

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
SELEÇÃO 2008.2 (MESTRADO)

LEIA COM ATENÇÃO

1. Ao escrever as respostas ou fazer rascunho, use caneta preta ou azul.
2. Identifique-se apenas nos campos assinalados com $\Rightarrow$, na parte inferior desta capa. Qualquer tipo de **identificação em outro lugar anulará sua prova.**
3. Esta prova contém 10 questões. Se estiver incompleta, comunique imediatamente à comissão de seleção.
4. Use tantas folhas de papel quantas considerar necessário à resposta completa de cada questão.
5. Escreva de modo legível. Dúvida gerada por grafia ou sinal poderá implicar em redução de pontos.

PARA USO DA COMISSÃO DE SELEÇÃO	CÓDIGO
---------------------------------	--------

QUESTÃO	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª	8ª	9ª	10ª
NOTA										

NOTA DA PROVA ESCRITA: ()

Questão Nº1

a) Apresente o contorno de densidade eletrônica para os orbitais moleculares formados na ligação H-H. Mostre, se houver, uma região ou ponto onde a densidade eletrônica é nula.

b) A energia de ligação no NO é 632 KJ/mol e para cada ligação N-O no NO₂ é 469 KJ/mol. Usando as estruturas de Lewis e a média das energias de ligação, explique a diferença nas energias de ligação entre as duas moléculas e o fato de que as energias das duas ligações no NO₂ são iguais.

Dados: A média das energias de ligação no N-O é 210 KJ/mol e no N=O é 630 KJ/mol.

Questão Nº2

a) Uma mistura de gases foi preparada a partir de 87,5 g de O₂ e 12,7 g de H₂. Após o término da reação de O₂ com o H₂, qual será a pressão total da mistura se sua temperatura for 165 °C e 11 L? Qual será a pressão parcial dos gases remanescentes na mistura?

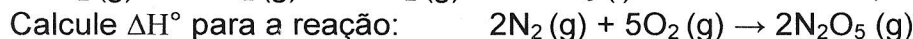
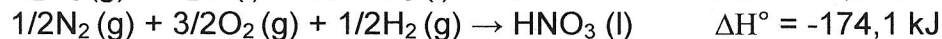
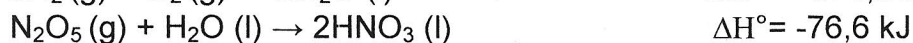
b) Dada a equação de van der Waals mostrada abaixo,

$$P + \frac{an^2}{V^2}(V - nb) = nRT$$

Explique a origem e a importância das constantes *a* e *b* desta equação.

Questão Nº3

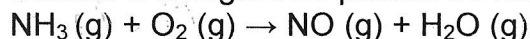
a) Dadas as seguintes equações termoquímicas,



b) Por que existem tantas reações exotérmicas espontâneas?

Questão Nº4

Calcule a energia livre padrão de reação para a reação não balanceada:



Dados: $\Delta G_f^\circ(\text{NO}, \text{g}) = +86,55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228,57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -16,45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Questão Nº5

Qual o pH de uma solução 0,01 M de NaHCO₃? Os valores de K₁ e K₂ para o H₂CO₃ são $4,3 \times 10^{-7}$ e $5,6 \times 10^{-11}$, respectivamente.

Questão Nº6

Calcule a solubilidade do AgCN em uma solução tampão de pH 3,00. O K_{ps} do AgCN é $6,0 \times 10^{-17}$ e o K_a do HCN é $4,93 \times 10^{-10}$.

Questão Nº7

Uma solução de H_3PO_4 0,10 molal em água congela a $-0,24^\circ\text{C}$ (K_c é $1,86^\circ\text{Kg mol}^{-1}$). Determine o grau de dissociação da solução de H_3PO_4 0,10 molal.

Questão Nº8

Quanto gramas de acetato de sódio sólido são adicionados a 100,0 mL de ácido acético 0,20M para preparar um tampão com $\text{pH} = 5,00$? (Assuma que o volume da solução não varia com a adição do acetato de sódio).

Questão Nº9

- a) Escreva as fórmulas estruturais do éter dietílico e 1-butanol.
- b) Enquanto a solubilidade de ambos os compostos em água é de aproximadamente 8g por 100mL, o ponto de ebulição do 1-butanol é 117°C , mas o do éter dietílico é 35°C . Justifique essas observações.

Questão Nº10

Os feromônios são comumente chamados de compostos da atração sexual, embora eles tenham funções de sinalização mais complexas. A estrutura de um feromônio da rainha das abelhas é *trans*- $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$.

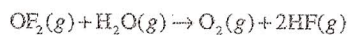
- a) Escreva a fórmula estrutural do feromônio.
- b) Identifique e nomeie os grupos funcionais da molécula.

Exame de Seleção para Mestrado (2009/1)

Candidato(a):

