da Lei de Lambert-Beer

Feixe de luz policromático: imaginemos que foi incidida luz com dois comprimentos de ondas (λ_A e λ_B) sobre determinada amostra, resultando em duas bandas de absorção (A e B), conforme figura da esquerda abaixo. Como se vê, a absorvidade na banda A é maior que na banda B. O resultado é o desvio da linearidade conforme figura da direita. Na prática, muitas vezes, é utilizada uma regressão quadrática para se obter uma equação de segunda ordem ($\text{Abs} = \beta_0.C^2 + \beta_1.C + \beta_2$) que correlaciona Absorbância e concentração do analito quando há algum desvio da Lei de Lambert-Beer.



Luz espúria: é a radiação fora do comprimento de onda escolhido para análise. Essa radiação indesejada é oriunda de reflexões dos componentes ópticos do equipamento (redes de difração, lentes, espelhos, filtros ou janelas). Se a luz espúria, que é um interferente, estiver presente, então chegará mais luz no detector, provocando uma diminuição na absorbância. Ou seja, a absorbância aparente (observada) será menor que a absorbância real.

Células de leitura (cubetas) desiguais: a utilização de cubetas desiguais provocará variação da Absorbância não relacionada com a concentração do analito, o que é indesejável. A utilização de uma única cubeta é suficiente para eliminar esse desvio da lei, pois o caminho óptico (b) permanecerá constante para todas as amostras. Porém, essa é uma alternativa pouco operacional quando há muitas amostras a serem analisadas. Outra saída seria a utilização de cubetas individualizadas por amostra, desde que todas as cubetas sejam adquiridas de um mesmo fabricante, diminuindo, deste modo, a variação de suas dimensões.

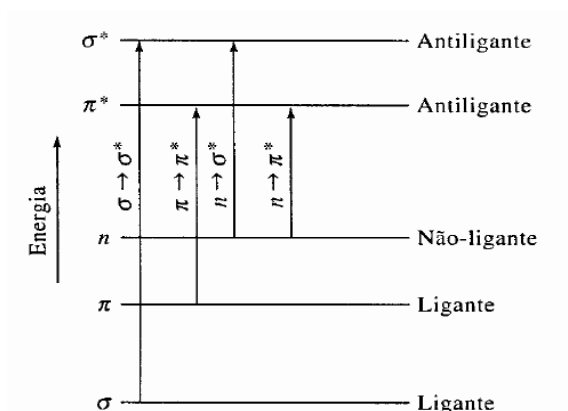


4 - Espécies orgânicas absorventes no UV-VIS

a) Cromóforos: são os grupos orgânicos, geralmente insaturados (ex: C=C, C=O, -NO₂), presentes nas moléculas que absorvem a radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS.

b) Auxocromo: são grupos que quando ligados ao cromóforo, alteram a intensidade e comprimento de onda de absorção (Ex: -COOH, -OH, -SO₃H, -NHR, -NR₂, -NH₂).

As excitações eletrônicas em ordem crescente de energia são: $n \rightarrow \pi^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$.



Transições	Faixa de λ
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Abaixo de 150 nm
$n \rightarrow \sigma^*$	150nm a 250nm
$\pi \rightarrow \pi^*$	150nm a 250nm
$n \rightarrow \pi^*$	200nm a 700nm



Bizu para você acertar o tipo de transição eletrônica

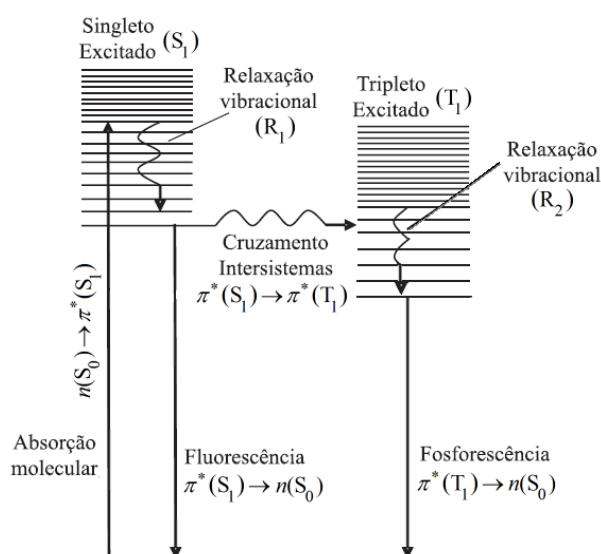
- Escreva a estrutura química da molécula;
- Identifique instaurações e pares de elétrons não ligantes; e
- Enquadre na tabela abaixo para descobrir o tipo de transição mais provável.

A substância possui		Tipo de transição mais provável	Exemplo:	Outros exemplos:
Elétrons não ligantes (n)?	Ligações π ?			
Não	Não	$\sigma \rightarrow \sigma^*$		Ligações simples carbono-carbono e carbono-hidrogênio.
Sim	Não	$n \rightarrow \sigma^*$		Substâncias orgânicas com heteroátomos (O, N, S), e haletos
Não	Sim	$\pi \rightarrow \pi^*$		Alcenos e alcinos
Sim	Sim	$n \rightarrow \pi^*$		Carbonila, amidas, azocompostos e nitrocompostos

5 - Fluorescência e fosforescência

As técnicas baseadas em luminescência são muito mais sensíveis que as técnicas de absorção.

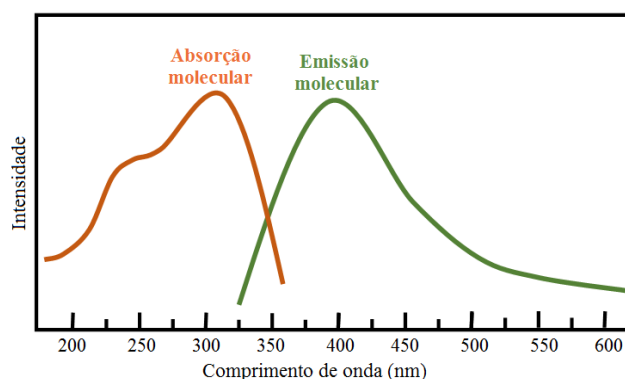
Acompanhe as setas da figura abaixo para relembrar a diferença entre fluorescência e fosforescência. O fóton emitido na fluorescência ou fosforescência apresenta energia menor que o fóton absorvido. Assim, o fóton (luz) emitido deve apresentar comprimento de onda (λ) maior, pois λ e energia são inversamente proporcionais.



Transições eletrônicas radioativas e não radioativas que explicam os fenômenos fluorescência e fosforescência (Adaptado de GOUVÊA, Marcos M. et al. Aplicação da radiação ultravioleta como forma de contribuição para a química verde e construção de um reator fotoquímico alternativo e de baixo custo, para pré-tratamento de amostras. *Química Nova*, v. 37, n. 2, p. 337-343, 2014).



O formato das bandas de emissão molecular por fluorescência e fosforescência se aproxima de uma imagem especular das bandas de absorção como ilustra a figura abaixo.



Diferenças importantes entre a fluorescência e fosforescência			
	Transição	Probabilidade	Tempo de vida
Fluorescência	$\pi^*(S_1) \rightarrow n(S_0)$	Provável	Curto 10^{-8} a 10^{-4} s
Fosforescência	$\pi^*(T_1) \rightarrow n(S_0)$	Improvável	Longo 10^{-4} a 100 s



QUESTÕES COMENTADAS

AOCP

1. (AOCP - Perito Criminal Oficial/Área 05 - PCES - 2019) Os métodos espectroscópicos de análise têm sido amplamente empregados para a elucidação de estruturas moleculares, bem como na determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos. Sobre os conceitos teóricos e aplicações dos métodos espectroscópicos, assinale a alternativa correta.

- A) O material óptico de uma cubeta composto por vidro silicato comum é completamente adequado para o uso na região do Ultravioleta (UV).
- B) Uma molécula em solução consegue absorver diferentes comprimentos de onda da região do UV-Vis, sendo que todos esses comprimentos de onda são absorvidos com a mesma intensidade.
- C) Nos espectrômetros infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR), não é possível a detecção simultânea de todos os comprimentos de onda.



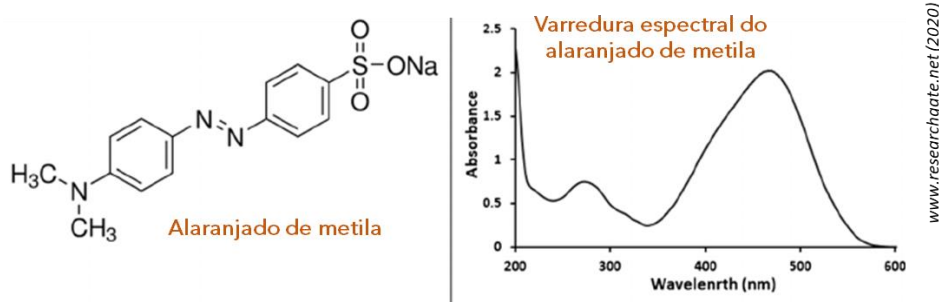
D) Na espectroscopia de absorção atômica com ionização em chama, o espectro de um átomo é sempre igual ao do seu íon.

E) O Ferro (II) reage com a 1,10 fenantrolina (o-fenantrolina) formando um complexo colorido, o qual possibilita sua detecção na região do UV-Vis.

Comentários

Letra A: incorreta. Conforme detalharemos na próxima aula, a cubeta de vidro é indicada para região do visível (VIS), mas não para a região ultravioleta (UV). Isso porque o vidro tem a capacidade de absorver parte da radiação na região do ultravioleta, o que acarreta numa elevação da absorbância indevida nessa faixa espectral.

Letra B: incorreta. Um espectro de absorção molecular na região UV-VIS é composto por bandas largas de absorção, que são formadas por aumento e decréscimo ("sobe e desce") da absorbância, conforme exemplo abaixo.



Letra C: incorreta. Conforme estudaremos na aula destinada ao tema, espectrofotômetros IR com transformada de Fourier permitem a detecção simultânea de todos os comprimentos de onda do espectro, configurando uma técnica do tipo multicanal.

Letra D: incorreta. Podemos pensar da seguinte forma, o número de elétrons influi diretamente no raio atômico. Portanto, ao perder ou ganhar elétrons (transformar em íons), um átomo modifica seu raio atômico e consequentemente a distância entre os subníveis de energia da eletrosfera. Se a distância entre eles se altera, é de se esperar que a energia de absorção por átomos se modifique um pouco entre o átomo neutro e o átomo na forma iônica.

Letra E: correta. Embora o ferro seja mais comumente analisado por espectroscopia atômica, ele também pode ser determinado em amostras aquosas ou amostras sólidas convertidas (extraídas ou digeridas) para o meio líquido, por espectroscopia molecular, mais especificamente por espectrofotometria na região do VIS. Nesse caso, pode ser utilizado o método da fenatrolina que consiste em adicionar, à amostra aquosa, solução reativa de 1,10 fenantrolina (o-fenantrolina), formando um complexo de cor vermelho-alaranjado. Sendo assim, quanto mais intensa for essa cor, maior será a concentração de ferro em solução, viabilizando a sua determinação na região do VIS.

Resposta: letra E



2. (AOCP - Perito Criminal Oficial/Área 05 - PCES - 2019) As espectrometrias de massas atômica e molecular são métodos amplamente utilizados por suas vantagens em relação à espectrometria óptica. Sobre esse tema, assinale a alternativa correta.

- A) A espectrometria de massa é um método analítico não quantitativo.
- B) Os métodos espectrofotométricos são pouco aplicáveis a sistemas orgânicos e inorgânicos.
- C) A espectrofotometria no ultravioleta é visível e tem uma ampla aplicação em análises qualitativas.
- D) Moléculas orgânicas, inorgânicas e biológicas podem ser estudadas por espectrometria de massa.
- E) A água é sempre o solvente de escolha para análises de espectrofotometria no UV e visível.

Comentários

Letra A: incorreta. Veremos mais adiante do curso que, embora a espectrometria de massa seja uma técnica primariamente utilizada para identificação, ela pode, desde que com o instrumento analítico devidamente configurado, ser utilizada também para quantificação.

Letra B: incorreta. Tanto substâncias orgânicas quanto inorgânicas podem apresentar bandas de absorção molecular na região UV-VIS, permitindo a aplicação de métodos espectrofotométricos. Mesmo espécies atômicas podem ser reagidas com reagentes colorimétricos, formando produtos coloridos que podem ser detectados e quantificados por espectroscopia molecular na região do VIS.

Letra C: incorreta. Embora a espectrofotometria tenha uma ampla aplicação em rotinas de análise, sua aplicação em análises qualitativas é bem limitada devido as bandas largas de absorção molecular, o que acaba resultando em sobreposição de bandas de diferentes espécies presentes, os chamados interferentes, o que dificulta imensamente a caracterização inequívoca de uma substância presente.

Letra D: correta. A aplicabilidade da espectrometria de massa é bem ampla.

Letra E: incorreta. Embora tenhamos falado muito da água como solvente, vários outros solventes podem ser utilizados na espectrofotometria UV-VIS, a exemplo dos solventes orgânicos.

Resposta: letra D

3. (AOCP - Técnico em Química - EBSEH - 2013) O que é leitura em branco e qual a sua finalidade no espectrofotômetro?

- A) É a leitura do comprimento de onda da cubeta vazia, e sua finalidade é minimizar os erros causados pela absorção da luz causada pelo vidro.
- B) É a leitura da frequência de onda da cubeta vazia, e sua finalidade é minimizar os erros causados pela absorção da luz causada pelo vidro.
- C) É a leitura do comprimento de onda da cubeta com solvente puro, e sua finalidade é minimizar os erros causados pela absorção da luz causada pelo vidro e pelo solvente.



D) É a leitura do comprimento de onda da cubeta com a solução, e sua finalidade é identificar a primeira medida feita.

E) É a leitura do comprimento de onda da cubeta vazia, e sua finalidade é gerar um padrão para toda a análise.

Comentários

O branco é obtido por meio da realização do procedimento analítico com todos reagentes e vidrarias utilizadas sem a adição de amostra alguma. A utilização da prova em branco tem o objetivo de se encontrar o valor acrescido ao resultado de cada amostra devido à presença de interferentes ou contaminantes oriundos dos reagentes utilizados, bem como do próprio recipiente utilizado na leitura (comumente chamado de cubeta), conforme apresentado na alternativa "C".

Resposta: letra C

4. (AOCP - Engenheiro Clínico - EBSEH - 2016) Em uma velocidade de propagação constante de duas ondas eletromagnéticas com comprimento de ondas diferentes, é correto afirmar que o comprimento de onda é

- a) inversamente proporcional à potência.
- b) inversamente proporcional à frequência.
- c) diretamente proporcional à amplitude.
- d) diretamente proporcional à frequência.
- e) inversamente proporcional à amplitude.

Comentários

Para resolução da questão, é necessário lembrarmos da equação que relaciona comprimento de onda (λ) e frequência (ν).

$$\nu\lambda = c$$

Letra A: errada. Embora não seja assunto da espectroscopia em química, a potência se relaciona com a realização de trabalho.

Letra B: correta. Na equação descrita acima, passando o comprimento de onda (λ) para o segundo lado da igualdade, teremos a frequência (ν) no numerador e λ no denominador. Essas posições indicam que as propriedades são inversamente proporcionais.

Letra C: errada. A amplitude se relaciona com intensidade (fraca ou forte) da onda e não com o comprimento de onda.



Letra D: errada. Como vimos na Letra B, λ e ν são inversamente proporcionais.

