

Expectativa de resposta:

Físico-Química

Questão 1

1a. A partir das energias de Gibbs molares padrões de formação para os reagentes e produtos, calcula-se $\Delta_R \bar{G}^0$ e em seguida calcula-se a constante de equilíbrio a 25 °C.

Para essa reação, pode-se escrever a energia livre padrão de reação como:

$$\Delta_R \bar{G}^0 = 2\Delta_f \bar{G}^0 [NO(g)] - \Delta_f \bar{G}^0 [N_2(g)] - \Delta_f \bar{G}^0 [O_2(g)] =$$

$$\Delta_R \bar{G}^0 = 2(86,7 \text{ KJ} / \text{mol}) - 0 \text{ KJ} / \text{mol} - 0 \text{ KJ} / \text{mol} =$$

$$\Delta_R \bar{G}^0 = 173,4 \text{ KJ} / \text{mol}$$

Partindo da relação abaixo é possível calcular a constante de equilíbrio;

$$\Delta_R \bar{G}^0 = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_R \bar{G}^0}{RT}$$

$$\ln K = -\frac{173,4 \times 10^3 \text{ J} / \text{mol}}{(8,314 \text{ J} / \text{K} \cdot \text{mol})(298,2 \text{ K})}$$

$$\ln K = -69,940$$

$$K = 4,221 \times 10^{-31}$$

1b. A constante de equilíbrio a 1500 K pode ser calculada usando a equação de Van't Hoff, tendo em vista que é necessário calcular primeiramente a entalpia padrão de reação ($\Delta_R H^0$).

Para essa reação, pode-se escrever a energia livre padrão de reação como:

$$\Delta_R H^0 = 2\Delta_f H^0 [NO(g)] - \Delta_f H^0 [N_2(g)] - \Delta_f H^0 [O_2(g)] =$$

$$\Delta_R H^0 = 2(90,4 \text{ KJ} / \text{mol}) - 0 \text{ KJ} / \text{mol} - 0 \text{ KJ} / \text{mol} =$$

$$\Delta_R H^0 = 180,8 \text{ KJ} / \text{mol}$$

Aplicando a equação de Van't Hoff e assumindo $\Delta_R H^0$ é independente da temperatura :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_R H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{4,221 \times 10^{-31}} = \frac{180,8 \times 10^3 \text{ J} / \text{mol}}{8,314 \text{ J} / \text{K} \cdot \text{mol}} \left(\frac{1}{298,2 \text{ K}} - \frac{1}{1773,2 \text{ K}} \right)$$

$$K_2 = 9,34 \times 10^{-5}$$

Questão 2

- (i) O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) se relacionado com a concentração inicial do reagente ($[A]_0$) de forma diferente dependendo da ordem de reação. As principais equações do tempo de meia-vida são apresentadas a seguir:

$$\begin{array}{lll} \text{Ordem} \rightarrow \text{zero} & \text{Ordem} \rightarrow \text{um} & \text{Ordem} \rightarrow \text{dois} \\ t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} & t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} & t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \end{array}$$

Baseado nas equações de tempo de meia-vida, percebe-se que a reação é de **segunda ordem**, visto que o $t_{1/2}$ tem uma relação inversa com a concentração inicial do reagente.

- (ii) A constante de velocidade pode ser calculada usando a $[HI]_0 = 1,20$ ou $0,6$ mol/L e o correspondente valor de tempo de meia vida.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{(1,2 \text{ mol/L})(2,0 \text{ min})} = 0,42 \text{ L/mol} \cdot \text{min}$$