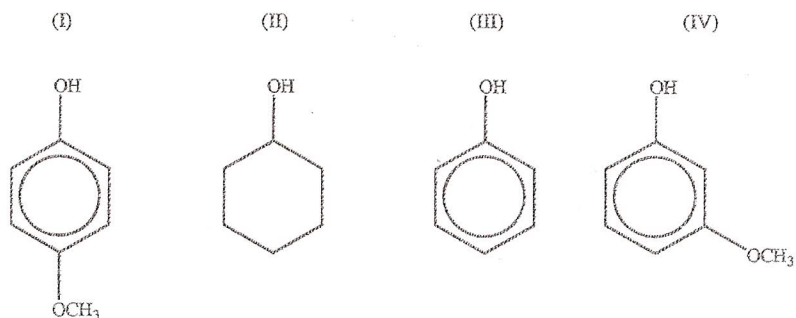
1. Sabendo-se que a velocidade média da molécula de O_2 é de 1.700 Km.h^{-1} a 0°C , qual seria a velocidade média esperada para a molécula de CO_2 na mesma temperatura? Dados (massas molares, em g/mol): 32,0 (O_2); 44,0 (CO_2).
2. Explique, utilizando a teoria dos orbitais moleculares, a observação de que o comprimento de ligação na molécula de N_2^+ é 2 pm maior que na molécula de N_2 , enquanto o comprimento de ligação na molécula de NO^+ é 9 pm menor que na molécula de NO . $N = 7$
3. A preparação de uma solução nem sempre é algo muito simples de ser executado. O pH é um parâmetro importante, e muitas vezes fundamental, para que se consiga dissolver um soluto num solvente tal qual a água. Considere que se deseje preparar uma solução a partir da mistura 16,25 g de cloreto férrico em quantidade de água suficiente para que se obtenha um litro de solução. Expresse as reações envolvidas no processo de hidrólise decorrente da reação do íon férrico com a água, determine a constante de hidrólise e determine o pH máximo no qual é possível preparar esta solução, de maneira que não ocorra hidrólise provocada pelo íon Fe^{+++} . Dados (massas molares, em g/mol): 35,5 (Cl); 56,0 (Fe); 16,0 (O); 1,0 (H). Para o $Fe(OH)_3$, $K_{ps} = 2 \cdot 10^{-39}$.

4. Soluções aquosas são meios úteis para diversos tipos de reações químicas. Poderíamos citar como exemplos interessantes diversas reações que ocorrem comumente nos oceanos, nos lagos e mesmo nos fluidos biológicos. Um dos aspectos importantes que pode ser observado do ponto de vista macroscópico é a alteração da pressão de vapor do solvente em uma solução em virtude da dissolução de um determinado soluto. Uma das implicações disso é a aplicação de medidas de pressão de vapor de soluções no cálculo da massa molecular de solutos. Explique como é feita essa correlação.
5. A 25 °C e a uma pressão constante de 101 kPa, a reação de 0,500 mol de OF_2 com vapor d'água, de acordo com a equação



libera 162 kJ. Calcule ΔH e ΔE , em kJ por mol de OF_2 .

6. Coloque os seguintes compostos em ordem crescente de acidez, explicando a razão:



Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Programa de Pós-Graduação em Química

Concurso para Entrada no Curso de Mestrado do PPGQ-UFRN 2010/2

Instruções

1. Não identifique sua prova. Coloque seu nome apenas na folha de rosto.
2. Utilize caneta azul ou preta para fazer a prova. Responda utilizando apenas o espaço indicado.
3. Escreva de modo legível. Dúvida gerada por grafia ou sinal poderá implicar em redução de pontos.
4. A prova terá duração de 4 (quatro) horas (incluindo o preenchimento da entrevista escrita).
5. Não será permitido o uso de celulares, calculadoras programáveis e agendas eletrônicas.

- 1) Considerando que o íon permanganato (MnO_4^-) reage estequiometricamente com o íon oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) em meio ácido e os produtos da reação são o gás carbônico, o íon Mn^{2+} e a água, responda o que se pede:
- a) Escreva a reação balanceada para a reação entre o íon permanganato e o íon oxalato em meio ácido.
 - b) Calcule a massa de oxalato de potássio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) necessária para reagir totalmente com 25,0 mL de uma solução de permanganato de potássio (KMnO_4) $0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em meio ácido.
 - c) Calcule o volume de uma solução de oxalato de sódio $0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ necessário para reagir totalmente com 25,0 mL de uma solução de permanganato de potássio $0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em meio ácido.

2) Deve-se ter certo cuidado ao se preparar soluções de sais que apresentem ânions ou cátions que sejam capazes de provocar hidrólise, os quais apresentam como característica um pH diferente da neutralidade e, além disso, algumas vezes a produção de espécies insolúveis. Pode-se citar como exemplo uma solução de cloreto de férrico (FeCl_3) para a qual o controle de pH é necessário para estabilizar os íons em solução. Considerando-se que a constante do produto de solubilidade para o hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) é $4,8 \times 10^{-48}$, responda o que se pede:

- a) Numa solução de cloreto férrico, que íon é capaz de provocar hidrólise?
- b) Escreva a reação de hidrólise que pode ocorrer numa solução de cloreto de férrico.
- c) Escreva a expressão da constante de equilíbrio para a reação de hidrólise que pode ocorrer numa solução de cloreto férrico.
- d) Calcule o valor da constante de hidrólise para a reação que pode ocorrer numa solução de cloreto férrico.
- e) Determine o pH necessário para manter estável uma solução de cloreto férrico a $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 3) Uma amostra de 2,00 mols de He se expande isotermicamente, a 22 °C, de 22,8 até 31,7 L, (a) reversivelmente, (b) contra uma pressão constante igual à pressão final do gás e (c) livremente (contra pressão externa nula). Em cada processo, calcule q , w , ΔU e ΔH . Só serão analisadas respostas acompanhadas de justificativas. ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $R = 0,0820574587 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

- 4) Calcule a pressão final de uma amostra de dióxido de carbono, com 2,4 g, que se expande reversível e adiabaticamente de uma temperatura inicial de 278 K e volume de 1,0 L até o volume final de 2,0 L. Qual o trabalho realizado pelo gás?

Desenvolva o problema a partir da primeira lei da termodinâmica.