Letra E: errada. Conforme discutido na letra C.

Resposta: letra B

5. (INSTITUTO AOCP - Perito Criminal - Farmácia Bioquímica - ITEP-RN - 2018) A espectrofotometria visível e ultravioleta é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas. É aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, como na identificação do princípio ativo de fármacos. Sobre esse assunto, assinale a alternativa INCORRETA.

A) A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes.

B) A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm e a região do visível entre 200 a 400 nm.

C) A absorção pelos compostos orgânicos e inorgânicos é relacionada com uma deficiência de elétrons na molécula.

D) De um ponto de vista prático, o aspecto mais importante do cálculo quântico é a determinação de quanta luz é absorvida pela amostra.

E) É aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, como na identificação do princípio ativo de fármacos.

Comentários

Letra A: correta. A absorção de luz por espécies químicas promove a **transição eletrônica**, isto é, a **promoção de elétrons mais externos a orbitais de maior energia**. Desta forma, a absorção depende primordialmente de fatores relacionados aos elétrons, como número e arranjo, visto que este fenômeno está intimamente ligado com a excitação dos mesmos.

Letra B: incorreta. A região ultravioleta corresponde à faixa menor que 380 nm e a faixa de 380 nm a 780 nm corresponde à região visível.

Letra C: correta. Para que haja a absorção da luz incidida, os compostos devem possuir orbitais vazios que serão ocupados durante a transição eletrônica. Deste modo, a absorção em compostos está relacionada com a deficiência de elétrons.

Letra D: correta. Apesar de todos os equipamentos para análises espectroscópicas medirem a transmitância (T), é pouco conveniente utilizar gráficos e equações logarítmicas para determinar a concentração de um analito. Por isso, foi convencionada uma nova variável chamada **absorbância (Abs)**, sendo este um parâmetro que indica a quantidade de luz absorvida pela amostra, tornando-se fundamental para calcular a concentração.



Letra E: correta. Tanto substâncias orgânicas quanto inorgânicas podem apresentar bandas de absorção molecular na região UV-VIS, permitindo a aplicação de métodos espectrofotométricos. Mesmo espécies atômicas podem ser reagidas com reagentes colorimétricos, formando produtos coloridos que podem ser detectados e quantificados por espectroscopia molecular na região do VIS. A aplicação do método é bem ampla e inclui a identificação do princípio ativo de fármacos, por exemplo.

Resposta: letra B

Outras bancas organizadoras

6. (IBFC - Perito Criminal do RJ - 2013) As determinações espectrofotométricas são fundamentadas na teoria ondulatória, que relaciona a energia da radiação eletromagnética, sua frequência e seu comprimento de onda. Sobre estas grandezas é correto afirmar que:

- a) O comprimento de onda e a frequência são diretamente proporcionais.
- b) A energia é diretamente proporcional à frequência e ao comprimento de onda.
- c) A energia é inversamente proporcional à frequência e ao comprimento de onda.
- d) A energia é inversamente proporcional à frequência e diretamente proporcional ao comprimento de onda.
- e) A energia é diretamente proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda.

Comentários

Para resolução da questão, é necessário lembrar das três fórmulas que relacionam as propriedades da radiação eletromagnética.

$$1^a: v\lambda = c \qquad 2^a: E = hv \qquad 3^a: E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

Letra A: errada. Na 1ª equação, passando o comprimento de onda (λ) para o segundo lado da igualdade, teremos a frequência (ν) no numerador e λ no denominador. Essas posições indicam que as propriedades são inversamente proporcionais, já que a velocidade da luz no vácuo (c) é uma constante.

Letra B: errada. Na 2ª equação, passando ν para o primeiro lado da igualdade, teremos a Energia (E) no numerador e ν no denominador. Essas posições indicam que as propriedades são diretamente proporcionais, já que a constante de Planck (h), como o nome já diz, é uma constante. No entanto, manipulando de forma análoga a 3ª equação, percebemos que E e λ são inversamente proporcionais.

Letra C: errada. A relação entre E e ν é diretamente proporcional.



Letra D: errada. A relação entre E e ν é diretamente proporcional e a relação entre E e λ é inversamente proporcional.

Letra E: correta. A afirmação está de acordo com as relações das 2ª e 3ª equações.

Resposta: letra D

7. (IBFC - Perito Criminal/Farmácia do RJ - 2013) Dentre os métodos espectroscópicos de análise em química analítica podemos citar a espectroscopia de fluorescência molecular. No que diz respeito a esta metodologia, analise as afirmativas a seguir.

I. A fluorescência é um processo de fotoluminescência no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética.

II. Espécies excitadas pela radiação eletromagnética liberam energia em excesso como fótons.

III. A fluorescência diferente de demais métodos de absorção não está sujeita a efeitos de interferências ambientais.

IV. Geralmente, a emissão fluorescente é medida em ângulo reto em relação ao feixe incidente para evitar a interferência do mesmo.

Estão corretas as afirmativas:

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

Comentários

Afirmativa I: correta. A fluorescência e a fosforescência são tipos de fotoluminescência ou luminescência nas quais átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética.

Afirmativa II: correta. A fluorescência e a fosforescência ocorrem quando uma molécula absorve a energia de um fóton; perde parte dessa energia na forma de calor para o meio; e finalmente perde o restante da energia (excesso) ao emitir um fóton com energia inferior ao fóton inicialmente absorvido. Embora a alternativa resuma o processo de fluorescência, está em acordo com os trechos em destaque.

Afirmativa III: incorreta. Todas as técnicas espectroscópicas estão sujeitas a interferências ambientais, tais como incidência de luminosidade externa e oscilações da rede elétrica na qual o equipamento esteja ligado.



Afirmativa IV: correta. O posicionamento do detector a 90° (ângulo reto) da fonte impede a radiação da lâmpada de alcançar o detector, garantindo um fundo escuro para detecção da emissão de radiação por fluorescência. Por isso, é correto afirmar que essa configuração é normalmente utilizada para detecção da emissão fluorescente.

Resposta: letra D

8. (IBFC - Engenharia Química\Química - PC-RJ - 2013) Na análise espectrofotométrica da molécula de antraceno foi obtido o espectro de fluorescência para uma solução a 1 ppm de antraceno em álcool, representando na Figura 76, onde (a) representa o espectro de excitação e (b) espectro de emissão.

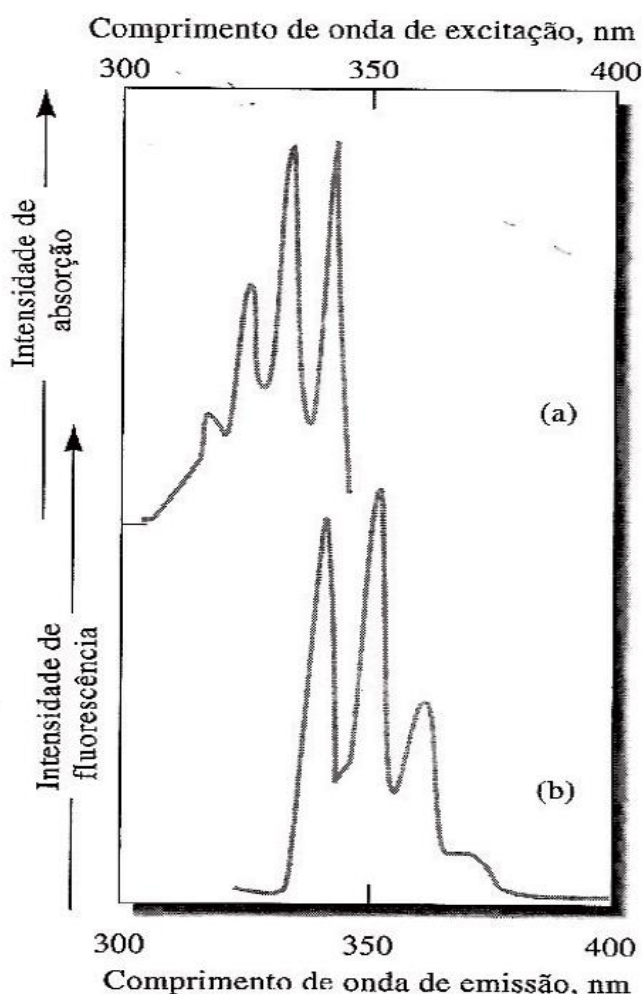


Figura 76: Espectro de fluorescência para uma solução de antraceno (SKOOG, 2005)

Após a análise do espectro é possível afirmar corretamente que:

a) Pelo fato de as diferenças de energia entre os estados, excitados vibracionais serem as mesmas para ambos os estados fundamental e excitado, o espectro de excitação e o espectro de fluorescência se mostram imagens aproximadamente especulares um do outro.



b) Pelo fato de as diferenças de energia entre os estados excitados vibracionais serem no estado excitado superiores ao estado fundamental, o espectro de excitação e o espectro de fluorescência se mostram imagens aproximadamente especulares um ao outro.

c) Não há correlação entre os espectros de excitação e de fluorescência para este composto.

d) Há muitas exceções na relação entre os espectros de excitação e de fluorescência, particularmente quando os estados excitado e fundamental apresentam geometrias moleculares diferentes, que é o caso do antraceno.

e) Há muitas exceções na relação entre os espectros de excitação e de fluorescência, particularmente quando os estados excitado e fundamental apresentam bandas de fluorescência em partes distintas da molécula, que é o caso do antraceno.

Comentários

Letra A: correta. O formato das bandas de emissão molecular por fluorescência e fosforescência se aproxima de uma imagem especular das bandas de absorção, que nesse caso ele chamou de excitação. Mesmo a banca considerando o item correto, há um pequeno erro conceitual ao afirmar que a diferença de energia entre os estados é a mesma em ambos espectros (absorção e emissão), pois nem sempre isso será verdade. Na figura do enunciado, por exemplo, a energia das bandas de absorção é diferente das bandas de emissão, indicando que estão associadas a transição entre níveis energéticos diferentes. Isso acontece porque parte da energia absorvida pela radiação eletromagnética é perdida na forma de calor (agitação molecular e choques) e o que sobra de energia pode ser emitido na fluorescência como radiação eletromagnética de energia menor.

Letra B: incorreta. Conforme explicado no item anterior.

Letra C: incorreta. Existe uma correlação, o que é evidenciado pela semelhança entre os espectros de absorção e emissão, aproximadamente imagens especulares um do outro.

Letra D: incorreta. Embora haja exceções a essa regra, a alternativa vaga, pois não há uma relação direta de geometria com espectros, mas sim da presença de cromóforos na molécula.

Letra E: incorreta. Conforme ilustrado na própria figura do enunciado, o antraceno não é uma exceção a essa similaridade entre os espectros de absorção e emissão.

Resposta: letra A

9. (IBFC - Farmácia - PC-RJ - 2013) As duas leis que regem as absorções moleculares, separadamente, são conhecidas como Lei de Lambert e Lei de Beer; na forma combinada, são conhecidas como Lei de Lambert-Beer. Sobre estas leis, analise as afirmativas abaixo e assinale a verdadeira.

a) Segundo estas leis, ocorre diminuição da transmissão luminosa à medida em que aumenta o caminho ótico percorrido pela radiação aplicada na amostra.



- b) Segundo estas leis, a transmissão luminosa aumenta à medida em que também aumenta a distância percorrida por esta radiação.
- c) Segundo estas leis, à medida em que a concentração da solução em análise aumenta - independente dos níveis da linearidade - aumenta também sua transmissão.
- d) Segundo estas leis, a diluição da concentração da solução faz com que, proporcionalmente, a sua absorção diminua.
- e) Segundo estas leis, a transmissão sempre aumenta com a diminuição da concentração da solução analisada e com o aumento da distância percorrida pela radiação empregada.

Comentários

Letra A: correta. A Lei de Lambert-Beer pode ser descrita por: $Abs = abC$. Tendo em vista que a absorvância (Abs) é um parâmetro que indica a quantidade de luz absorvida, a transmissão luminosa (transmitância) é inversamente proporcional a ela, já que é a quantidade de luz que passa através da cubeta e chega ao outro lado. Uma vez que a absorvância é diretamente proporcional ao caminho óptico (b), a transmissão luminosa será inversamente proporcional a ele.

Letra B: incorreta. Conforme vimos na alternativa anterior.

Letra C: incorreta. A transmissão luminosa é inversamente proporcional a absorvância e, por consequência, também é inversamente proporcional a concentração da solução, como pode ser visto pela Lei de Lambert-Beer. Desta forma, se a concentração aumenta, tem-se a diminuição da transmissão.

Letra D: incorreta. Esta alternativa exige bastante atenção para que não se confunda absorvância (Abs) com a absorvidade (a). A absorvidade é a capacidade do analito em absorver a luz e é este parâmetro a que a alternativa se refere. Isolando-a na Lei de Lambert-Beer, conforme descrito abaixo, podemos observar que a absorvidade é inversamente proporcional a concentração (C).

$$a = \frac{Abs}{bC}$$

Letra E: incorreta. Embora a transmissão (transmitância, T) de luz aumente com a diminuição da concentração (diluição), ela diminui com o aumento do caminho óptico (distância percorrida pela radiação empregada).

$$-\log T = abC$$

Resposta: letra A

10. (IBFC - Perito Criminal/Farmácia do RJ - 2013) Um Cientista Forense utilizou-se de uma metodologia de determinação de fosfato em uma amostra de água que foi diluída 1:30. Para esta análise, preparou alguns padrões utilizando-se de uma solução padrão de 200 mg/L (miligrama por

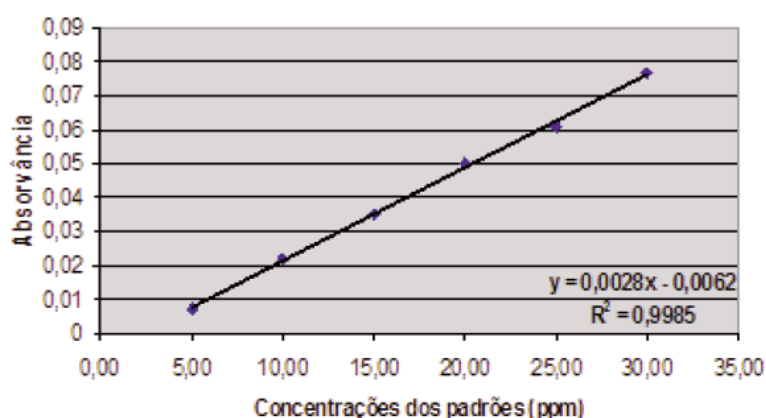


litro) de solução de fosfato (KH_2PO_4). Utilizando-se de um espectrofotômetro, obteve os seguintes resultados:

Tabela 48.1: Valores de absorvância em relação aos padrões de fosfato

Concentrações do padrão de Fosfato (mg/L)	Absorvância
10,0	0,022
20,0	0,050
30,0	0,077
Amostra de água	0,030

Figura 48.2: Valores de absorvância em relação a concentração (ppm) de fosfato



Indique a alternativa que representa o valor em parte por milhão (ppm) da concentração de fosfato na amostra de água.

- a) 5,0.
- b) 12,0.
- c) 13,0.
- d) 390,0.
- e) 450,0.