Questão 3

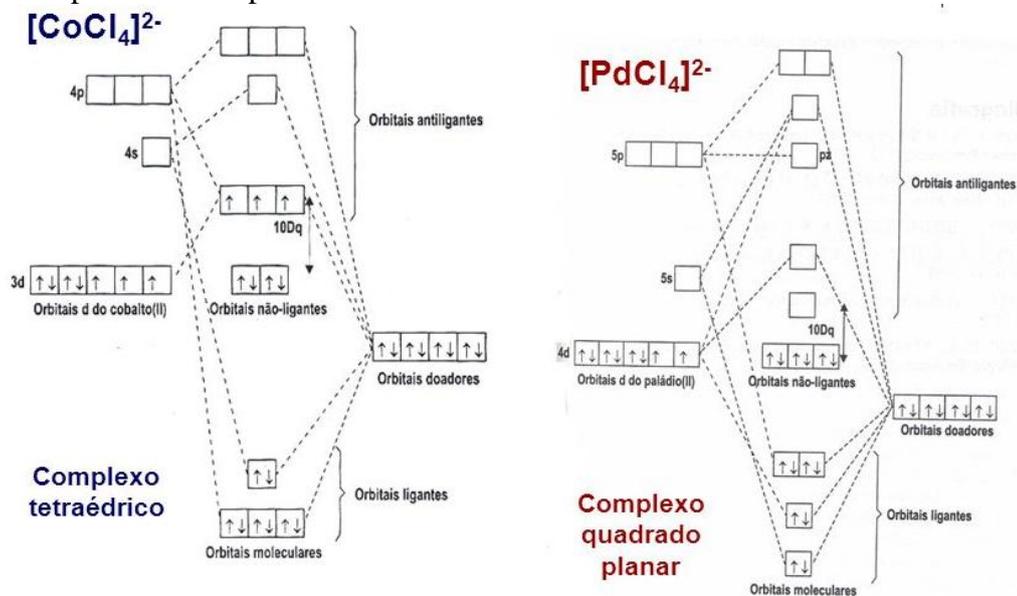
1a. A termodinâmica é bastante usada para avaliar a espontaneidade das reações químicas através da energia de Gibbs. Por outro lado, a termodinâmica é apenas uma análise inicial (uma tendência), visto que tem reações, como a reação acima, que apesar de ser bastante espontânea e termodinamicamente favorável ($\Delta_R G^0$ bastante negativo) tem energia de ativação muito alta, sendo cineticamente desfavorável. Portanto, é muito improvável que os reagentes (H_2 e O_2) tenham energia suficiente para gerar vapor d'água.

1b. Esta mistura permanecerá indefinidamente estável se nenhum catalisador for usado. Para reagir será necessário o uso de um catalisador, o qual irá diminuir a energia de ativação e facilitar a reação, tornando a transformação cineticamente favorável.

Química Inorgânica

Questão 1

Espera-se que o candidato consiga identificar as diferentes de energia que existem entre os orbitais atômicos que envolvem as duas geometrias indicadas para os complexos.

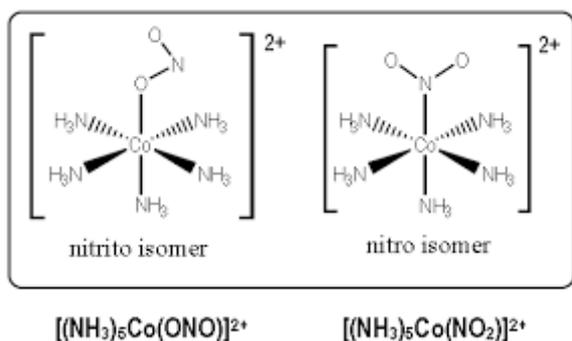


Questão 2

Espera-se avaliar o candidato quanto ao conhecimento dos tipos de isomeria de complexos inorgânico e estrutura.

a) A isomerização nitrito – nitro é um tipo clássico de isomeria de ligação que ocorre em complexos de Co^{3+} . Podem ser obtidos tanto por síntese ou por interconversão de acordo com a influência de alguns fatores como temperatura e radiação. Nos complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ o íon NO_2^- coordena-se de duas formas diferentes ao centro metálico, sendo no primeiro caso pelo átomo de nitrogênio.

b)



Questão 3

Espera-se avaliar o candidato quanto ao conhecimento sobre ligações químicas. Como exemplo de resposta concisa:

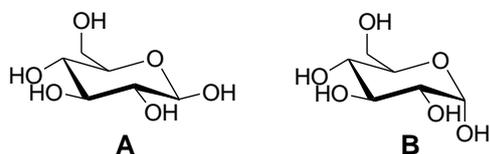
a)O CN^- é um ligante mais forte que H_2O e portanto ocasiona um maior desdobramento do campo.

b)Como o CN^- é um ligante com elevado desdobramento do campo, o complexo é de campo forte e portanto os elétrons do manganês são acomodados em t_{2g} enquanto que o composto com py é de campo fraco, portanto os elétrons serão divididos entre t_{2g} e e_g .