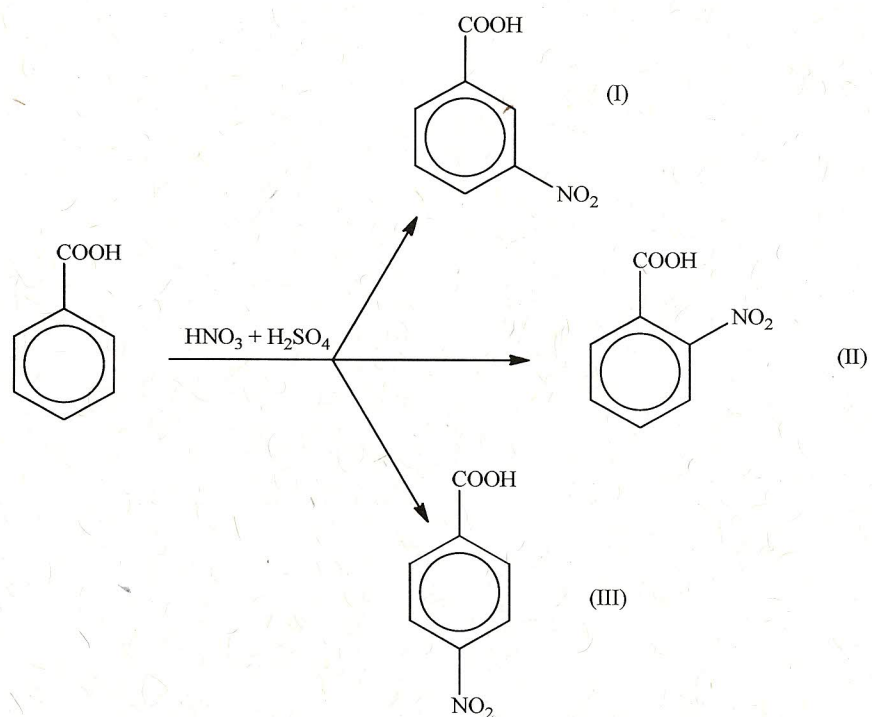
Dados: $C_{V,m}(\text{CO}_2) = 28,80 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou

$R = 0,0820574587 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5) Utilizando a teoria do orbital molecular:

- a) Explique a natureza paramagnética da molécula de oxigênio;
- b) Discorra sobre a possibilidade da existência da molécula He_2 .

6) Considere a seguinte reação de substituição eletrofílica:



Indique qual dos três produtos (I, II ou III) será predominante, utilizando formas de ressonância. Só serão analisadas respostas acompanhadas de justificativas.

0
81

2	4,0	10	20,2	18	39,9	36	83,8	54	131,3	86	[222]
hélio	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	radônio	cripônio	xenônio			

Lutécio Lu 71 175,0

laurêncio
103
[262]

Tabela periódica da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), versão de 3 de outubro de 2005, com as massas atômicas aqui apresentadas com um algarismo após a vírgula. Para elementos que não têm isótopos estáveis ou de longa duração, está indicado entre colchetes o número de massa do isótopo com maior tempo médio de existência. Os dados são provenientes de www.iupac.org/reports/periodic_table (acessado em 5/4/2006), onde atualizações são periodicamente disponibilizadas. A produção artificial de elementos acima do 111 já foi relatada por pesquisadores, mas aguarda o reconhecimento da IUPAC antes de figurar em sua tabela periódica.

Programa de Pós-Graduação em Química - 2011-1

Concurso para Entrada no Curso de Mestrado do PPGQ-UFRN

Instruções

1. Não identifique sua prova. Coloque seu nome apenas na folha de rosto.
2. Utilize caneta azul ou preta para fazer a prova.
3. A prova terá duração de 4 (quatro) horas (incluindo o preenchimento da entrevista escrita).
4. Não será permitido o uso de celulares, calculadoras programáveis e agendas eletrônicas

TABELA PERIÓDICA

1A																										18 O
1 H 1,0		2 2A												13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He 4							
3 Li 6,9		4 Be 9												5 B 10,8	6 C 12	7 N 14	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20,2							
11 Na 23		12 Mg 24,3		3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 7B		9 7B	10 7B	11 1B	12 2B	13 Al 27	14 Si 28,1	15 P 31	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9						
19 K 39,1		20 Ca 40,1	21 Sc 45	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79	35 Br 79,9	36 Kr 83,8								
37 Rb 85,5		38 Sr 87,6	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc 97	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3								
55 Cs 132,9		56 Ba 137,3	57 La 138,9	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,1	78 Pt 195,1	79 Au 197	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222								
87 Fr 223		88 Ra 226	89 Ac 227																							

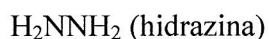
Lantanídeos (Ln)

Actinídeos (Ac)

58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 145	62 Sm 150,4	63 Eu 152	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173	71 Lu 175
90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 242	95 Am 247	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260