Comentários

É uma questão interessante, pois ilustra como a Lei de Lambert-Beer é utilizada na prática. A relação gráfica **Absorbância versus Concentração** das soluções padrão é utilizada para se obter a **calibração** (equação da reta indicada no gráfico). Em seguida, é possível determinar a concentração de fosfato na amostra, inserindo, na equação da reta, o valor de Absorbância da amostra diluída:

$Y = 0,0028x - 0,0062$, em que Y é absorbância e x é a concentração



$$0,030 = 0,0028x - 0,0062$$

$$x = 12,93 \text{ ppm}$$

Obs.: PPM (Parte Por Milhão) é uma unidade obsoleta que corresponde a mg.L^{-1} e a $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

Note que antes da análise, a amostra foi diluída 30 vezes (1:30). Desta forma, a concentração da amostra é $30.(12,93\text{ppm}) = 388 \text{ ppm}$.

Resposta: letra D

11. (IBFC - Perito Criminal/Química - PCRJ - 2013) A espectroscopia molecular baseada na radiação ultravioleta, visível e infravermelha é amplamente empregada para a identificação e determinação de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas.

Indique a alternativa que apresenta a correta definição para cromóforo.

- a) Cromóforos são solventes utilizados nas análises espectroscópicas moleculares para identificar analitos em uma amostra.
- b) Cromóforos são detectores acoplados nas análises espectroscópicas moleculares para absorção de radiação na região do infravermelho.
- c) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos e inorgânicos insaturados que absorvem na região do infravermelho, ultravioleta ou visível.
- d) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos insaturados que absorvem na região do ultravioleta ou visível
- e) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos saturados que absorvem na região do visível.

Comentários

Estudamos que cromóforos são os grupos orgânicos, geralmente insaturados (ex: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$), presentes nas moléculas que absorvem a radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS. Conforme descrito na alternativa D.

Resposta: letra D

12. (IBFC - Polícia Científica-PR - Perito Criminal - Área 6 - 2017) A absorvidade molar de um certo composto em 370 nm é igual a $3200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em solução aquosa. Uma solução aquosa do referido composto foi submetida a uma medida de absorbância no comprimento de onda supracitado, usando uma cubeta de 10 mm de espessura, com absorbância igual a 0,320. A concentração do composto, em mol L^{-1} , na amostra analisada, é: (DADO: $A = \epsilon.b.c$)

A) $1,0 \times 10^{-4}$

B) $1,0 \times 10^{-3}$



- C) $1,0 \times 10^3$
D) $1,0 \times 10^2$
E) $8,6 \times 10^{-4}$

Comentários

Esta é uma questão de simples resolução: basta isolarmos a concentração (C) na Lei de Beer e substituímos pelos valores oferecidos no enunciado. Tranquilo, certo?

$$Abs = \epsilon b C \rightarrow C = \frac{Abs}{\epsilon b}$$

$$C = \frac{0,320}{3200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \cancel{\text{cm}^{-1}} \times \cancel{1 \text{ cm}}}$$

$$C = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Atenção: para que a concentração seja dada em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, é necessário converter a espessura da cubeta (b) para cm.

Resposta: letra A

13. (IBFC - Perito Criminal do PR - EBSEH - 2017) A medida da absorção da luz na região do UV-Visível por uma solução é regida pela lei de Beer-Lambert. Segundo esta lei, a absorção da radiação depende:

- a) da cor e da intensidade da radiação incidente
- b) da concentração e da viscosidade do meio
- c) da intensidade da radiação incidente e do tamanho do percurso ótico
- d) do tamanho das moléculas e da concentração
- e) da concentração e do tamanho do percurso ótico

Comentários

É uma questão de simples interpretação da equação da Lei de Lambert Beer que diz:

$$Abs = abc$$



Desta forma, a absorvância (*Abs*), que é uma medida de absorção da radiação, depende de *abc*, que são *absortividade*, *caminho óptico* e *concentração*, respectivamente. O caminho óptico corresponde ao tamanho do percurso ótico.

Resposta: letra E

14. (IBFC - Polícia Científica-PR - Perito Criminal - Área 6 - 2017) Em técnicas instrumentais de análise, como a espectrofotometria UV-Visível ou a espectrometria de absorção atômica, é necessário estabelecer uma relação entre o sinal analítico fornecido por um instrumento e as concentrações das soluções padrão empregadas na obtenção destes sinais. O nome dado a esta relação é:

- A) calcinação
- B) calibração
- C) correlação
- D) amostragem
- E) volumetria

Comentários

Letra A: incorreta. A calcinação é um tratamento térmico empregado para a remoção de água, CO₂ e outros gases fortemente ligados a substância a ser tratada. Além disto, é um processo utilizado para a formação de óxidos.

Letra B: correta. A calibração é efetuada a fim de garantir a exatidão do espectrofotômetro e a qualidade de seus resultados. É realizada a partir de metodologias descritas em normas e utiliza-se materiais de referência certificados (MRC) a fim de avaliar os valores de comprimento de onda e absorvância de acordo com a concentração da solução padrão empregada na metodologia.

Letra C: incorreta. Essa alternativa poderia ser confundida na resolução desta questão, pois de fato há uma correlação linear entre a concentração da amostra e a absorvância (sinal analítico), como expressa a Lei de Lambert-Beer. Contudo, a relação entre a absorvância e a concentração da *solução padrão* é feita na calibração a fim de averiguar o funcionamento do equipamento.

Letra D: incorreta. A amostragem é o processo de uma coleta representativa para análise.

Letra E: incorreta. Volumetria, também conhecida como titulometria, é um tipo de análise quantitativa, ou seja, que busca quantificar a concentração de soluções ou teor de determinada espécie em uma amostra.

Resposta: letra B



15. (IBFC - Polícia Científica-PR - Perito Criminal - Área 2 - 2017) A respeito dos métodos de espectroscopia, analise as afirmativas abaixo.

I. Espectroscopia refere-se ao campo da ciência que trata da mensuração e da interpretação da luz que é absorvida ou emitida por uma amostra.

II. Espectrômetro é um instrumento projetado para medir eletronicamente a quantidade de luz que há em um espectro de uma determinada banda espectral ou de um grupo de bandas.

III. Espectroscopia de ultravioleta-visível é um método comum de análise de moléculas e outros tipos de substâncias químicas. A técnica pode ser definida como um tipo de espectroscopia que se destina a examinar a capacidade que um analito tem de interagir com o raio ultravioleta ou com a luz visível por meio da absorção.

Está correto o que se afirma em:

A) I, apenas

B) II e III, apenas

C) I, II e III

D) I e II, apenas

E) II, apenas

Comentários

Afirmativa I: correta. Apresenta a definição correta para a espectroscopia, uma vez que esta é um conjunto de técnicas que permite o levantamento de dados sobre a amostra a partir da **interação** da mesma com a radiação eletromagnética.

Afirmativa II: correta. O espectrômetro é o equipamento utilizado na espectroscopia e como diz a afirmação, ele é capaz de medir a quantidade de luz absorvida pela amostra. Vale lembrar que tais regiões de absorção de fótons pela molécula são chamadas de **bandas**.

Afirmativa III: correta. Apresenta a definição correta para espectroscopia de ultravioleta-visível.

Resposta: letra C

16. (IBFC - Perito Criminal - Química - POLÍCIA CIENTÍFICA-PR - 2017) A medida da absorção da luz na região do UV-Visível por uma solução é regida pela lei de Beer-Lambert. Segundo esta lei, a absorção da radiação depende:

a) da cor e da intensidade da radiação incidente

b) da concentração e da viscosidade do meio



- c) da intensidade da radiação incidente e do tamanho do percurso ótico
- d) do tamanho das moléculas e da concentração
- e) da concentração e do tamanho do percurso ótico

Comentários

Inicialmente o candidato deveria se lembrar que a absorbância é um parâmetro que indica a quantidade de luz absorvida ou absorção de radiação. O restante da resolução é a simples interpretação da Lei de Lambert-Beer ($Abs = abC$), em que a Absorbância, Abs , é diretamente proporcional à concentração, C , à espessura da cubeta, b , e à absortividade, a . A espessura da cubeta corresponde ao tamanho do percurso ótico. Portanto, a única alternativa que menciona dois fatores corretos que influenciam na absorbância é alternativa E.

Resposta: letra E

17. (IADES - Perito Criminal/Química da PCDF - 2016) Quanto à espectroscopia UV/Vis, é correto afirmar que essa técnica utiliza:

- a) luz com comprimentos de onda entre 160 nm e 780 nm.
- b) luz com comprimentos de onda entre 440 nm e 780 nm.
- c) luz com comprimentos de onda entre 160 nm e 380 nm.
- d) luz com comprimentos de onda entre 890 nm e 3.100 nm.
- e) apenas o espectro magnético.

Comentários

O UV corresponde à faixa menor que 380 nm, mas os comprimentos de onda (λ) $< 150\text{nm}$ não são aproveitáveis experimentalmente para espectroscopia. A faixa de 380 nm a 780 nm corresponde à faixa VIS. Portanto, somando as faixas do UV aproveitável e do VIS, obtemos luz com comprimentos de onda entre 150 nm e 780 nm. *Não se preocupe com os valores limiares, por exemplo, 150nm ou 160nm, pois existem pequenas variações entre diferentes literaturas.*

Resposta: letra A

18. (NUCEPE – Professor/Química - SEDUC-PI - 2015) Qual das seguintes é a radiação eletromagnética de menor comprimento de onda?

- a) Rádio.
- b) Microondas.



- c) Ultravioleta.
- d) Luz azul visível.
- e) Infravermelho.

Comentários

Geralmente, é mais fácil ranquear as regiões do espectro eletromagnético pelas suas energias. Discutimos que a região do UV é mais energética que a VIS, podendo produzir “quebra” de ligações químicas em alguns casos. Além disso, microondas, infravermelho, e ondas de rádio são regiões de menor energia. Desta forma, considerando que a região UV possui maior energia entre as regiões apresentadas, considerando ainda que energia (E) e comprimento de onda (λ) são inversamente proporcionais, então a região UV é a radiação de menor comprimento de onda.

Resposta: letra C

19. (CESGRANRIO - Químico de Petróleo Júnior - Petrobras - 2011) Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética na região do visível, provoca transições

- a) vibracionais apenas.
- b) rotacionais apenas
- c) vibracionais e rotacionais, mas não as eletrônicas.
- d) que modificam no núcleo do átomo.
- e) eletrônicas com promoção de elétrons de valência para orbitais de maior energia.

Comentários

Questão simples, mas que demonstra a importância de se ter uma noção geral da relação entre as faixas do espectro e os tipos de transição. Transições vibracionais ocorrem na região do infravermelho. Transições rotacionais estão associadas à faixa do micro-ondas. Transições eletrônicas de elétrons mais externos (de valência) ocorrem na faixa UV-VIS. *(Dica: revise a figura esquemática sobre faixas do espectro e respectivos tipos de transições)*

Resposta: letra E

20. (CESPE - Perito Criminal/Química do AC - 2008) As aplicações forenses da espectroscopia UV-VIS incluem a análise de narcóticos e os testes para drogas. No teste do bafômetro, por exemplo, a quantidade de álcool no sangue pode ser determinada borbulhando-se o ar da respiração em uma solução acidificada de $K_2Cr_2O_7$. O etanol presente na respiração é oxidado pelo dicromato, produzindo ácido acético e Cr^{3+} . A concentração de etanol na amostra de respiração é determinada com base na



diminuição da concentração do íon dicromato na solução que pode ser monitorada pela diminuição da absorvância a 440 nm.

O texto permite inferir que a banda de absorção do íon dicromato ocorre a 440 nm.

Comentários

O íon dicromato é um típico agente oxidante e apresenta cor alaranjada. No bafômetro, ocorre uma reação de oxi-redução entre o álcool (agente redutor) e o íon dicromato. Desse modo, à medida que a reação se desenvolve, o íon de dicromato é consumido e a intensidade de sua coloração diminui. Segundo a parte do texto em destaque, o monitoramento da cor alaranjada é realizado na região do visível, o que indica que o íon dicromato apresenta banda de absorção a 440 nm.

Assim, a afirmativa está certa.

Resposta: certo

21. (CESPE - Papiloscopista - PF - 2018) Com base na Lei de Beer-Lambert, a absorvância de uma amostra cresce exponencialmente com a concentração molar da solução.

Comentários

Segundo a Lei de Beer-Lambert, a absorvância (Abs) é diretamente proporcional à concentração (c) segundo a Lei de Lambert-Beer ($Abs = a \cdot b \cdot c$). Essa equação pode ser entendida como uma equação de reta, em que a Abs é a variável y e c é a variável x . Portanto, ao contrário do que afirma o item, podemos dizer que absorvância de uma amostra cresce LINEARMENTE com a concentração molar.

Resposta: errado

22. (IADES – Perito Criminal/Química - PCDF - 2016) A espectrofotometria é uma técnica analítica utilizada para determinação de espécies químicas usando a luz. Essa técnica utiliza-se dos princípios propostos por Lambert-Beer (1852). No que se refere aos conhecimentos a respeito dessa técnica, e considerando a Lei de Lambert-Beer, assinale a alternativa correta.

- a) A Lei de Beer é muito bem-aceita para soluções concentradas.
- b) A absorvância é inversamente proporcional à concentração de uma espécie.
- c) A absorvância de luz por uma espécie é diretamente proporcional à sua concentração.
- d) A Lei de Beer independe do comprimento do caminho óptico.
- e) Não é possível analisar espécies não absorventes.

Comentários

Letra A: incorreta. Uma das limitações da Lei de Lambert-Beer é que as soluções analisadas necessitam ser de baixa concentração (diluídas, $C \leq 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$).



Letra B: incorreta. A absorbância (Abs) é diretamente proporcional à concentração (C) segundo a Lei de Lamber-Beer ($Abs = abc$).

Letra C: correta. Conforme discutido na letra B.

Letra D: incorreta. A absorvidade de uma molécula absorvente e, conseqüentemente, sua absorbância variam de acordo com o comprimento de onda. Esse comportamento é notável na varredura espectral de qualquer substância.

Letra E: incorreta. Grande parte das análises colorimétricas (espectrofotométricas na região Visível) depende de uma reação prévia entre analito e reagentes colorimétricos para a produção de um composto colorido (absorvente na região visível). Ou seja, nesses casos, o analito por si só não é uma espécie absorvente, mas isso não o impede de ser analisado.

Resposta: letra C

23. (Universidade Estadual do Piauí - Perito Criminal/Química da PC/PI - 2008) Uma solução contendo $4,48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de KMnO_4 , apresenta uma absorbância de $0,510$, no comprimento de onda de 520 nm , em uma célula de $1,0 \text{ cm}$. Calcule a absorvidade molar, em $\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, da solução de KMnO_4 e assinale a alternativa que contém a resposta correta.

Dados: Massa Molar de KMnO_4 : $158,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

a) $1,8 \times 10^4$

b) $5,6 \times 10^{-5}$

c) $2,3 \times 10^{-3}$

d) $1,1 \times 10^2$

e) $8,8 \times 10^{-3}$

Comentários

É uma questão sobre aplicação da Lei de Lambert-Beer. Antes de aplicá-la, será necessário converter a unidade da concentração de $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Essa transformação é necessária porque o enunciado solicita o cálculo da absorvidade em $\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Para tanto, usaremos três fórmulas corriqueiras em preparo de soluções:

1ª Concentração comum (C)	2ª Concentração molar (M)	3ª Relação entre n e M
$C = \frac{m}{V}$ em que m é a massa e V o volume	$M = \frac{n}{V}$ em que n é o número de mols	$n = \frac{m}{MM}$ em que MM é a massa molar

Substituindo n da 2ª equação pela relação da 3ª equação, encontramos:



$$M = \frac{m}{V \cdot MM}$$

A fração em destaque corresponde à concentração comum (1ª equação). Fazendo a devida substituição, obtemos:

$$M = \frac{C}{MM}$$

Aplicando os valores fornecidos de C e MM, temos:

$$M = \frac{4,48 \cdot 10^{-3} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})}{158 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

$$M \cong 2,8 \cdot 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

Obs.: o prefixo milli (m) corresponde a 10^{-3} . Portanto, mg é 10^{-3}g .