Química Orgânica

Questão 1

a)



b)

Carbono 2 $\rightarrow R$

(ordem de prioridade: OH > CHO > CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH₂OH > H)

Carbono 3 $\rightarrow S$

(ordem de prioridade: OH > CH(OH)CHO > CH(OH)CH(OH)CH₂OH > H)

Carbono 4 $\rightarrow R$

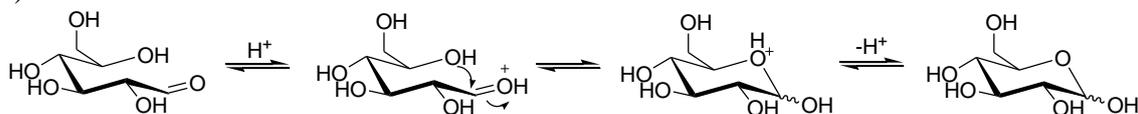
(ordem de prioridade: OH > CH(OH)CH(OH)CHO > CH(OH)CH₂OH > H)

Carbono 5 $\rightarrow R$

(ordem de prioridade: OH > CH(OH)CH(OH)CH(OH)CHO > CH₂OH > H)

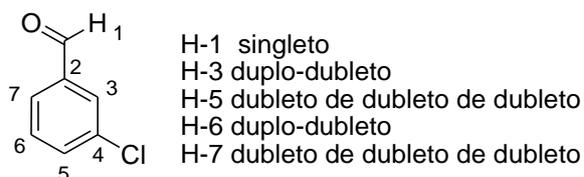
Após definir as ordens de prioridade dos substituintes de cada centro estereogênico, visualizar o carbono assimétrico de forma que o substituinte de ordem 4 (menor prioridade) esteja para trás. Em seguida, traçar a sequência 1-2-3 de prioridade. Sentido horário culminará em configuração absoluta *R*, e sentido anti-horário em *S*.

c)



Questão 2

a)

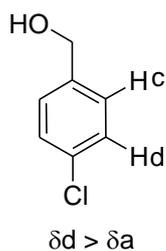
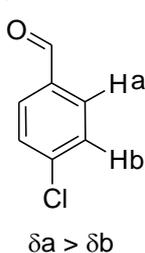


b) O pico do íon molecular iria apresentar um padrão bem definido em função da razão isotópica Cl^{35}/Cl^{37} de aproximadamente 3/1.

c) isômero *para*: 5 sinais;
isômero *meta*: 7 sinais;
isômero *orto*: 7 sinais.

d)

i)



No substrato, o efeito retirador de elétrons do grupo carbonila é mais intenso, deixando o Ha mais desblindado (maiores valores de deslocamento químico). No produto, o efeito da eletronegatividade do cloro faz com que o Hd seja mais desblindado.

ii)

Seria esperado que o sinal realvido ao hidrogênio do grupo álcool desaparecesse por conta da troca isotópica. Ainda, seria observado um novo sinal no espectro, referente à espécie HOD formada também no processo de troca isotópica.

iii)

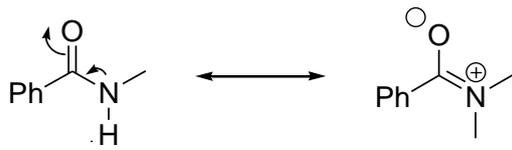
No substrato, seria verificada uma banda de estiramento da ligação C=O em aproximadamente 1700 cm^{-1} e uma banda referente à ligação C-H (do grupo aldeído) em aproximadamente 2800 cm^{-1} .

No produto, as bandas referentes às ligações C=O e C-H de aldeído não constariam no espectro. Ao invés, seriam verificadas uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação O-H de álcool.