QUESTÕES

- 01 – Uma mistura de NaCl e NaBr pesando 3,5084 g foi dissolvida e tratada com quantidade suficiente de AgNO₃ para precipitar todo cloreto e brometo como AgCl e AgBr. O precipitado resultante foi tratado com KCN para solubilizar a prata, e a solução resultante foi eletrolizada. Após a etapa final ter sido completada, a massa de prata metálica depositada foi de 5,5028 g. Determine a porcentagem de NaCl e NaBr na mistura original.
- 02 – Foram necessários exatamente 3,00 mL de HCl 6,00 mol L⁻¹ para converter 1,200 g de uma mistura de NaHCO₃ e Na₂CO₃ em NaCl, CO₂ e H₂O. Calcule o volume de CO₂ liberado a 25°C e 760 torr.
- 03 – O fosgênio, substância usada em gás venenoso de combate na primeira Guerra Mundial, é assim chamada porque foi primeiro preparada pela ação da luz do sol em uma mistura de gases monóxido de carbono e cloro. O fosgênio tem a seguinte composição elementar: 12,14% de C, 16,17 de O e 71,69% de Cl em massa. Sua massa molar é 98,9g/mol.
- a) Determine a fórmula molecular desse composto, e proponha três estruturas de Lewis para a molécula que satisfaça a regra do octeto de cada átomo. (Os átomos de Cl e de O ligam-se a C)
- b) Usando as cargas formais, determine qual das estruturas de Lewis proposta é a mais importante. Justifique sua resposta.
- 04 – a) O que é entropia? É possível determinar o valor *absoluto* da entropia de uma substância? Como?
- b) Uma bolsa térmica fria contém um pacote de nitrato de amônio sólido envolvido em uma bolsa de água. Quando o pacote de NH₄NO₃ é rompido, o sólido se dissolve na água e ocorre um resfriamento da mistura, porque este processo de dissolução é endotérmico. Com base na termodinâmica e no que ocorre com as moléculas e os íons, explique por que este processo ocorre espontaneamente.
- 05 – a) Defina o conceito de base de acordo com Brønsted.
- b) Explique por que a hidrazina é uma base de Brønsted, mas a uréia não mostra propriedades básicas.



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

QUESTÕES

1) Uma característica comum entre nucleófilos e base de Lewis é que eles possuem a densidade eletrônica concentrada em uma determinada região da molécula. Contudo, a nucleofilicidade (n_x) é uma propriedade cinética, medida a partir da reação entre iodeto de metila e o nucleófilo (Nuc_x), e a basicidade é uma propriedade termodinâmica, cuja constante de basicidade está relacionada com a variação de energia livre de Gibbs da reação de dissociação da base ($B:$) em água. Portanto, explique a diferença de nucleofilicidade e semelhança de basicidade entre dois alcóxidos (íon *tert*-butóxido e íon etóxido), sabendo-se que o íon *tert*-butóxido ($t\text{-BuO}^-$) é uma ótima base, mas um nucleófilo ruim, enquanto o íon etóxido (EtO^-) é uma base boa e um bom nucleófilo.

Dados:

- (a) O nucleófilo pode ser uma molécula neutra ($Nu:$) ou uma espécie aniônica (Nu^-), assim como a base pode ser neutra ($B:$) ou carregada negativamente (B^-);
- (b) Os íons etóxido e *tert*-butóxido são alcóxidos (bases conjugadas dos alcoóis) obtidos a partir da reação de redução dos seus correspondentes alcoóis com sódio metálico;
- (c) A molécula de água é o nucleófilo referencial adotado para se medir a nucleofilicidade de qualquer outro nucleófilo. A escala mais conhecida para se medir a nucleofilicidade e sua reação padrão são mostradas abaixo:



$$\log \left(\frac{\kappa_{CH_3I, Nuc_x}}{\kappa_{CH_3I, H_2O}} \right) = n_x$$

Em que $\kappa_{CH_3I, Nu}$ e κ_{CH_3I, H_2O} são as correspondentes constantes de velocidade.

- (d) A relação entre a termodinâmica e constante de basicidade e os pK_a 's dos alcoóis dos correspondentes alcóxidos são dados abaixo:

$$\Delta G = -2,3RT \log K_b$$

$$pK_a(C_2H_5OH) = 15,9; pK_a[C(CH_3)_3OH] = 18,0$$

2) Sabendo-se que:

(a) a variação infinitesimal de entropia é igual ou maior que a razão da variação infinitesimal do calor em relação à temperatura T, dada pela fórmula:

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

(b) quando a energia é transferida como calor, à pressão constante e sem outro trabalho que não seja o trabalho de expansão, temos:

$$dq_p = dH$$

Usando expressões simples de desigualdade, baseadas nas equações acima, e que levam à equação de energia livre de Gibbs infinitesimal (dG), explique porque o aumento da entropia e/ou a diminuição da entalpia favorecem a reação química espontânea.

Dica: Ao final, trate cada termo (entropia ou entalpia) isoladamente, fazendo o outro termo igual a zero.

3) Considerando que a densidade de uma solução de etanol em água apresenta densidade de $0,997 \text{ g cm}^{-3}$ e que a fração molar do álcool é 0,050, determine a molalidade e a molaridade dessa solução.

4) Determine o que se pede e expresse as reações envolvidas, considerando uma solução de ácido acético (CH_3COOH) com concentração igual a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$:

- O pH da solução.
- O pH se a 20,0 mL da solução do enunciado forem adicionados 10,0 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.
- O pH se a 20,0 mL da solução do enunciado forem adicionados 20,0 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Dados: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \times 10^{-5}$.

5) Utilizando a Teoria de ligação de Valencia, explique por que o íon Fe(II) forma um complexo diamagnético, quando tem como ligante o íon cianeto.

RESPOSTA DA QUESTÃO 1

RESPOSTA DA QUESTÃO 2

RESPOSTA DA QUESTÃO 3

RESPOSTA DA QUESTÃO 4

RESPOSTA DA QUESTÃO 5

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Concurso para Entrada no Curso de Mestrado do PPGQ-UFRN 2012.2

Instruções

1. Não identifique sua prova. Coloque seu nome apenas na folha de rosto.
2. Utilize caneta azul ou preta para fazer a prova. Responda utilizando apenas o espaço indicado.
3. Escreva de modo legível. Dúvida gerada por grafia ou sinal poderá implicar em redução de pontos.
4. A prova terá duração de 4 (quatro) horas (incluindo o preenchimento da entrevista escrita).
5. Não será permitido o uso de celulares, calculadoras programáveis e agendas eletrônicas.