Finalmente, aplicando na equação da Lei de Lambert-Beer a concentração molar (M) obtida, a Absorbância (Abs) e o caminho óptico (b) fornecidos, temos:

$$Abs = \varepsilon b C$$

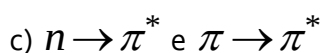
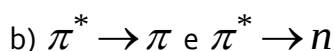
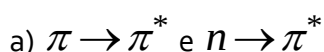
$$0,510 = \varepsilon \cdot 1,0 (\text{cm}) \cdot 2,8 \cdot 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

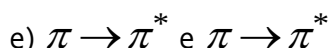
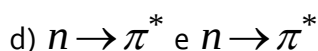
$$\varepsilon \cong 1,8 \cdot 10^4 \text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

DICA: nesse tipo de exercício, mantenha as variáveis durante todos os cálculos, fazendo as simplificações necessárias, para você se certificar de que, ao final, obteve o resultado na unidade de medida solicitada.

Resposta: letra A

24. (UFG – Analista Técnico Químico - CELG - 2014) Dois importantes cromóforos que apresentam bandas de absorção nos espectros visível e ultravioleta são as ligações C=O e C=C, cujas transições características são, respectivamente,





Comentários

A carbonila C=O apresenta elétrons não ligantes (n) no átomo de oxigênio, então a transição associada a esse grupo será $n \rightarrow \pi^*$. Já o cromóforo C=C não apresenta elétrons não ligantes e a transição é, portanto, do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Resposta: letra C

25. (CESPE - Perito Criminal Federal/Área 6 - PF - 2018) A fosforescência é um processo fotofísico lento, pois envolve uma transição radioativa entre estados de mesma multiplicidade.

Comentários

É correto afirmar que a fosforescência e a fluorescência são processos fotofísicos. Entretanto, na fluorescência, após a excitação da espécie química (átomo ou molécula), ocorre um cruzamento intersistemas de um estado singleto excitado (S_1) para um estado tripleto excitado (T_1). Por fim, na transição radioativa em que a espécie retorna ao estado fundamental, a espécie parte do referido estado tripleto excitado (T_1) para um estado singleto fundamental, ou seja, estados de diferentes multiplicidades (S_0). Assim, a afirmativa está errada.

Resposta: errado

26. (PUCPR - QUÍMICO - Instituto de Tecnologia do Paraná - 2014) Após a separação cromatográfica, os componentes da amostra precisam ser detectados para que possam ser identificados e quantificados. Em relação aos detectores de fluorescência, assinale a alternativa CORRETA.

a) A espectroscopia de fluorescência pode ser usada como um método de detecção seletivo, sendo o detector de maior detectabilidade para compostos que fluorescem. Esses detectores apresentam baixa sensibilidade.

b) Os detectores de fluorescência permitem uma ampla liberdade de escolha da fase móvel, visto que a intensidade de emissão independe do meio em que a amostra se encontra.

c) Estes detectores são baseados no princípio de que alguns compostos químicos possuem a propriedade de absorver a luz e reemitir-la em um comprimento de onda maior, sendo este o fenômeno da fluorescência.

d) Uma das limitações ao uso de detectores de fluorescência é a impossibilidade de desenvolver fluorescência em compostos não fluorescentes através de reações realizadas pré ou pós-colunas.

e) A presença de oxigênio no meio de análise é fundamental para a emissão do sinal de fluorescência.



Comentários

Embora a questão mencione a análise cromatográfica (assunto que estudaremos em outra aula) e detectores (assunto da próxima aula), a resolução do exercício exige apenas o conhecimento sobre a fluorescência e suas principais características.

Letra A: incorreta. O quesito erra ao afirmar que detectores para fluorescência apresentam baixa sensibilidade. Estudamos que as técnicas baseadas em luminescência (ex: fluorescência e fosforescência) são muito mais sensíveis que as técnicas de absorção molecular.

Letra B: incorreta. Estudamos que da mesma forma que acontece nos espectros de absorção molecular, nos espectros de emissão molecular (inclusive os de fluorescência), vários fatores podem deslocar a posição e intensidade dessas bandas: estrutura da molécula, tipo de solvente, e conjugação de cromóforos. Ou seja, a intensidade da emissão depende do meio no qual a amostra se encontra.

Letra C: correta. O fóton emitido na fluorescência apresenta energia menor que o fóton absorvido. Assim, o fóton (luz) emitido deve apresentar comprimento de onda (λ) maior, pois λ e energia são inversamente proporcionais. Portanto, a alternativa descreve corretamente o fenômeno fluorescência.

Letra D: incorreta. Várias moléculas não fluorescentes podem ser analisadas por fluorescência por meio da adição à sua estrutura de uma substância fluorescente como a fluoresceína. Portanto, não há impossibilidade de se desenvolver fluorescência em compostos não fluorescentes.

Letra E: incorreta. A presença de oxigênio não é requisito para a emissão do sinal de fluorescência.

Resposta: letra C

27. (UFPEL - Químico - CGIC - 2012) A fluorescência molecular envolve a energia liberada na transição eletrônica de um estado _____ para um estado _____; a fosforescência molecular envolve a energia liberada na transição de um estado _____ para um estado _____.

Os termos que completam, de forma correta, as afirmações anteriores são, respectivamente,

- a) excitado tripleto; fundamental singleto; excitado singleto; fundamental singleto.
- b) excitado singleto; fundamental singleto; excitado tripleto; fundamental singleto.
- c) fundamental singleto; excitado singleto; fundamental singleto; excitado tripleto.
- d) excitado tripleto; fundamental singleto; excitado singleto; fundamental tripleto.
- e) fundamental tripleto; excitado singleto; fundamental singleto; excitado tripleto.



Comentários

Vamos relembrar a tabela "Diferenças importantes entre a fluorescência e fosforescência"

Diferenças importantes entre a fluorescência e fosforescência			
	Transição	Probabilidade	Tempo de vida
Fluorescência	$\pi^*(S_1) \rightarrow n(S_0)$	Provável	Curto 10^{-8} a 10^{-4} s
Fosforescência	$\pi^*(T_1) \rightarrow n(S_0)$	Improvável	Longo 10^{-4} a 100 s

Como se vê, a fluorescência exibe transição do **estado excitado singleto** para o **estado fundamental singleto**. Enquanto que a fosforescência, do **estado excitado tripleto** para o **fundamental singleto**.

Resposta: letra B

28. (CESPE - Perito Criminal Federal/Área 6 - PF - 2018) A absorção de energia por uma molécula ocorrerá somente se as distâncias internucleares nos seus estados fundamental e excitado forem iguais.

Comentários

No estudo das transições eletrônicas, vimos que não há exigência quanto às distâncias internucleares serem iguais nos estados fundamental e excitado. Vale lembrar, inclusive, que parte da energia absorvida pode ser convertida em aumento da energia vibracional das ligações interatômicas de uma espécie, ou seja, modifica-se a distância internuclear. A única exigência para que uma transição eletrônica ocorra é que a radiação eletromagnética incidida na amostra apresente energia específica (quantizada) para a transição desejada.

Resposta: errado

29. (CESPE - Papiloscopista - PF - 2018) Na fluorescência molecular, a radiação emitida por uma amostra exposta à radiação ultravioleta continua a ocorrer, mesmo após a remoção da fonte de radiação.

Comentários

O item está errado porque a permanência da emissão de luz por algum período, após a remoção da fonte de radiação, ocorre na fosforescência e não na fluorescência. Como se vê na tabela resumo abaixo, em "tempo de vida", a espécie emissora pode emitir por até cerca 2 minutos na fosforescência, após a interrupção do fornecimento de radiação eletromagnética.



Diferenças importantes entre a fluorescência e fosforescência			
	Transição	Probabilidade	Tempo de vida
Fluorescência	$\pi^*(S_1) \rightarrow n(S_0)$	Provável	Curto 10^{-8} a 10^{-4} s
Fosforescência	$\pi^*(T_1) \rightarrow n(S_0)$	Improvável	Longo 10^{-4} a 100 s

Resposta: errado

30. (CESPE - Assistente Técnico - Telebrás - 2015) Acerca dos conceitos de propagação de ondas eletromagnéticas, julgue o próximo item.

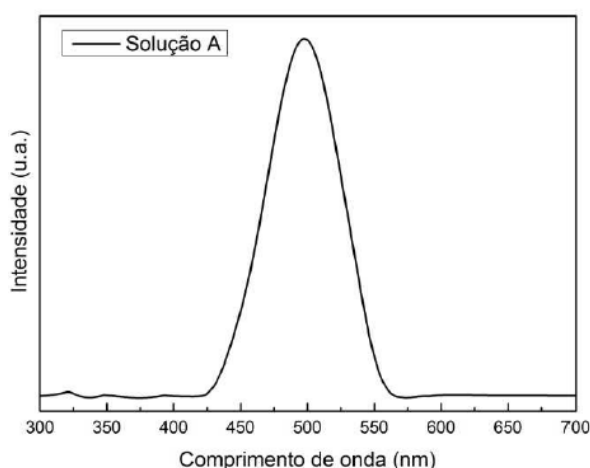
As ondas de rádio são um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda maior que a radiação infravermelha.

Comentários

No estudo do espectro eletromagnético, vimos que as ondas de rádio apresentam a menor energia (E). Já que E e comprimento de onda (λ) são inversamente proporcionais, então as ondas de rádio apresentam maiores comprimentos de onda.

Resposta: certo

31. (UEM - Físico - UEM - 2017) A figura abaixo mostra um espectro de absorção da solução A condicionada em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 2 mm. Com relação ao espectro absorção da solução A apresentado, assinale a alternativa correta.



a) O comprimento de onda mais adequado para uma medida de luminescência é com excitação em 650 nm.

b) A partir do espectro, é possível obter os modos vibracionais das moléculas constituintes da solução.



c) Dado que a cor verde corresponde à faixa ~500-565 nm, podemos dizer que a solução exibe coloração predominantemente verde.

d) Nas mesmas condições de medida, de acordo com a Lei de Beer-Lambert, a banda de absorção centrada em 500 nm exibe maior intensidade para a solução A com menor concentração.

e) Se a concentração da solução A não for alterada, porém condicionada em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 mm, o espectro apresentará menor intensidade.

Comentários

Letra A: incorreta. Vale lembrar que na fluorescência e na fosforescência, as moléculas absorvem fótons em uma região do UV-VIS mais energética e emitem em uma região de menor energia. Por esse raciocínio, seria adequado que a molécula absorvente do espectro acima, a qual apresenta absorção máxima em 500 nm, emitisse fótons na forma de fluorescência em 650 nm, que é um comprimento de onda de menor energia que 500 nm. Entretanto, o espectro da molécula não demonstra nenhuma intensidade a 650 nm, indicando que a molécula ou não é fluorescente ou não emite luz nessa faixa do espectro.

Letra B: incorreta. Quando o analito se encontra em uma solução líquida, existe um complexo sistema de interações com espécies vizinhas (outras moléculas do analito e moléculas do solvente) provocando sobreposições de transições eletrônicas, tornando indistinguíveis as transições vibracionais e rotacionais. Portanto, nessas condições, não é possível obter os modos vibracionais das moléculas constituintes da solução

Letra C: incorreta. Aprendemos que a cor de um objeto, nesse caso a cor de uma solução, está relacionada às cores por ele refletidas. Ou seja, se a solução está absorvendo na região de 450-550 nm, então a cor verde não será refletida e, por isso, a cor observada para solução será diferente de verde.

Letra D: incorreta. A absorbância (Abs) é diretamente proporcional à concentração (C) segundo a Lei de Lamber-Beer ($Abs = abc$). Por isso, haveria aumento da intensidade de absorção de luz caso a concentração fosse aumentada.

Letra E: correta. A absorbância (Abs) é diretamente proporcional ao caminho óptico (b) segundo a Lei de Lamber-Beer. Desta forma, a intensidade de absorção diminuirá caso b seja.

Resposta: letra E

32. (VUNESP - Assistente de Suporte Acadêmico I - UNESP - 2015) A análise colorimétrica, que utiliza como equipamento o colorímetro, permite determinar a concentração de substâncias, baseando-se na lei de

a) Lambert-Beer.

b) Gay-Lussac.

c) Ação das massas.



d) Lewis.

e) Nernst.

Comentários

As análises colorimétricas se baseiam na absorção de luz na região do visível. A relação empírica basilar da espectrofotometria é a Lei de Lambert-Beer, que relaciona absorbância e a concentração do analito.

Resposta: letra A

33. (CEPS – Técnico adm/Químico - UFPA - 2016) A determinação de cromo em água pode ser feita colorimetricamente, complexando o cromo com difenilcarbazida. A absorvidade molar, a 540 nm, desse complexo é de $41.700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Uma amostra de água foi analisada por esse método em uma cela de caminho ótico de 5 cm e obteve-se uma absorbância de 0,4. Assim, a concentração aproximada, em ppm, de cromo na solução é de

Dado: Massa molar cromo (g mol^{-1}) = 52

a) 0,1.

b) 0,3.

c) 0,5.

d) 1,0.

e) 1,2.

Comentários

A resolução dessa equação envolve dois passos. O primeiro é encontrar a concentração molar a partir da equação da Lei de Lambert-Beer. O segundo passo é transformar a concentração molar em concentração em massa, pois ppm (parte por milhão) corresponde a mg.L^{-1} .

(bizu sobre a unidade ppm: 1 litro de água pesa 1000 g ou 1000.000 mg. Desta forma, 1 mg.L^{-1} corresponde a 1 mg em 1 milhão de miligrama de água ou solução aquosa, daí a correspondência com ppm)

Aplicando na equação da Lei de Lambert-Beer a absorvidade molar (ϵ), a Absorbância (Abs) e o caminho ótico (b) fornecidos, obtemos:

$$Abs = \epsilon b M$$

$$0,4 = 41.700(\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}).5,0(\text{cm}).M$$

$$M \cong 1,92.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$



em que M é a concentração molar.

Agora devemos transformar M em concentração em massa, também conhecida de concentração comum (C). Para tanto, usaremos três fórmulas corriqueiras em preparo de soluções:

1ª Concentração comum (C)	2ª Concentração molar (M)	3ª Relação entre n e M
$C = \frac{m}{V}$ em que m é a massa e V o volume	$M = \frac{n}{V}$ em que n é o número de mols	$n = \frac{m}{MM}$ em que MM é a massa molar

Substituindo n da 2ª equação pela relação da 3ª equação, encontramos:

$$M = \frac{m}{V \cdot MM}$$

A fração em destaque corresponde à concentração comum (1ª equação). Fazendo a devida substituição, obtemos:

$$M = \frac{C}{MM}$$

Aplicando o valor encontrado de M e o valor fornecido de MM, obtemos:

$$1,92 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{C}{52(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

$$C \cong 9,98 \cdot 10^{-5} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$C \cong 9,98 \cdot 10^{-5} (1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}) \cong 10 \cdot 10^{-2} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 0,1 \text{ ppm}$$

Resposta: letra A

34. (PPUS – Químico - Prefeitura de Tapurah - 2016) Em relação à Espectrometria de absorção atômica, julgue as afirmações abaixo:

I. A Espectrofotometria de absorção atômica mede a radiação eletromagnética emitida quando as partículas de analito excitadas voltam a níveis energéticos mais baixos.