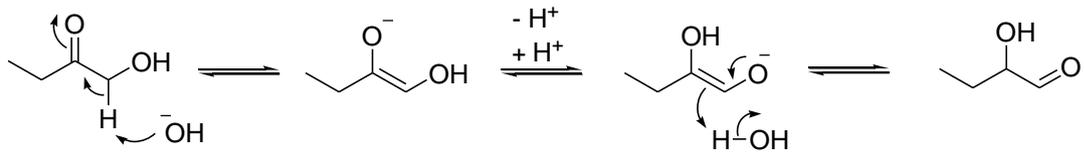
Questão 3

a) Os aldeídos, em geral, sofrem adição nucleofílica (e não substituição nucleofílica), pois o ânion hidreto não é um grupo de saída em potencial. Por outro lado, os ésteres possuem um grupo de saída em potencial (um álcool ou seu alcóxido correspondente), preferindo reações de substituição nucleofílica (ao invés de apenas adição nucleofílica), dando origem, assim, a outro composto carbonilado.

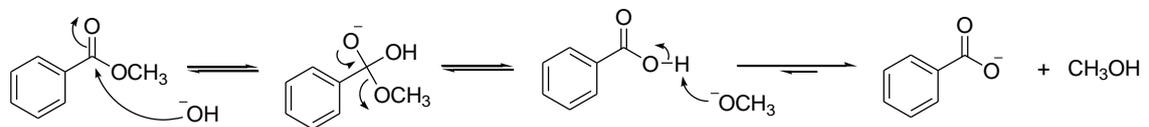
b) A carbonila do éster é mais eletrofílica que a da amida, em função, especialmente, da maior contribuição da espécie Zwitteriônica da amida.



c)



d)



Química Analítica

Questão 1

Absorbância em 515 nm (λ_1)

$$A_1 = (\epsilon_{A1}bC_A) + (\epsilon_{B1}bC_B) \Rightarrow \text{EQUAÇÃO 1}$$

$$C_A = A_1 - (\epsilon_{B1}bC_B)/(\epsilon_{A1}b) \Rightarrow \text{EQUAÇÃO 2}$$

Absorbância em 425 nm (λ_2)

$$A_2 = (\epsilon_{A2}bC_A) + (\epsilon_{B2}bC_B) \Rightarrow \text{EQUAÇÃO 4}$$

$$A_2 = (\epsilon_{A2}b) \cdot A_1 - (\epsilon_{B1}bC_B)/(\epsilon_{A1}b) + (\epsilon_{B2}bC_B) \Rightarrow \text{EQUAÇÃO 5}$$

SUBSTITUIR OS VALORES NA EQUAÇÃO 5 E ENCONTRA-SE
INICIALMENTE O C_B

$$C_B = 3,69 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

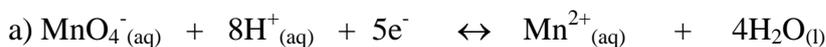
COM O VALOR DE C_B , ENCONTRA-SE C_A PELA DIMINUIÇÃO DA
CONCENTRAÇÃO TOTAL DE VERMELHO DE METILA (CT) DO VALOR DE C_B

$$C_A = CT - C_B$$

$$C_A = 5,00 \times 10^{-5} - 3,69 \times 10^{-5}$$

$$C_A = 1,31 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Questão 2



PARA pH = 1

$$\text{pH} = 1 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = [\text{H}^+] = 10^{-1} = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{0,060}{n} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}].1}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 - \frac{0,060}{5} \log \frac{[10^{-4}].1}{[10^{-1}][10^{-1}]^8}$$

b) Para pH=1 $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,45 \text{ V}$

PARA pH = 3

$$\text{pH} = 3 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} = 0,001 \text{ mol/L}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{0,060}{n} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}].1}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 - \frac{0,060}{5} \log \frac{[10^{-4}].1}{[10^{-1}][10^{-3}]^8}$$

c) Para pH =3 $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,26 \text{ V}$

Questão 3



$$Q = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$Q = (1,3 \times 10^{-4})^2 (6,3 \times 10^{-5})$$

$$Q = 1,1 \times 10^{-12}$$

b) O valor de Q é menor que a constante de equilíbrio e, por isso, parte do sólido se dissolverá para formar mais íons em solução.