1 H 1,0	2 He 4																	18 O 16
3 Li 6,9	4 Be 9																	16 S 32,1
11 Na 23	12 Mg 24,3	13 Al 27	14 Si 28,1	15 P 31	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9											36 Kr 83,8
19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 45	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79	35 Br 79,9	36 Kr 83,8	
37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc 97	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3	
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 145	62 Sm 150,4	63 Eu 152	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173	71 Lu 175		
87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227																

58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 145	62 Sm 150,4	63 Eu 152	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173	71 Lu 175
90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 242	95 Am 247	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260

Nome do(a) candidato(a): _____

QUESTÕES

- 1) **(1,5 pontos)** O boro é um não metal, sua química é inteiramente a dos compostos covalentes. Embora tenha a configuração eletrônica final, $2s^2 2p^1$, a energia total liberada na formação de três ligações num composto BX_3 é sempre suficiente para permitir a promoção e hibridação que leva a formação dos orbitais híbridos. Todos os compostos monômeros de boro do tipo BX_3 têm moléculas com ângulos X-B-X de 120° . No caso dos Hidretos de boro, BH_3 , ocorre a dimerização, formando o B_2H_6 .

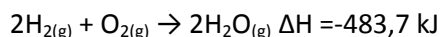
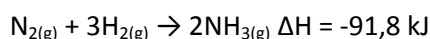
- (a) Sugira a estrutura geométrica mais provável para o composto formado.
(b) Indique os tipos de ligações químicas envolvidas, justificando a existência da molécula.

- 2) **(1,5 pontos)** O Berílio tem número atômico igual a 4, e pode formar o íon Be^{2+} , que em solução aquosa, forma um íon complexo $[Be(H_2O)_4]^{2+}$.

- (a) Esboce a estrutura deste íon, mostrando o arranjo das quatro moléculas de água em volta do íon berílio.
(b) Quais os orbitais híbridos envolvidos utilizado no berílio?
(c) Determine o somatório dos ângulos de ligação da estrutura formada.

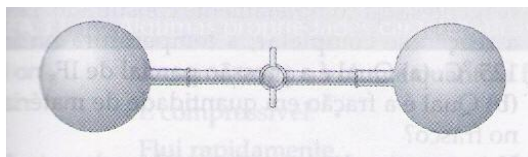
- 3) **(1,5 pontos)** A amônia, na presença de catalisador de platina, queima no oxigênio e dá óxido dinitrico, NO: $4NH_{3(g)} + 5 O_{2(g)} \rightarrow 4 NO_{(g)} + 6 H_2O_{(g)}$

- (a) Qual o calor desta reação a pressão constante? Use as seguintes equações termodinâmicas:



- (b) A reação da queima da amônia é uma reação espontânea ou não na ausência de catalisador?

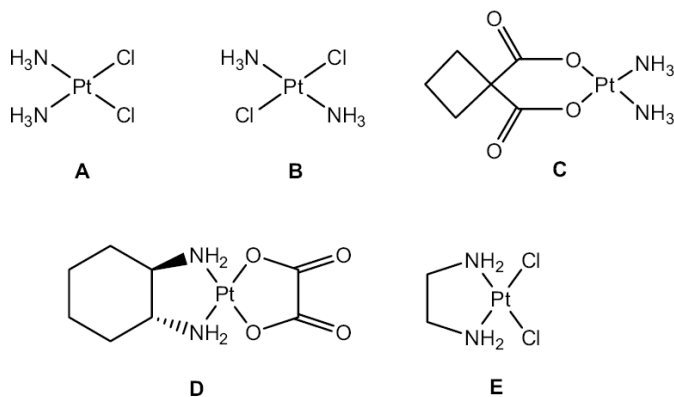
- 4) **(1,5 ponto)** Amônia, $NH_{3(g)}$, e cloreto de hidrogênio, $HCl_{(g)}$, reagem para formar cloreto de amônio sólido $NH_4Cl_{(s)}$: $NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \rightarrow NH_4Cl_{(s)}$



Dois frascos de 2,0L a 25°C são conectados por uma torneira, como mostra a ilustração. Um frasco contém 5,00g de $NH_{3(g)}$ e outro contém 5,00 g de $HCl_{(g)}$. Quando a torneira é aberta, os gases reagem até que um seja completamente consumido.

- (a) Qual gás permanecerá no sistema depois que a reação se completar?
(b) Qual será a pressão final no sistema depois que a reação se completar?
(Despreze o volume do cloreto de amônio formado.)

- 5) **(1,0 pontos)** Após a descoberta da atividade antitumoral da cisplatina, um grande número de complexos da platina vem sendo sintetizados e avaliados quanto à sua atividade antineoplásica. Foram desencadeadas mundialmente várias pesquisas e mais de 3.000 compostos análogos foram sintetizados. A seguir temos alguns exemplos de complexos de platina e alguns destes já foram aprovados para a comercialização. Algum dentre estes compostos pode apresentar atividade óptica? Se houver indique qual e justifique.