II. O nível energético da frequência dos raios X é capaz de interagir com os elétrons próximos dos núcleos atômicos.



III. Transmitância é a fração da radiação incidente que é transmitida por um meio.

IV. Para ajustar a transmitância em 100%, com o obturador do fotômetro fechado, em uma célula idêntica à célula da amostra, é colocado solvente.

Assinale o que for correto:

- a) Apenas as afirmações I e II são verdadeiras.
- b) Apenas as afirmações II e III são verdadeiras.
- c) Apenas as afirmações III e IV são verdadeiras.
- d) Todas as afirmações são verdadeiras.
- e) Nenhuma das afirmações é verdadeira.

Comentários

Afirmativa I: falsa. A espectrofotometria de absorção atômica mede a radiação eletromagnética absorvida e não a emitida.

Afirmativa II: verdadeira. A radiação na região dos raios X possui energia suficientemente alta para produzir transições eletrônicas entre as camadas K e L, as quais estão próximas do núcleo (*revise a figura esquemática que relaciona faixas do espectro eletromagnético e tipos de transições*). Lembre-se de que elétrons (partículas negativas) mais próximos do núcleo, positivo, são mais fortemente atraídos por ele. Desta forma, a excitação desses elétrons só será possível com a incidência de radiação de maior energia.

Afirmativa III: verdadeira. Definiu-se a **transmitância**, T , como a fração entre a luz residual ("luz que sobrou"), P , e a luz incidente, P_0 , na amostra:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Afirmativa IV: falsa. Está correto afirmar que o ajuste de transmitância em 100% pode ser realizado em uma célula idêntica à célula da amostra em que é colocado solvente. O erro da afirmativa é dizer que esse procedimento é realizado com o obturador do fotômetro fechado. Isso porque o obturador (barreira física para luz) é fechado para se fazer o ajuste de 0% de transmitância, pois nenhuma luz chegará ao detector (*estudaremos mais detalhadamente os equipamentos espectroscópicos na próxima aula*).

Resposta: letra B

35. (CESGRANRIO - Químico de Petróleo Júnior - Petrobras - 2011) Uma solução de uma dada amostra apresenta absorvidade de $200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ foi analisada por espectroscopia na região do UV/Vis em um comprimento de onda na qual se obedece à lei Lambert Beer na concentração empregada nesse experimento. Considere que o caminho óptico é de 1 mm, e a absorbância



observada é 0,4. Empregando esse resultado na equação de Lambert-Beer, conclui-se que a concentração da amostra é, aproximadamente,

- a) 0,01 mol/L
- b) 0,02 mol/L
- c) 0,002 mol/L
- d) 8,0 mol/L
- e) 80 mol/L

Comentários

Aplicando na equação da Lei de Lambert-Beer a absorvidade molar (ϵ), a Absorbância (Abs) e o caminho óptico (b) fornecidos, temos:

$$Abs = \epsilon b C$$

$$0,4 = 200(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \cdot 0,1(\text{cm}) \cdot C$$

$$C = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Resposta: letra B

36. (Universidade Estadual do Piauí - Perito Criminal da PC/PI - 2008) A absorção molecular na região do ultravioleta e do visível, depende da estrutura eletrônica da molécula. Com base na técnica apresentada, é INCORRETO afirmar que:

- a) Quanto menor for o número de ligações insaturadas conjugadas que o composto contém, mais longo será o comprimento de onda na qual ele absorve a luz.
- b) Cromóforo é um grupo insaturado covalente, responsável pela absorção eletrônica. São exemplos de cromóforos os grupos: C=C, C=O ou NO₂.
- c) Os solventes escolhidos têm que ser transparentes na gama de comprimentos de onda do espectro.
- d) Um dos usos mais conhecidos da espectroscopia UV-Visível, se relaciona com a determinação da concentração de uma amostra desconhecida.
- e) O comprimento de onda usado para análise é normalmente $\lambda_{\text{máx}}$ da amostra.

Comentários



Letra A: errada. Conforme estudamos sobre o efeito da conjugação de duplas, quanto maior o número de ligações duplas conjugadas (simples e duplas alternadas), maior será o comprimento de onda da transição, ou seja, menor a energia necessária para a transição. A alternativa afirma justamente o contrário.

Letra B: correta. Definição de cromóforo semelhante à definição que estudamos.

Letra C: correta. A situação ideal é que os solventes escolhidos sejam transparentes na gama de comprimentos de onda do espectro da substância analisada. Em análises espectroscópicas, estamos interessados nas bandas de absorção do soluto e não do solvente. Na prática, antes da análise, a cubeta é inserida no equipamento contendo apenas o solvente e, em seguida, “zerar-se” a absorbância (100% de transmitância). Esse passo contornaria o problema caso o solvente apresentasse alguma banda de absorção no comprimento de onda da análise.

Letra D: correta. A espectroscopia UV-VIS pode ser utilizada em análises qualitativas e quantitativas. Entende-se por “análise quantitativa” a determinação da concentração de uma amostra desconhecida.

Letra E: correta. O comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) é o λ em que o analito apresenta a maior absorvidade e, consequentemente, será o ponto do espectro de maior sensibilidade para o método. Geralmente o $\lambda_{\text{máx}}$ é escolhido para análise.

Resposta: letra A

37. (CESPE - Perito Criminal de CE - 2012) Na espectroscopia na região do ultravioleta, os sinais de absorção são gerados a partir de transições eletrônicas, sendo as transições mais comuns as que envolvem elétrons de orbitais moleculares $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

Comentários

Essas duas transições correspondem à maioria das transições eletrônicas aplicadas a métodos espectroscópicos na região UV-VIS exatamente porque apresentam bandas de absorção entre 200 e 700nm, que é a faixa mais interessante experimentalmente. *(Dica: memorize nossa tabela esquemática sobre as transições).*

Resposta: certo

38. (FCC – Analista Trainee/Química – METRO-SP - 2008) A diferença entre os fenômenos de fluorescência e fosforescência está relacionada:

- I. à diferença de tempo entre absorção e emissão de energia radiante.
- II. à transição eletrônica que ocorre na absorção e na emissão da energia radiante.
- III. ao tempo de reação com flúor e fósforo, respectivamente.

É correto o que consta APENAS em

A) I.

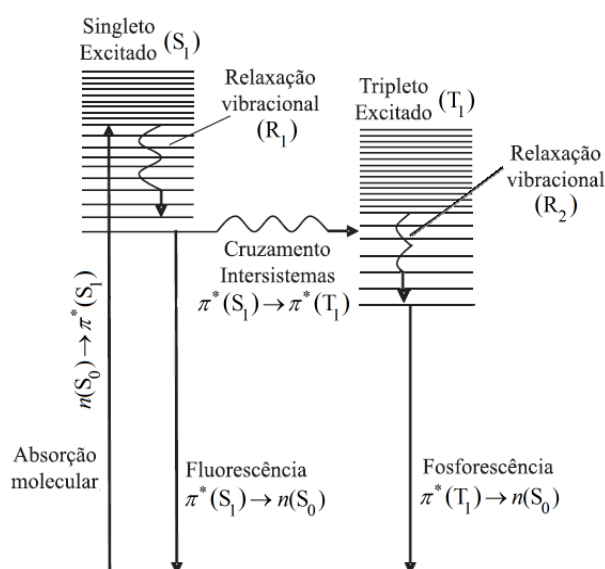


- B) II.
C) III.
D) I e II.
E) II e III.

Comentários

Afirmativa I: uma das principais diferenças entre a fluorescência e fosforescência é o tempo: curto e longo, respectivamente (*memorize a tabela em que eu resumi as principais diferenças entre fluorescência e fosforescência*). Afirmativa correta.

Afirmativa II: quesito mal elaborado. A transição eletrônica de emissão é diferente conforme alega a afirmativa. Contudo, a transição eletrônica de absorção segue um só caminho para fluorescência e fosforescência (observe um único caminho de absorção na figura abaixo), o que tornaria a afirmativa incorreta. A banca considerou a afirmativa correta. (*a questão deveria ter sido anulada*)



Transições eletrônicas radioativas e não radioativas que explicam os fenômenos fluorescência e fosforescência¹

Afirmativa III: os termos fluorescência e fosforescência não apresentam relação alguma com reações envolvendo flúor e fósforo. Afirmativa errada.

Resposta: letra D como gabarito preliminar (**Não está disponível o gabarito oficial após recursos. Talvez a questão tenha sido anulada ou seu gabarito retificado para letra A).**

¹Adaptado de GOUVÊA, Marcos M. et al. Aplicação da radiação ultravioleta como forma de contribuição para a química verde e construção de um reator fotoquímico alternativo e de baixo custo, para pré-tratamento de amostras. Química Nova, v. 37, n. 2, p. 337-343, 2014.



39. (CESPE - Perito Criminal do PCES - 2006) Uma das maiores diferenças entre os conceitos fluorescência e fosforescência está relacionada ao tempo entre a absorção da energia e a emissão do fóton.

Comentários

A fluorescência e a fosforescência ocorrem quando uma molécula absorve a energia de um fóton; perde parte dessa energia na forma de calor para o meio; e finalmente perde o restante da energia ao emitir um fóton com energia inferior ao fóton inicialmente absorvido. A fosforescência apresenta um tempo entre absorção e emissão muito mais elevado que a fluorescência. Esse tempo mais elevado está relacionado à mudança do número quântico ocorrida no **cruzamento intersistemas** (de S_1 para T_1), pois esse é um evento improvável.

Resposta: certo

40. (CESPE - Perito Criminal da PCES - 2006) Os comprimentos de onda na região do espectro correspondente às ondas de rádio são menores que os comprimentos de onda da luz, na região do visível.

Comentários

As ondas de rádio são as que apresentam menor energia no espectro eletromagnético. A energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ) como demonstrado na equação abaixo:

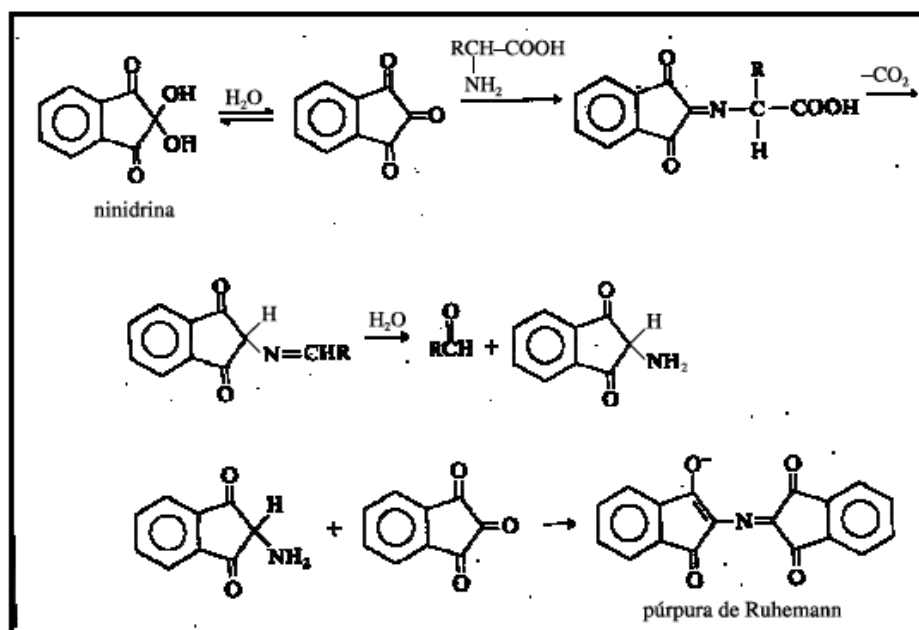
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Portanto, as ondas de rádio apresentam os maiores λ do espectro eletromagnético. Superiores, inclusive, aos λ do visível.

Resposta: errado



41. (CESPE - Perito Criminal da PCRR - 2003)



Sprays de ninidrina têm sido utilizados por peritos criminais para auxiliar na visualização de impressões digitais. A ninidrina reage com os aminoácidos da impressão digital e forma um produto azul-violeta, denominado púrpura de Ruhemann, que revela a impressão digital quando iluminado. A partir dessas informações, julgue o quesito abaixo:

O púrpura de Ruhemann pode ser analisado por espectroscopia de absorção UV-VIS com comprimento de onda de absorção na região do espectro visível.

Comentários

Uma substância apresentará bandas de absorção na região do VIS caso seja colorida (visível ao olho humano). Então, certamente a Ruhemann, que é azul-violeta, poderá ser analisada por espectroscopia de absorção UV-VIS. Assim, a afirmação está certa.

Resposta: certo

42. (GPG Concursos - Perito Criminal/Química do IGP/SC - 2008) A espectroscopia eletrônica, talvez seja a mais antiga e ainda mais difundida técnica de investigação e análise espectroscópica. Sobre esta técnica é correto afirmar:

I. Pela relação de Lambert-Beer, a transmitância (T) é a relação entre a luz incidente (I_0) e a luz emergente (I), seguindo a seguinte fórmula: $(I/I_0) \cdot 100$. Podemos afirmar que se $T = 100\%$, nenhuma absorção de fótons foi realizada.

II. Curva analítica ou de calibração, é um gráfico da absorvância versus a transmitância da amostra. Esta curva é obtida através da medida do sinal de uma série de padrões de concentrações conhecidas.



III. Os átomos em uma molécula estão em constante oscilação em torno de suas posições médias. Comprimentos e ângulos de ligação estão em constante variação devido a esta vibração. Uma molécula absorve radiação infravermelha quando a vibração dos átomos produz um campo elétrico de mesma frequência que a luz infravermelha incidente.

IV. Os princípios da Lei de Lambert-Beer, verificam que a representação da absorvância de um sistema absorvente em função da concentração molar da espécie absorvente, deve ser uma linha reta e que vale para absorvâncias menores que 1,5.

Responda corretamente:

- a) Somente a afirmativa III é correta.
- b) Somente as afirmativas I, III e IV são corretas.
- c) Somente as afirmativas I, II e III são corretas.
- d) Somente as afirmativas I e III são corretas.

Comentários

Afirmativa I: correta. a afirmativa forneceu a fórmula da $T(\%) = (I/I_0) \cdot 100$. Se $T = 100\%$, então $(I/I_0) = 1$. Ou seja, luz incidente (I_0) = luz emergente (I). Se a intensidade da luz incidente não diminuiu ao atravessar a amostra, então não houve absorção alguma.

Afirmativa II: incorreta. a **curva analítica ou de calibração** é um gráfico de **absorvância versus CONCENTRAÇÃO**.

Afirmativa III: correta. As moléculas são promovidas a estados vibracionais e rotacionais excitados quando absorvem radiação da região do infravermelho. Ou seja, umentam a vibração de suas ligações e a sua energia cinética. A existência de ligações químicas covalentes polares é pré-requisito para absorção na região do infravermelho. Infelizmente a questão se torna questionável ao afirmar que os átomos vibram, quando, na verdade, são as ligações que vibram e aumentam sua vibração com a absorção de radiação eletromagnética. Essa afirmativa poderia ser, portanto, objeto de recurso.

Desconsiderando esse pequeno desvio conceitual, vamos fazer algumas considerações para julgar a afirmativa:

Do ponto de vista químico, em uma ligação polar, teremos polos positivos e negativos em lados opostos da ligação; e

Da física, sabemos que o movimento de cargas resulta em uma perturbação do espaço chamada campo elétrico.