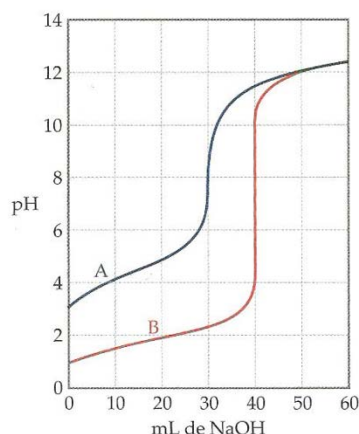
- 6) **(1,5 pontos)** No almoxarifado de uma indústria química os rótulos de quatro reagentes orgânicos (1, 2, 3 e 4) foram extraviados, e um químico foi indicado para solucionar o problema. Sabendo-se que as amostras seriam os compostos: hexano, ácido etanoico, dimetil-amina e etanol, como o químico deveria proceder para identificar cada amostra baseando-se apenas nas propriedades físico-químicas dos compostos?
- 7) **(1,5 pontos)** O etileno glicol (HOCH₂CH₂OH), a principal substância presente em anticoagulantes, tem ponto de ebulição normal de 199°C. Em contrapartida, o álcool etílico (CH₃CH₂OH), o álcool propílico (CH₃CH₂CH₂OH) e o álcool isopropílico ((CH₃)₂CHOH) entram em ebulição a 78°C, 97,2 °C e 82,5°C respectivamente, a pressão atmosférica. Enquanto o éter etil-metílico (CH₃CH₂OCH₃) tem ponto de ebulição normal de 11°C.
- (a) Quais os fatores mais importantes responsáveis pela diferença no ponto de ebulição dos compostos descritos? Explique.
- (b) Ordene os compostos em ordem crescente de acordo com a solubilidade em água.

Nome do(a) candidato(a): _____

QUESTÕES

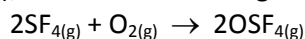
QUESTÃO 1. (1,5 pontos) A titulação ácido-base é sem dúvida um dos exemplos mais clássicos de análise química quantitativa. Além de permitir analisar detalhadamente aspectos importantes do equilíbrio ácido-base, a titulação ácido-base é vital para a compreensão de processos bioquímicos e de reações em meio aquoso que geralmente dependem de modo significativo do pH do meio. Considerando os conceitos envolvidos nas titulações ácido-base, responda aos itens a seguir.

a) Explique, sucintamente, a diferença existente entre a titulação representada pela curva A e aquela representada pela curva B, na figura abaixo. Qual é o pH aproximado no ponto de equivalência (ponto estequiométrico) de cada curva?



b) Calcule o pH, no ponto de equivalência, na titulação de 50,0 mL de 0,100 mol L⁻¹ de ácido acético, com 0,100 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio. Dado: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$.

QUESTÃO 2. (2 pontos) O tetrafluoreto de enxofre (SF₄) reage vagarosamente com oxigênio (O₂) para formar monóxido de tetrafluoreto de enxofre (OSF₄), de acordo com a seguinte reação:



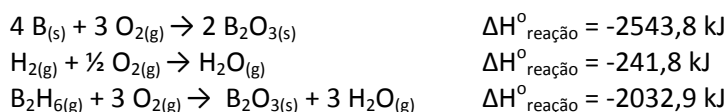
a) Escreva uma estrutura de Lewis para OSF₄, na qual as cargas formais de todos os átomos seja zero.

b) Use as entalpias médias de ligação fornecidas na tabela abaixo para calcular a entalpia de reação. A reação é endotérmica ou exotérmica?

Entalpias Médias de Ligação	
Ligação	Entalpia (kJ/mol)
S=O	523
O=O	495
S-F	327
O-F	190
F-F	155
O-O	146

c) Determine o arranjo de OSF₄ e escreva uma possível geometria molecular para a molécula baseada nesse arranjo.

QUESTÃO 3. (2,0 pontos) A entalpia padrão de formação molar do diborano, $B_2H_{6(g)}$, não pode ser diretamente determinada por que o composto não pode ser preparado por meio da reação entre o boro e o hidrogênio. Porém ela pode ser calculada a partir de outras variações de entalpia. As seguintes entalpias podem ser determinadas:



- (a) Mostre que essas equações podem ser somadas para dar a equação para formação de $B_2H_{6(g)}$ a partir de $B_{(s)}$ e $H_{2(g)}$ em seus estados padrão. Atribua variações de entalpia de cada reação.
- (b) Calcule ΔH°_f para $B_2H_{6(g)}$.
- (c) Desenhe um diagrama de níveis de energia que mostre como as várias entalpias deste problema estão relacionadas.
- (d) A formação de $B_2H_{6(g)}$ a partir dos elementos é espontânea?

QUESTÃO 4. (1,5 pontos) Grandes quantidades de gás nitrogênio são usadas na fabricação de amônia, principalmente para uso em fertilizantes. Suponha que 120,00 kg de $N_{2(g)}$ está estocado em um cilindro metálico de 1.100,0 L a 280°C .

- (a) Calcule a pressão do gás supondo o comportamento de gás ideal.
- (b) Calcule a pressão do gás com a equação de van der Waals.
- (c) Sob as condições desse problema, qual a correção que domina, aquela para o volume finito das moléculas de gás ou aquela para as interações atrativas?

Dados:

$$PV=nRT$$

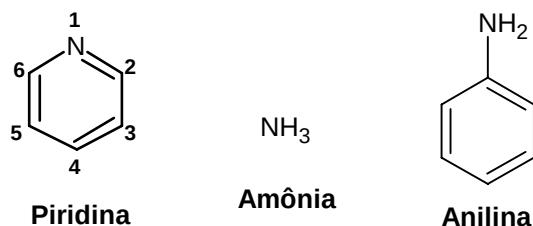
$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

$$R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Para } N_2: a = 1,39 \text{ L}^2\text{atm/mol}^2 \text{ e } b = 0,0391 \text{ L/mol}$$

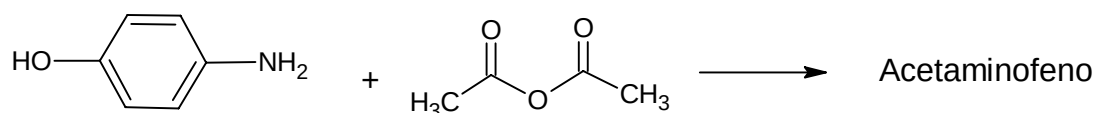
$$\text{Para } H_2: a = 0,244 \text{ L}^2\text{atm/mol}^2 \text{ e } b = 0,0266 \text{ L/mol}$$

QUESTÃO 5. (1,5 pontos) A piridina é uma substância orgânica, com algumas características semelhantes ao benzeno. Sua mais importante propriedade, aproveitada pelos organismos vivos que usam compostos de piridina, é a possibilidade de mediar reações de oxi-redução, formando ligações com hidrogênio (NADH), atuando assim como "transportadora de eletrons". Sobre esta substância e outros compostos nitrogenados, responda:



- a) A piridina pode ser substituída por eletrófilo ou nucleófilo, via reação de substituição aromática eletrofílica e nucleofílica, respectivamente. No entanto a piridina sofre, preferencialmente, substituição nucleofílica em C-2 e C-4 e substituição eletrofílica em C-3. Justifique esta afirmativa através das estruturas de ressonância da piridina.
- b) Compare quanto a basicidade a piridina, a amônia e a anilina, colocando os compostos em ordem **crescente** de força básica. Explique a ordem indicada.
- c) Qual dos três compostos, piridina, amônia ou anilina, têm o maior e o menor ponto de ebulição? Justifique.
- d) Qual destes compostos reage mais rápido com ácido acético (etanoico)? Mostre a equação desta reação química.

QUESTÃO 6. (1,5 pontos). O **acetaminofeno** é um fármaco com propriedades analgésicas, mas sem propriedades antiinflamatórias clinicamente significativas é sintetizado pelo tratamento do 4-amino-fenol com um equivalente de anidrido acético. Sobre a síntese do **acetaminofeno** responda:



- a) Qual a estrutura do acetaminofeno?
- b) Porque o produto é menos solúvel em água que o reagente?
- c) Considerando uma reação com 80% de rendimento, qual a massa de 4-amino-fenol necessária para obter 30,2 g do produto de acetilado?

RESPOSTA DA QUESTÃO 1

RESPOSTA DA QUESTÃO 2

RESPOSTA DA QUESTÃO 3

RESPOSTA DA QUESTÃO 4

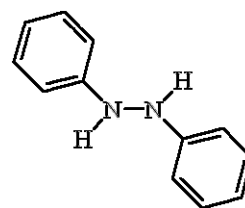
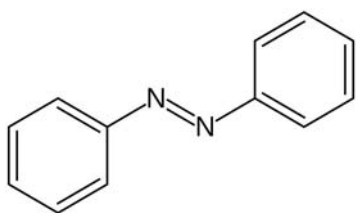
RESPOSTA DA QUESTÃO 5

RESPOSTA DA QUESTÃO 6

Nome do(a) candidato(a): _____

QUESTÕES

QUESTÃO 1. (2,0 pontos) Os *azo-compostos* referem-se a compostos químicos orgânicos que carregam o grupo funcional $R-N=N-R'$, em que R e R' podem ser tanto uma arila quanto uma alquila. Muitos dos derivados mais estáveis contêm duas ou mais arilas devido ao deslocamento de elétrons. É por causa desse deslocamento que muitos azo-compostos possuem sua coloração típica, sendo, então, usados como tinturas e corantes. Os corantes azo são usados em muitas aplicações, como para tingir tecidos. Muitos desses corantes são derivados do *azobenzeno* ($C_{12}H_{10}N_2$), como, por exemplo, o *hidrazobenzeno* ($C_{12}H_{12}N_2$). As estruturas de Lewis dessas duas substâncias estão representadas a seguir:



- Qual é a hibridização no átomo de nitrogênio em cada uma das substâncias? Quantos orbitais atômicos não hibridizados existem nos átomos de nitrogênio e de carbono em cada uma das substâncias?
- Determine os ângulos N-N-C em cada uma das substâncias.
- O azobenzeno é conhecido por ter maior deslocalização de seus elétrons π do que o hidrazobenzeno. Comente essa afirmação, considerando as respostas dos itens anteriores.
- O azobenzeno apresenta uma coloração vermelho-alaranjada intensa, enquanto o hidrazobenzeno é quase incolor. Fale sobre essas características com base nos conceitos sobre HOMO (Orbital Molecular Ocupado Mais Alto) e LUMO (Orbital Molecular Não Ocupado e Mais Baixo).

QUESTÃO 2. (1,5 pontos)

- Escreva a equação iônica líquida para a reação que ocorre quando uma solução de ácido clorídrico (HCl) é misturada com uma solução de formato de sódio ($NaCHO_2$).
- Calcule a constante de equilíbrio para essa reação, sabendo que $K_a(HCHO_2) = 1,8 \times 10^{-4}$.
- Calcule as concentrações no equilíbrio de Na^+ , Cl^- , H^+ , CHO_2^- e $HCHO_2$, quando 50,0 mL de 0,15 mol L^{-1} de HCl são misturados com 50,0 mL de 0,15 mol L^{-1} de $NaCHO_2$.

QUESTÃO 3. (1,5 pontos)

Compostos como CCl_2F_2 são conhecidos como cloro fluorocarbonos, ou CFCs. Esses compostos já foram muito utilizados como refrigerantes, mas agora estão sendo substituídos por compostos que se acredita serem menos prejudiciais ao meio ambiente. O calor de vaporização de CCl_2F_2 é de 289J/g. Quanto de massa dessa substância deve ser evaporada para se congelar 100g de água inicialmente a 18°C? (O calor de fusão da água é 334J/g; o calor específico da água é 4,18J/gK).