Como se vê, o movimento dos átomos de uma ligação absorvente está relacionado ao seu campo elétrico. Ademais, embora não seja comum a abordagem em termos de campo elétrico, sabemos que a radiação deve ser específica para promover a excitação das espécies, seja átomos, moléculas ou ligações [no caso do infravermelho]. Portanto, é correto afirmar que "molécula absorve radiação infravermelha quando a



vibração dos átomos produz um campo elétrico de mesma frequência que a luz infravermelha incidente".
(*Estudaremos as absorções na região do infravermelho na aula dedicada ao tema*)

Afirmativa IV: incorreta. a Lei de Lambert-Beer diz que a absorbância (Abs) é diretamente proporcional à concentração (C) respeitando uma relação linear (equação de reta) conforme equação abaixo:

$$Abs = abc$$

A Lei de Lambert-Beer apresenta, porém, 3 limitações principais que se não forem respeitadas, poderá implicar em desvio da linearidade (desvio da reta). A afirmativa menciona uma limitação em relação à absorbância que precisaria ser $<1,5$. No entanto, essa limitação em relação à absorbância se relaciona com a concentração, como segue:

A Lei de Lambert-Beer funciona razoavelmente bem apenas para soluções diluídas ($\leq 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Resposta: letra D

43. (Fundatec – Analista Técnico Químico - Unipampa - 2014) A lei de Beer expressa a essência da espectrofotometria quando aplicada à química analítica. Nesse sentido, analise as assertivas abaixo:

- I. Quanto maior o caminho óptico, maior a concentração da amostra.
- II. Quanto maior a absorbância, maior a concentração da espécie absorvente.
- III. A absorbância é adimensional.
- IV. A parte de uma molécula responsável pela absorção da luz é chamada cromóforo.

Quais estão corretas?

- A) Apenas II.
- B) Apenas IV.
- C) Apenas I e II.
- D) Apenas II, III e IV.
- E) I, II, III e IV.

Comentários

Afirmativa I: o caminho óptico (b) é o comprimento interno da cubeta utilizada. Esse é um parâmetro escolhido pelo analista de acordo com a conveniência experimental. Por exemplo, se a absorbância for muito baixa, é conveniente analisar as amostras utilizando um b maior, pois Absorbância e b são diretamente proporcionais. Desta forma, a sensibilidade do método aumentaria, mas a concentração da amostra continuaria a mesma. Portanto, não podemos estabelecer relação de proporcionalidade entre concentração e caminho óptico. Afirmativa errada.



Afirmativa II: reza a Lei de Lambert-Beer ($Abs = abc$) que a absorvância e concentração são diretamente proporcionais. Afirmativa correta.

Afirmativa III: a transmitância (T) é a fração entre duas intensidades de luz e é, portanto, adimensional. A absorvância corresponde a $-\log(T)$. O logaritmo de um número adimensional produz outro número adimensional. Afirmativa correta.

Afirmativa IV: a afirmativa apresenta uma definição resumida de cromóforo, mas que está de acordo com a definição que estudamos:

Cromóforos: são os grupos orgânicos insaturados (ex: $C=C$, $C=O$, $-NO_2$) presentes nas moléculas que absorvem a radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS.

Resposta: letra D

44. (CESGRANRIO - Técnico Químico de Petróleo Júnior - Petrobras - 2012) A absorção de luz por uma molécula ocorre em regiões específicas que são denominados grupos:

- a) cromóforos
- b) isóbaros
- c) auxocrômicos
- d) anfóteros
- e) isoméricos ópticos

Comentários

Cromóforos são os grupos orgânicos, geralmente insaturados (ex: $C=C$, $C=O$, $-NO_2$), presentes nas moléculas que absorvem a radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS. Assim, a alternativa correta é a letra A.

Resposta: letra A

45. (CESPE – Perito Criminal Federal/Química - PF - 2004) Na espectroscopia de absorção atômica, o metal a ser analisado deve-se encontrar na forma metálica na solução a ser analisada, pois somente no estado fundamental os átomos são capazes de absorver energia radiante em determinado comprimento de onda, o que é o fenômeno central da espectroscopia de absorção atômica.

Comentários

Não só os metais na forma metálica são capazes de absorver energia radiante em determinado comprimento de onda. Os íons metálicos também possuem a mesma capacidade. A varredura espectral para um metal apresenta várias raia de absorção, as quais estão associadas tanto às transições



eletrônicas da sua forma metálica quanto às transições eletrônicas das suas formas iônicas. Desta forma, a afirmação está errada.

Resposta: errado

46. (CESPE - Perito Criminal Especial da PCES - 2006) Na fluorescência por absorção de luz ultravioleta, ocorre emissão de fóton com comprimento de onda inferior a 1,0 Å.

Comentários

A faixa aproveitável do UV é de 150 nm a 380 nm. Convertendo para metros, temos: de $150 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ a $380 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Estudamos que o λ_{emitido} é maior que o $\lambda_{\text{absorvido}}$ na fluorescência e na fosforescência. Se a absorção foi na faixa UV, então $\lambda_{\text{emitido}} > 150 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ (ou $1500 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, ou 1500 Å).

Obs: angstrom (Å) é uma unidade de medida que corresponde 10^{-10} m .

Resposta: errado

47. (CESPE - Perito Criminal da PCES - 2006) O comprimento de onda da radiação emitida na fluorescência é sempre menor que o comprimento de onda da radiação absorvida que promoveu a fluorescência.

Comentários

Quesito errado. Ocorre justamente o contrário. Na fluorescência, a molécula absorve a energia de um fóton; perde parte dessa energia na forma de calor para o meio; e finalmente perde o restante da energia ao emitir um fóton com energia inferior ao fóton inicialmente absorvido. Ora, se energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ), então o fóton emitido apresentará maior λ se comparado ao fóton absorvido.

Resposta: errado

Texto para as três questões a seguir:

Considere a seguinte situação hipotética. Uma enfermeira é suspeita de ter trocado deliberadamente o conteúdo de um frasco de remédio, retirando a droga nele contida e substituindo-a por solução salina. Um agente policial submeteu o frasco em questão, que continha no rótulo a informação "meperidina 20 mg/mL", a análise forense. O químico pipetou 100 μL da solução contida no frasco e a diluiu em H_2SO_4 0,5 mol/L até atingir o volume de 10,0 mL. Após agitar a solução, essa foi colocada em uma cubeta de 1 cm e um espectro de UV-VIS foi registrado. O químico observou que o espectro obtido era qualitativamente similar ao espectro de referência da meperidina e que a absorvância a 257 nm era igual a 0,075.

Nessa situação, sabendo-se que a absorvidade molar da meperidina a 257 nm é igual a 0,85 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ em solução ácida e que a sua massa molar é igual a 247,3 g/mol, julgue os itens subsequentes:



48. (CESPE - Perito Criminal da PC/RR - 2003) Admitindo-se que a informação contida no rótulo do frasco esteja correta, após a diluição realizada pelo químico a concentração final de meperidina será igual a 2,0 mg/mL.
49. (CESPE - Perito Criminal da PC/RR - 2003) O espectro de UV-VIS indica que o frasco cujo conteúdo foi analisado contém, muito provavelmente, meperidina.
50. (CESPE - Perito Criminal da PC/RR - 2003) A absorvância medida pelo químico indica que a concentração de meperidina na solução analisada é realmente de 20 mg/mL, resultado que isentaria a enfermeira de culpa.

Questão 48. Comentários: um importante parâmetro para os cálculos de diluição é o **fator de diluição (f)** que pode ser calculado de duas maneiras:

f como uma razão das concentrações inicial e final	f como uma razão dos volumes inicial e final
$f = C_{\text{inicial}} / C_{\text{final}}$	$f = V_{\text{final}} / V_{\text{inicial}}$

Já que foram fornecido o volumes inicial ($100 \mu\text{L} = 100 \cdot 10^{-3} \text{mL} = 0,1 \text{ mL}$) e final (10mL), podemos utilizar a fórmula da direita para encontrar o f:

$$f = 10(\text{mL}) / 0,1(\text{mL})$$

$$f = 100$$

Agora que sabemos o fator de diluição e a concentração inicial, aplicamos na equação da esquerda para obter a concentração final:

$$100 = 20(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}) / C_{\text{final}}$$

$$C_{\text{final}} = 0,2 \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

Portanto, se a informação contida no rótulo do frasco estiver correta, após a diluição, a concentração final será de 0,2 mg/mL e não 2,0 mg/mL.

Desta forma, a afirmação está errada.

Resposta: errado

Questão 49. Comentários: O espectro UV-VIS não pode ser utilizado como determinante na identificação de uma substância porque as bandas de absorção molecular são largas e há muitas possibilidades de interferentes. Contudo, se o espectro da solução investigada era qualitativamente similar ao espectro de



referência da meperidina, podemos dizer que esse é um forte indício que a solução continha meperidina. (note que a questão não afirmou categoricamente, o que a tornaria errada). Assim, a afirmativa está correta.

Resposta: certo

Questão 50. Comentários: segundo resolução da questão 33, espera-se que $C_{\text{final}} = 0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$ (concentração teórica). Devemos utilizar a equação de Lei de Lambert-Beer para estimar a concentração experimental (observada) e compará-la com a concentração teórica.

Substituindo os dados na equação da Lei de Lambert-Beer e fazendo os ajustes de unidade necessários, temos:

$$Abs = abC$$

$$0,075 = 0,85(\text{L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}).1(\text{cm})C_{\text{experimental}}$$

$$C_{\text{experimental}} \cong 0,088 \text{ g.L}^{-1} = 0,088 \text{ mg.mL}^{-1}$$

Portanto, a concentração experimental é inferior à concentração teórica. Ou seja, a solução analisada apresenta concentração inferior a 20 mg/mL. Dito isto, a afirmação está errada.

Resposta: errado

51. (CESPE - Perito Criminal do ES - 2006) No vácuo, a velocidade de propagação da luz com comprimento de onda no ultravioleta é igual à de uma onda de rádio.

Comentários

O quesito tenta confundir o candidato. O comprimento de onda (λ) e a frequência (ν) são diferentes entre as ondas de rádio e as ondas da luz (região do visível). Contudo, aprendemos que a velocidade de propagação no vácuo é uma constante e é idêntica para as diferentes faixas de ondas eletromagnéticas: ondas de rádio, micro-ondas, infravermelho, visível, ultravioleta, raios-X, raios-gama. Em suma, a afirmação está certa.

Resposta: certo



LISTA DE QUESTÕES

AOCP

1. (AOCP - Perito Criminal Oficial/Área 05 - PCES - 2019) Os métodos espectroscópicos de análise têm sido amplamente empregados para a elucidação de estruturas moleculares, bem como na determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos. Sobre os conceitos teóricos e aplicações dos métodos espectroscópicos, assinale a alternativa correta.

A) O material óptico de uma cubeta composto por vidro silicato comum é completamente adequado para o uso na região do Ultravioleta (UV).

B) Uma molécula em solução consegue absorver diferentes comprimentos de onda da região do UV-Vis, sendo que todos esses comprimentos de onda são absorvidos com a mesma intensidade.

C) Nos espectrômetros infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR), não é possível a detecção simultânea de todos os comprimentos de onda.

D) Na espectroscopia de absorção atômica com ionização em chama, o espectro de um átomo é sempre igual ao do seu íon.

E) O Ferro (II) reage com a 1,10 fenantrolina (o-fenantrolina) formando um complexo colorido, o qual possibilita sua detecção na região do UV-Vis.

2. (AOCP - Perito Criminal Oficial/Área 05 - PCES - 2019) As espectrometrias de massas atômica e molecular são métodos amplamente utilizados por suas vantagens em relação à espectrometria óptica. Sobre esse tema, assinale a alternativa correta.

A) A espectrometria de massa é um método analítico não quantitativo.

B) Os métodos espectrofotométricos são pouco aplicáveis a sistemas orgânicos e inorgânicos.

C) A espectrofotometria no ultravioleta é visível e tem uma ampla aplicação em análises qualitativas.

D) Moléculas orgânicas, inorgânicas e biológicas podem ser estudadas por espectrometria de massa.

E) A água é sempre o solvente de escolha para análises de espectrofotometria no UV e visível.

3. (AOCP - Técnico em Química - EBSERH - 2013) O que é leitura em branco e qual a sua finalidade no espectrofotômetro?

A) É a leitura do comprimento de onda da cubeta vazia, e sua finalidade é minimizar os erros causados pela absorção da luz causada pelo vidro.

B) É a leitura da frequência de onda da cubeta vazia, e sua finalidade é minimizar os erros causados pela absorção da luz causada pelo vidro.



C) É a leitura do comprimento de onda da cubeta com solvente puro, e sua finalidade é minimizar os erros causados pela absorção da luz causada pelo vidro e pelo solvente.

D) É a leitura do comprimento de onda da cubeta com a solução, e sua finalidade é identificar a primeira medida feita.

E) É a leitura do comprimento de onda da cubeta vazia, e sua finalidade é gerar um padrão para toda a análise.

4. (AOCP - Engenheiro Clínico - EBSERH - 2016) Em uma velocidade de propagação constante de duas ondas eletromagnéticas com comprimento de ondas diferentes, é correto afirmar que o comprimento de onda é

- a) inversamente proporcional à potência.
- b) inversamente proporcional à frequência.
- c) diretamente proporcional à amplitude.
- d) diretamente proporcional à frequência.
- e) inversamente proporcional à amplitude.

5. (INSTITUTO AOCP - Perito Criminal - Farmácia Bioquímica - ITEP-RN - 2018) A espectrofotometria visível e ultravioleta é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas. É aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, como na identificação do princípio ativo de fármacos. Sobre esse assunto, assinale a alternativa INCORRETA.

- A) A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes.
- B) A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm e a região do visível entre 200 a 400 nm.
- C) A absorção pelos compostos orgânicos e inorgânicos é relacionada com uma deficiência de elétrons na molécula.
- D) De um ponto de vista prático, o aspecto mais importante do cálculo quântico é a determinação de quanta luz é absorvida pela amostra.
- E) É aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, como na identificação do princípio ativo de fármacos.



Outras bancas organizadoras

6. (IBFC - Perito Criminal do RJ - 2013) As determinações espectrofotométricas são fundamentadas na teoria ondulatória, que relaciona a energia da radiação eletromagnética, sua frequência e seu comprimento de onda. Sobre estas grandezas é correto afirmar que:

- a) O comprimento de onda e a frequência são diretamente proporcionais.
- b) A energia é diretamente proporcional à frequência e ao comprimento de onda.
- c) A energia é inversamente proporcional à frequência e ao comprimento de onda.
- d) A energia é inversamente proporcional à frequência e diretamente proporcional ao comprimento de onda.
- e) A energia é diretamente proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda.

7. (IBFC - Perito Criminal/Farmácia do RJ - 2013) Dentre os métodos espectroscópicos de análise em química analítica podemos citar a espectroscopia de fluorescência molecular. No que diz respeito a esta metodologia, analise as afirmativas a seguir.

I. A fluorescência é um processo de fotoluminescência no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética.

II. Espécies excitadas pela radiação eletromagnética liberam energia em excesso como fótons.

III. A fluorescência diferente de demais métodos de absorção não está sujeita a efeitos de interferências ambientais.

IV. Geralmente, a emissão fluorescente é medida em ângulo reto em relação ao feixe incidente para evitar a interferência do mesmo.