QUESTÃO 4. (1,5 pontos)

- Descreva as leis de Boyle, Charles e Avogadro. Usando estas leis mostre como se chega a equação do gás ideal. ($PV = nRT$, onde $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- Suponha que um cilindro de motor de automóvel tenha um volume de 524 cm^3 . Se o cilindro está cheio de ar a 74°C e 0,980 atm, qual a quantidade de matéria (número de mols) de O_2 presente? (A fração em molar de O_2 no ar seco é 0,2095).
- Quantas gramas de C_8H_{18} poderiam ser queimadas por essa quantidade de O_2 supondo a combustão completa com formação de CO_2 e H_2O ?

QUESTÃO 5. (1,5 pontos)

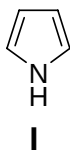
O estudo das reações ácido-base é de extrema importância para a química. De fato, tais espécies estão presentes no cotidiano, seja em laboratórios de química, na indústria, nos alimentos, na vida doméstica ou mesmo fazendo parte de sistemas biológicos. Sobre ácidos e bases, faço o que é requerido nos itens que se seguem:

I) Considere a reação entre ácido acético e hidreto de sódio, em hexano como solvente.

- Após a reação completa, o produto principal está todo na forma de um precipitado. Justifique, apresentando, inclusive, a equação completa da reação.
- Realizando uma análise de RMN de ^{17}O , em D_2O , do produto principal da reação, é observado apenas um sinal no respectivo espectro. Justifique.

II) Diversos são os fatores que influenciam na acidez/basicidade das substâncias.

- O pK_a do HF em água e dimetilsulfóxido é, respectivamente 3,2 e 15. Justifique.
- Qual dos ácidos de Lewis apresentados é mais ácido: H_2NCH_2^+ ou CH_3CH_2^+ ? Justifique, apresentando as estruturas químicas que julgar necessárias.
- O pirrol (I) é uma base muito fraca. Justifique.

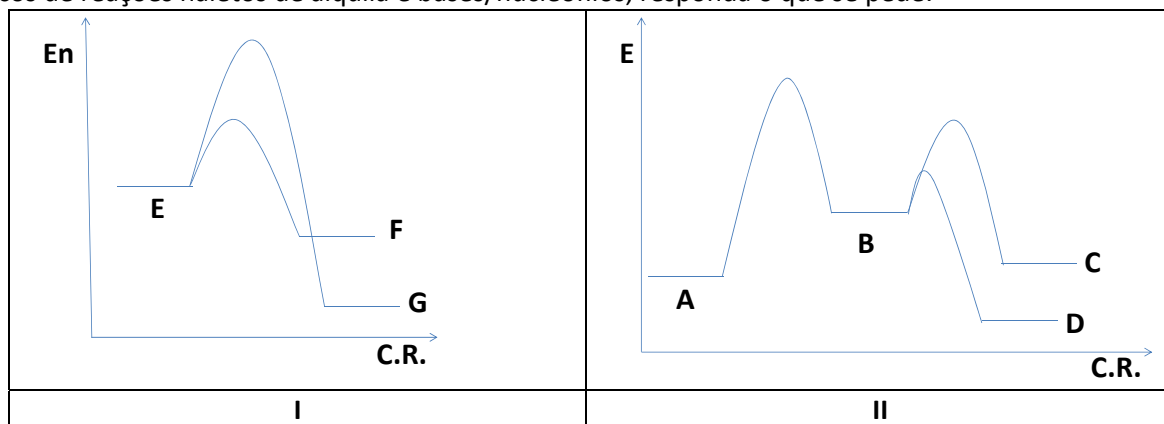


- Calcule o pH resultante de uma solução contendo CH_3COOH e CH_3COONa nas concentrações 0,075 mol.L^{-1} e 0,20 mol.L^{-1} , respectivamente. Dado: $K_a (\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \times 10^{-5}$.

QUESTÃO 6. (2,0 pontos).

Substituição nucleofílica em carbono saturado (S_N1 e S_N2) e eliminação ($E1$ e $E2$) são reações típicas de haletos orgânicos, e que competem entre si.

I) Considerando que os diagramas I e II, hipotéticos, de energia (En) em função da coordenada de reação (C.R.), são típicos de reações haletos de alquila e bases/nucleófilos, responda o que se pede:



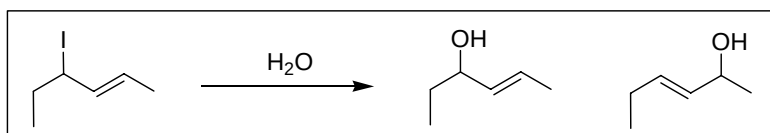
a) Quais as reações competindo nos diagramas I e II? Justifique de forma adequada, indicando número de etapas e estados de transição, além da formação ou não de intermediários reacionais.

b) Identifique, para os dois casos (I e II), os produtos (F, G, C, D) cinéticos e termodinâmicos. Justifique suas atribuições.

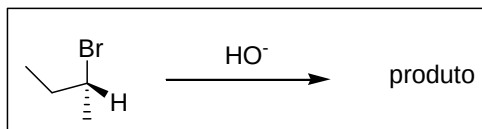
c) Algum dos produtos de reações apresentados nos diagramas I e II é formado através de um processo global endotérmico? Justifique.

II) Resolva os itens que se seguem:

a) A reação apresentada abaixo ocorre via S_N1 , em condições de solvólise, e leva a formação de dois produtos distintos. Apresente os dois mecanismos.



b) Apresente a estrutura do produto S_N2 da reação abaixo, levando em conta aspectos estereoquímicos e indicando, inclusive, a configuração absoluta do centro estereogênico do composto formado.



c) Os aldeídos, de modo geral, sofrem preferencialmente reações de adição nucleofílica ao invés de substituição nucleofílica e, ainda, tendem a levar a formação de uma mistura racêmica nestas reações. Justifique.