Estão corretas as afirmativas:

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



8. (IBFC - Engenharia Química\Química - PC-RJ - 2013) Na análise espectrofotométrica da molécula de antraceno foi obtido o espectro de fluorescência para uma solução a 1 ppm de antraceno em álcool, representando na Figura 76, onde (a) representa o espectro de excitação e (b) espectro de emissão.

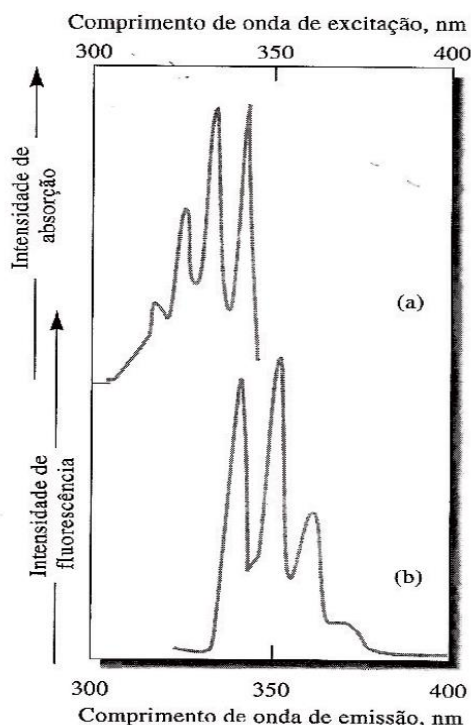


Figura 76: Espectro de fluorescência para uma solução de antraceno (SKOOG, 2005)

Após a análise do espectro é possível afirmar corretamente que:

- a) Pelo fato de as diferenças de energia entre os estados, excitados vibracionais serem as mesmas para ambos os estados fundamental e excitado, o espectro de excitação e o espectro de fluorescência se mostram imagens aproximadamente especulares um do outro.
- b) Pelo fato de as diferenças de energia entre os estados excitados vibracionais serem no estado excitado superiores ao estado fundamental, o espectro de excitação e o espectro de fluorescência se mostram imagens aproximadamente especulares um ao outro.
- c) Não há correlação entre os espectros de excitação e de fluorescência para este composto.
- d) Há muitas exceções na relação entre os espectros de excitação e de fluorescência, particularmente quando os estados excitado e fundamental apresentam geometrias moleculares diferentes, que é o caso do antraceno.
- e) Há muitas exceções na relação entre os espectros de excitação e de fluorescência, particularmente quando os estados excitado e fundamental apresentam bandas de fluorescência em partes distintas da molécula, que é o caso do antraceno.



9. (IBFC - Farmácia - PC-RJ - 2013) As duas leis que regem as absorções moleculares, separadamente, são conhecidas como Lei de Lambert e Lei de Beer; na forma combinada, são conhecidas como Lei de Lambert-Beer. Sobre estas leis, analise as afirmativas abaixo e assinale a verdadeira.

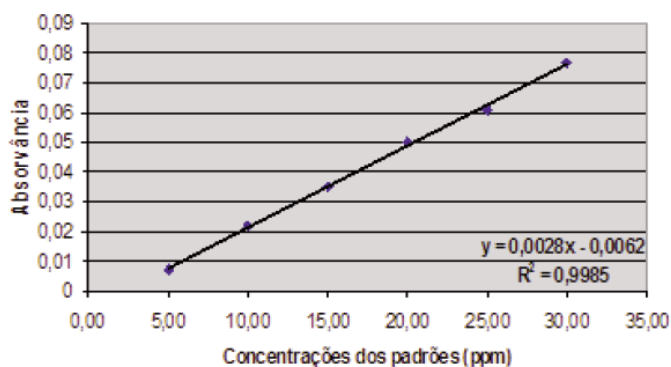
- a) Segundo estas leis, ocorre diminuição da transmissão luminosa à medida em que aumenta o caminho ótico percorrido pela radiação aplicada na amostra.
- b) Segundo estas leis, a transmissão luminosa aumenta à medida em que também aumenta a distância percorrida por esta radiação.
- c) Segundo estas leis, à medida em que a concentração da solução em análise aumenta - independente dos níveis da linearidade - aumenta também sua transmissão.
- d) Segundo estas leis, a diluição da concentração da solução faz com que, proporcionalmente, a sua absorção diminua.
- e) Segundo estas leis, a transmissão sempre aumenta com a diminuição da concentração da solução analisada e com o aumento da distância percorrida pela radiação empregada.

10. (IBFC - Perito Criminal/Farmácia do RJ - 2013) Um Cientista Forense utilizou-se de uma metodologia de determinação de fosfato em uma amostra de água que foi diluída 1:30. Para esta análise, preparou alguns padrões utilizando-se de uma solução padrão de 200 mg/L (miligrama por litro) de solução de fosfato (KH_2PO_4). Utilizando-se de um espectrofotômetro, obteve os seguintes resultados:

Tabela 48.1: Valores de absorvância em relação aos padrões de fosfato

Concentrações do padrão de Fosfato (mg/L)	Absorvância
10,0	0,022
20,0	0,050
30,0	0,077
Amostra de água	0,030

Figura 48.2: Valores de absorvância em relação a concentração (ppm) de fosfato



Indique a alternativa que representa o valor em parte por milhão (ppm) da concentração de fosfato na amostra de água.

- a) 5,0.
- b) 12,0.
- c) 13,0.
- d) 390,0.
- e) 450,0.

11. (IBFC - Perito Criminal/Química - PCRJ - 2013) A espectroscopia molecular baseada na radiação ultravioleta, visível e infravermelha é amplamente empregada para a identificação e determinação de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas.

Indique a alternativa que apresenta a correta definição para cromóforo.

- a) Cromóforos são solventes utilizados nas análises espectroscópicas moleculares para identificar analitos em uma amostra.
- b) Cromóforos são detectores acoplados nas análises espectroscópicas moleculares para absorção de radiação na região do infravermelho.
- c) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos e inorgânicos insaturados que absorvem na região do infravermelho, ultravioleta ou visível.
- d) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos insaturados que absorvem na região do ultravioleta ou visível
- e) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos saturados que absorvem na região do visível.

12. (IBFC - Polícia Científica-PR - Perito Criminal - Área 6 - 2017) A absorvidade molar de um certo composto em 370 nm é igual a $3200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em solução aquosa. Uma solução aquosa do referido composto foi submetida a uma medida de absorbância no comprimento de onda supracitado, usando uma cubeta de 10 mm de espessura, com absorbância igual a 0,320. A concentração do composto, em mol L^{-1} , na amostra analisada, é: (DADO: $A = \epsilon \cdot b \cdot c$)

- A) $1,0 \times 10^{-4}$
- B) $1,0 \times 10^{-3}$
- C) $1,0 \times 10^3$
- D) $1,0 \times 10^2$
- E) $8,6 \times 10^{-4}$



13. (IBFC - Perito Criminal do PR - EBSEH - 2017) A medida da absorção da luz na região do UV-Visível por uma solução é regida pela lei de Beer-Lambert. Segundo esta lei, a absorção da radiação depende:

- a) da cor e da intensidade da radiação incidente
- b) da concentração e da viscosidade do meio
- c) da intensidade da radiação incidente e do tamanho do percurso ótico
- d) do tamanho das moléculas e da concentração
- e) da concentração e do tamanho do percurso ótico

14. (IBFC - Polícia Científica-PR - Perito Criminal - Área 6 - 2017) Em técnicas instrumentais de análise, como a espectrofotometria UV-Visível ou a espectrometria de absorção atômica, é necessário estabelecer uma relação entre o sinal analítico fornecido por um instrumento e as concentrações das soluções padrão empregadas na obtenção destes sinais. O nome dado a esta relação é:

- A) calcinação
- B) calibração
- C) correlação
- D) amostragem
- E) volumetria

15. (IBFC - Polícia Científica-PR - Perito Criminal - Área 2 - 2017) A respeito dos métodos de espectroscopia, analise as afirmativas abaixo.

I. Espectroscopia refere-se ao campo da ciência que trata da mensuração e da interpretação da luz que é absorvida ou emitida por uma amostra.

II. Espectrômetro é um instrumento projetado para medir eletronicamente a quantidade de luz que há em um espectro de uma determinada banda espectral ou de um grupo de bandas.

III. Espectroscopia de ultravioleta-visível é um método comum de análise de moléculas e outros tipos de substâncias químicas. A técnica pode ser definida como um tipo de espectroscopia que se destina a examinar a capacidade que um analito tem de interagir com o raio ultravioleta ou com a luz visível por meio da absorção.

Está correto o que se afirma em:

- A) I, apenas
- B) II e III, apenas



- C) I, II e III
- D) I e II, apenas
- E) II, apenas

16. (IBFC - Perito Criminal - Química - POLÍCIA CIENTÍFICA-PR - 2017) A medida da absorção da luz na região do UV-Visível por uma solução é regida pela lei de Beer-Lambert. Segundo esta lei, a absorção da radiação depende:

- a) da cor e da intensidade da radiação incidente
- b) da concentração e da viscosidade do meio
- c) da intensidade da radiação incidente e do tamanho do percurso ótico
- d) do tamanho das moléculas e da concentração
- e) da concentração e do tamanho do percurso ótico

17. (IADES - Perito Criminal/Química da PCDF - 2016) Quanto à espectroscopia UV/Vis, é correto afirmar que essa técnica utiliza:

- a) luz com comprimentos de onda entre 160 nm e 780 nm.
- b) luz com comprimentos de onda entre 440 nm e 780 nm.
- c) luz com comprimentos de onda entre 160 nm e 380 nm.
- d) luz com comprimentos de onda entre 890 nm e 3.100 nm.
- e) apenas o espectro magnético.

18. (NUCEPE – Professor/Química - SEDUC-PI - 2015) Qual das seguintes é a radiação eletromagnética de menor comprimento de onda?

- a) Rádio.
- b) Microondas.
- c) Ultravioleta.
- d) Luz azul visível.
- e) Infravermelho.



19. (CESGRANRIO - Químico de Petróleo Júnior - Petrobras - 2011) Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética na região do visível, provoca transições

- a) vibracionais apenas.
- b) rotacionais apenas
- c) vibracionais e rotacionais, mas não as eletrônicas.
- d) que modificam no núcleo do átomo.
- e) eletrônicas com promoção de elétrons de valência para orbitais de maior energia.

20. (CESPE - Perito Criminal/Química do AC - 2008) As aplicações forenses da espectroscopia UV-VIS incluem a análise de narcóticos e os testes para drogas. No teste do bafômetro, por exemplo, a quantidade de álcool no sangue pode ser determinada borbulhando-se o ar da respiração em uma solução acidificada de $K_2Cr_2O_7$. O etanol presente na respiração é oxidado pelo dicromato, produzindo ácido acético e Cr^{3+} . A concentração de etanol na amostra de respiração é determinada com base na diminuição da concentração do íon dicromato na solução que pode ser monitorada pela diminuição da absorvância a 440 nm.

O texto permite inferir que a banda de absorção do íon dicromato ocorre a 440 nm.

21. (CESPE - Papiloscopista - PF - 2018) Com base na Lei de Beer-Lambert, a absorvância de uma amostra cresce exponencialmente com a concentração molar da solução.

22. (IADES – Perito Criminal/Química - PCDF - 2016) A espectrofotometria é uma técnica analítica utilizada para determinação de espécies químicas usando a luz. Essa técnica utiliza-se dos princípios propostos por Lambert-Beer (1852). No que se refere aos conhecimentos a respeito dessa técnica, e considerando a Lei de Lambert-Beer, assinale a alternativa correta.

- a) A Lei de Beer é muito bem-aceita para soluções concentradas.
- b) A absorvância é inversamente proporcional à concentração de uma espécie.
- c) A absorvância de luz por uma espécie é diretamente proporcional à sua concentração.
- d) A Lei de Beer independe do comprimento do caminho óptico.
- e) Não é possível analisar espécies não absorventes.

23. (Universidade Estadual do Piauí - Perito Criminal/Química da PC/PI - 2008) Uma solução contendo $4,48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de $KMnO_4$, apresenta uma absorvância de 0,510, no comprimento de onda de 520 nm, em uma célula de 1,0 cm. Calcule a absorvidade molar, em $\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$, da solução de $KMnO_4$ e assinale a alternativa que contém a resposta correta.

Dados: Massa Molar de $KMnO_4$: $158,0 \text{ g mol}^{-1}$



- a) $1,8 \times 10^4$
- b) $5,6 \times 10^{-5}$
- c) $2,3 \times 10^{-3}$
- d) $1,1 \times 10^2$
- e) $8,8 \times 10^{-3}$

24. (UFG – Analista Técnico Químico - CELG - 2014) Dois importantes cromóforos que apresentam bandas de absorção nos espectros visível e ultravioleta são as ligações C=O e C=C, cujas transições características são, respectivamente,

- a) $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$
- b) $\pi^* \rightarrow \pi$ e $\pi^* \rightarrow n$
- c) $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$
- d) $n \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$
- e) $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$

25. (CESPE - Perito Criminal Federal/Área 6 - PF - 2018) A fosforescência é um processo fotofísico lento, pois envolve uma transição radioativa entre estados de mesma multiplicidade.

26. (PUCPR - QUÍMICO - Instituto de Tecnologia do Paraná - 2014) Após a separação cromatográfica, os componentes da amostra precisam ser detectados para que possam ser identificados e quantificados. Em relação aos detectores de fluorescência, assinale a alternativa CORRETA.

- a) A espectroscopia de fluorescência pode ser usada como um método de detecção seletivo, sendo o detector de maior detectabilidade para compostos que fluorescem. Esses detectores apresentam baixa sensibilidade.
- b) Os detectores de fluorescência permitem uma ampla liberdade de escolha da fase móvel, visto que a intensidade de emissão independe do meio em que a amostra se encontra.
- c) Estes detectores são baseados no princípio de que alguns compostos químicos possuem a propriedade de absorver a luz e reemitir-la em um comprimento de onda maior, sendo este o fenômeno da fluorescência.
- d) Uma das limitações ao uso de detectores de fluorescência é a impossibilidade de desenvolver fluorescência em compostos não fluorescentes através de reações realizadas pré ou pós-colunas.



e) A presença de oxigênio no meio de análise é fundamental para a emissão do sinal de fluorescência.

27. (UFPel - Químico - CGIC - 2012) A fluorescência molecular envolve a energia liberada na transição eletrônica de um estado _____ para um estado _____; a fosforescência molecular envolve a energia liberada na transição de um estado _____ para um estado _____.

Os termos que completam, de forma correta, as afirmações anteriores são, respectivamente,

- a) excitado triplete; fundamental singleto; excitado singleto; fundamental singleto.
- b) excitado singleto; fundamental singleto; excitado triplete; fundamental singleto.
- c) fundamental singleto; excitado singleto; fundamental singleto; excitado triplete.
- d) excitado triplete; fundamental singleto; excitado singleto; fundamental triplete.
- e) fundamental triplete; excitado singleto; fundamental singleto; excitado triplete.

28. (CESPE - Perito Criminal Federal/Área 6 - PF - 2018) A absorção de energia por uma molécula ocorrerá somente se as distâncias internucleares nos seus estados fundamental e excitado forem iguais.

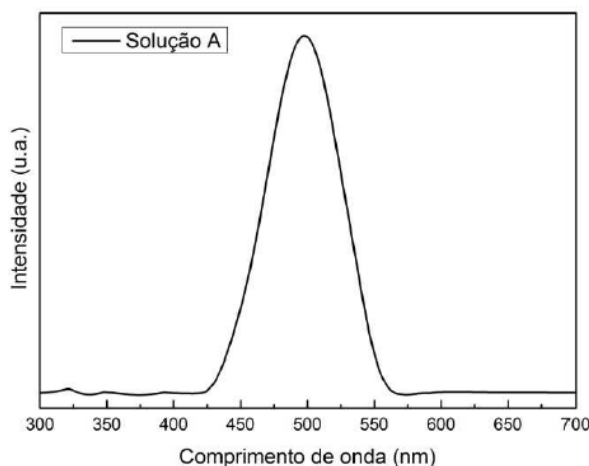
29. (CESPE - Papiloscopista - PF - 2018) Na fluorescência molecular, a radiação emitida por uma amostra exposta à radiação ultravioleta continua a ocorrer, mesmo após a remoção da fonte de radiação.

30. (CESPE - Assistente Técnico - Telebrás - 2015) Acerca dos conceitos de propagação de ondas eletromagnéticas, julgue o próximo item.

As ondas de rádio são um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda maior que a radiação infravermelha.

31. (UEM - Físico - UEM - 2017) A figura abaixo mostra um espectro de absorção da solução A condicionada em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 2 mm. Com relação ao espectro absorção da solução A apresentado, assinale a alternativa correta.





- a) O comprimento de onda mais adequado para uma medida de luminescência é com excitação em 650 nm.
- b) A partir do espectro, é possível obter os modos vibracionais das moléculas constituintes da solução.
- c) Dado que a cor verde corresponde à faixa ~500-565 nm, podemos dizer que a solução exibe coloração predominantemente verde.
- d) Nas mesmas condições de medida, de acordo com a Lei de Beer-Lambert, a banda de absorção centrada em 500 nm exibe maior intensidade para a solução A com menor concentração.
- e) Se a concentração da solução A não for alterada, porém condicionada em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 mm, o espectro apresentará menor intensidade.

32. (VUNESP - Assistente de Suporte Acadêmico I - UNESP - 2015) A análise colorimétrica, que utiliza como equipamento o colorímetro, permite determinar a concentração de substâncias, baseando-se na lei de

- a) Lambert-Beer.
- b) Gay-Lussac.
- c) Ação das massas.
- d) Lewis.
- e) Nernst.

33. (CEPS – Técnico adm/Químico - UFPA - 2016) A determinação de cromo em água pode ser feita colorimetricamente, complexando o cromo com difenilcarbazida. A absorvidade molar, a 540 nm, desse complexo é de $41.700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Uma amostra de água foi analisada por esse método em uma cela de caminho óptico de 5 cm e obteve-se uma absorbância de 0,4. Assim, a concentração aproximada, em ppm, de cromo na solução é de

Dado: Massa molar cromo (g mol^{-1}) = 52



- a) 0,1.
- b) 0,3.
- c) 0,5.
- d) 1,0.
- e) 1,2.

34. (PPUS – Químico - Prefeitura de Tapurah - 2016) Em relação à Espectrometria de absorção atômica, julgue as afirmações abaixo:

I. A Espectrofotometria de absorção atômica mede a radiação eletromagnética emitida quando as partículas de analito excitadas voltam a níveis energéticos mais baixos.

II. O nível energético da frequência dos raios X é capaz de interagir com os elétrons próximos dos núcleos atômicos.

III. Transmitância é a fração da radiação incidente que é transmitida por um meio.

IV. Para ajustar a transmitância em 100%, com o obturador do fotômetro fechado, em uma célula idêntica à célula da amostra, é colocado solvente.

Assinale o que for correto:

- a) Apenas as afirmações I e II são verdadeiras.
- b) Apenas as afirmações II e III são verdadeiras.
- c) Apenas as afirmações III e IV são verdadeiras.
- d) Todas as afirmações são verdadeiras.
- e) Nenhuma das afirmações é verdadeira.

35. (CESGRANRIO - Químico de Petróleo Júnior - Petrobras - 2011) Uma solução de uma dada amostra apresenta absorvidade de $200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ foi analisada por espectroscopia na região do UV/Vis em um comprimento de onda na qual se obedece à lei Lambert Beer na concentração empregada nesse experimento. Considere que o caminho óptico é de 1 mm, e a absorbância observada é 0,4. Empregando esse resultado na equação de Lambert-Beer, conclui-se que a concentração da amostra é, aproximadamente,

- a) 0,01 mol/L
- b) 0,02 mol/L
- c) 0,002 mol/L



d) 8,0 mol/L

e) 80 mol/L

36. (Universidade Estadual do Piauí - Perito Criminal da PC/PI - 2008) A absorção molecular na região do ultravioleta e do visível, depende da estrutura eletrônica da molécula. Com base na técnica apresentada, é INCORRETO afirmar que:

a) Quanto menor for o número de ligações insaturadas conjugadas que o composto contém, mais longo será o comprimento de onda na qual ele absorve a luz.

b) Cromóforo é um grupo insaturado covalente, responsável pela absorção eletrônica. São exemplos de cromóforos os grupos: C=C, C=O ou NO₂.

c) Os solventes escolhidos têm que ser transparentes na gama de comprimentos de onda do espectro.

d) Um dos usos mais conhecidos da espectroscopia UV-Visível, se relaciona com a determinação da concentração de uma amostra desconhecida.

e) O comprimento de onda usado para análise é normalmente $\lambda_{\text{máx}}$ da amostra.

37. (CESPE - Perito Criminal de CE - 2012) Na espectroscopia na região do ultravioleta, os sinais de absorção são gerados a partir de transições eletrônicas, sendo as transições mais comuns as que envolvem elétrons de orbitais moleculares $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

38. (FCC – Analista Trainee/Química – METRO-SP - 2008) A diferença entre os fenômenos de fluorescência e fosforescência está relacionada:

I. à diferença de tempo entre absorção e emissão de energia radiante.

II. à transição eletrônica que ocorre na absorção e na emissão da energia radiante.

III. ao tempo de reação com flúor e fósforo, respectivamente.

É correto o que consta APENAS em

A) I.

B) II.

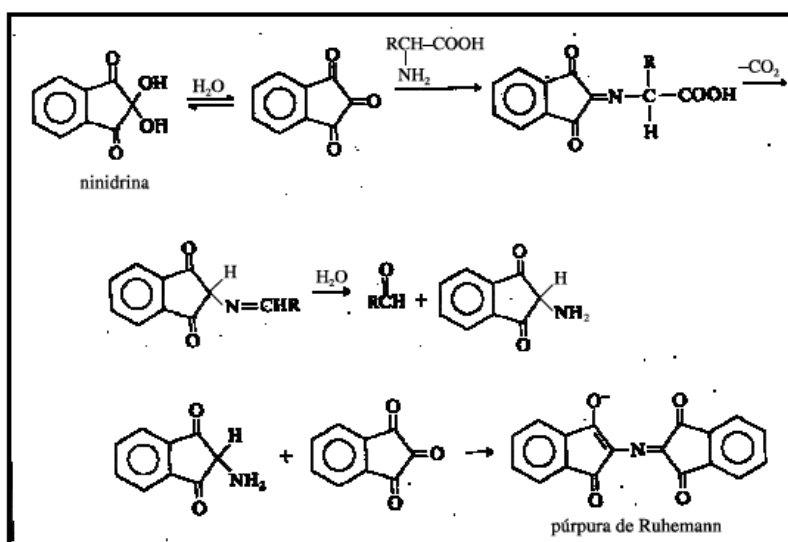
C) III.

D) I e II.

E) II e III.



39. (CESPE - Perito Criminal do PCES - 2006) Uma das maiores diferenças entre os conceitos fluorescência e fosforescência está relacionada ao tempo entre a absorção da energia e a emissão do fóton.
40. (CESPE - Perito Criminal da PCES - 2006) Os comprimentos de onda na região do espectro correspondente às ondas de rádio são menores que os comprimentos de onda da luz, na região do visível.
41. (CESPE - Perito Criminal da PCRR - 2003)



Sprays de ninidrina têm sido utilizados por peritos criminais para auxiliar na visualização de impressões digitais. A ninidrina reage com os aminoácidos da impressão digital e forma um produto azul-violeta, denominado púrpura de Ruhemann, que revela a impressão digital quando iluminado. A partir dessas informações, julgue o quesito abaixo:

O púrpura de Ruhemann pode ser analisado por espectroscopia de absorção UV-VIS com comprimento de onda de absorção na região do espectro visível.

42. (GPG Concursos - Perito Criminal/Química do IGP/SC - 2008) A espectroscopia eletrônica, talvez seja a mais antiga e ainda mais difundida técnica de investigação e análise espectroscópica. Sobre esta técnica é correto afirmar:

I. Pela relação de Lambert-Beer, a transmitância (T) é a relação entre a luz incidente (I_0) e a luz emergente (I), seguindo a seguinte fórmula: $(I/I_0) \cdot 100$. Podemos afirmar que se $T = 100\%$, nenhuma absorção de fótons foi realizada.

II. Curva analítica ou de calibração, é um gráfico da absorvância versus a transmitância da amostra. Esta curva é obtida através da medida do sinal de uma série de padrões de concentrações conhecidas.

III. Os átomos em uma molécula estão em constante oscilação em torno de suas posições médias. Comprimentos e ângulos de ligação estão em constante variação devido a esta vibração. Uma molécula absorve radiação infravermelha quando a vibração dos átomos produz um campo elétrico de mesma frequência que a luz infravermelha incidente.



IV. Os princípios da Lei de Lambert-Beer, verificam que a representação da absorvância de um sistema absorvente em função da concentração molar da espécie absorvente, deve ser uma linha reta e que vale para absorvâncias menores que 1,5.

Responda corretamente:

- a) Somente a afirmativa III é correta.
- b) Somente as afirmativas I, III e IV são corretas.
- c) Somente as afirmativas I, II e III são corretas.
- d) Somente as afirmativas I e III são corretas.

43. (Fundatec – Analista Técnico Químico - Unipampa - 2014) A lei de Beer expressa a essência da espectrofotometria quando aplicada à química analítica. Nesse sentido, analise as assertivas abaixo:

- I. Quanto maior o caminho óptico, maior a concentração da amostra.
- II. Quanto maior a absorbância, maior a concentração da espécie absorvente.
- III. A absorbância é adimensional.
- IV. A parte de uma molécula responsável pela absorção da luz é chamada cromóforo.

Quais estão corretas?

- A) Apenas II.
- B) Apenas IV.
- C) Apenas I e II.
- D) Apenas II, III e IV.
- E) I, II, III e IV.

44. (CESGRANRIO - Técnico Químico de Petróleo Júnior - Petrobras - 2012) A absorção de luz por uma molécula ocorre em regiões específicas que são denominados grupos:

- a) cromóforos
- b) isóbaros
- c) auxocrômicos
- d) anfóteros



e) isoméricos ópticos

45. (CESPE – Perito Criminal Federal/Química - PF - 2004) Na espectroscopia de absorção atômica, o metal a ser analisado deve-se encontrar na forma metálica na solução a ser analisada, pois somente no estado fundamental os átomos são capazes de absorver energia radiante em determinado comprimento de onda, o que é o fenômeno central da espectroscopia de absorção atômica.

46. (CESPE - Perito Criminal Especial da PCES - 2006) Na fluorescência por absorção de luz ultravioleta, ocorre emissão de fóton com comprimento de onda inferior a $1,0 \text{ \AA}$.

47. (CESPE - Perito Criminal da PCES - 2006) O comprimento de onda da radiação emitida na fluorescência é sempre menor que o comprimento de onda da radiação absorvida que promoveu a fluorescência.

Texto para as três questões a seguir:

Considere a seguinte situação hipotética. Uma enfermeira é suspeita de ter trocado deliberadamente o conteúdo de um frasco de remédio, retirando a droga nele contida e substituindo-a por solução salina. Um agente policial submeteu o frasco em questão, que continha no rótulo a informação "meperidina 20 mg/mL", a análise forense. O químico pipetou $100 \mu\text{L}$ da solução contida no frasco e a diluiu em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ até atingir o volume de $10,0 \text{ mL}$. Após agitar a solução, essa foi colocada em uma cubeta de 1 cm e um espectro de UV-VIS foi registrado. O químico observou que o espectro obtido era qualitativamente similar ao espectro de referência da meperidina e que a absorvância a 257 nm era igual a $0,075$.

Nessa situação, sabendo-se que a absorvidade molar da meperidina a 257 nm é igual a $0,85 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ em solução ácida e que a sua massa molar é igual a $247,3 \text{ g/mol}$, julgue os itens subsequentes:

48. (CESPE - Perito Criminal da PC/RR - 2003) Admitindo-se que a informação contida no rótulo do frasco esteja correta, após a diluição realizada pelo químico a concentração final de meperidina será igual a $2,0 \text{ mg/mL}$.

49. (CESPE - Perito Criminal da PC/RR - 2003) O espectro de UV-VIS indica que o frasco cujo conteúdo foi analisado contém, muito provavelmente, meperidina.

50. (CESPE - Perito Criminal da PC/RR - 2003) A absorvância medida pelo químico indica que a concentração de meperidina na solução analisada é realmente de 20 mg/mL , resultado que isentaria a enfermeira de culpa.

51. (CESPE - Perito Criminal do ES - 2006) No vácuo, a velocidade de propagação da luz com comprimento de onda no ultravioleta é igual à de uma onda de rádio.



GABARITO

GABARITO



1	E	27	B
2	D	28	Errado
3	C	29	Errado
4	B	30	Certo
5	B	31	E
6	D	32	A
7	D	33	A
8	A	34	B
9	A	35	B
10	D	36	A
11	D	37	Certo
12	A	38	D
13	E	39	Certo
14	B	40	Errado
15	C	41	Certo
16	E	42	D
17	A	43	D
18	C	44	A
19	E	45	Errado
20	Certo	46	Errado
21	Errado	47	Errado
22	C	48	Errado
23	A	49	Certo
24	C	50	Errado
25	Errado	51	Certo
26	C		



ESSA LEI TODO MUNDO CONHECE: PIRATARIA É CRIME.

Mas é sempre bom revisar o porquê e como você pode ser prejudicado com essa prática.



1 Professor investe seu tempo para elaborar os cursos e o site os coloca à venda.



2 Pirata divulga ilicitamente (grupos de rateio), utilizando-se do anonimato, nomes falsos ou laranjas (geralmente o pirata se anuncia como formador de "grupos solidários" de rateio que não visam lucro).



3 Pirata cria alunos fake praticando falsidade ideológica, comprando cursos do site em nome de pessoas aleatórias (usando nome, CPF, endereço e telefone de terceiros sem autorização).



4 Pirata compra, muitas vezes, clonando cartões de crédito (por vezes o sistema anti-fraude não consegue identificar o golpe a tempo).



5 Pirata fere os Termos de Uso, adultera as aulas e retira a identificação dos arquivos PDF (justamente porque a atividade é ilegal e ele não quer que seus fakes sejam identificados).



6 Pirata revende as aulas protegidas por direitos autorais, praticando concorrência desleal e em flagrante desrespeito à Lei de Direitos Autorais (Lei 9.610/98).



7 Concurseiro(a) desinformado participa de rateio, achando que nada disso está acontecendo e esperando se tornar servidor público para exigir o cumprimento das leis.



8 O professor que elaborou o curso não ganha nada, o site não recebe nada, e a pessoa que praticou todos os ilícitos anteriores (pirata) fica com o lucro.



Deixando de lado esse mar de sujeira, aproveitamos para agradecer a todos que adquirem os cursos honestamente e permitem que o site continue existindo.