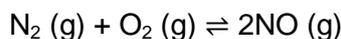


FÍSICO-QUÍMICA

Questão 1

Os automóveis movidos à gasolina, mesmo que utilizem um relação ar/combustível adequada, produzem substâncias poluentes, tais como hidrocarbonetos (HC), CO e NO. O óxido nítrico do escapamento dos carros é um dos principais poluentes do ar.

(a) Calcule a constante de equilíbrio para a reação de formação do NO



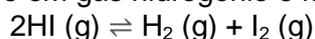
a 25°C usando os dados informados abaixo. Suponha que $\Delta_f H^\circ$ e $\Delta_f S^\circ$ são independentes da temperatura.

(b) Calcule a constante de equilíbrio a 1500°C, que é a temperatura típica dentro dos cilindros do motor de um carro depois de ter estado em movimento por algum tempo.

Dados: $\Delta_f G^\circ (\text{NO} (\text{g}))=86,7 \text{ KJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ (\text{NO} (\text{g}))=90,4 \text{ KJ/mol}$; $R=8,314 \text{ J/K.mol}$.

Questão 2

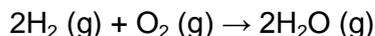
O gás iodeto de hidrogênio se decompõe em gás hidrogênio e iodo segundo a equação



Quando a concentração de HI muda de 1,20 mol/L para 0,6 mol/L, a meia-vida aumenta de 2,0 min para 4,0 min a 700 °C. Determine a ordem de reação e a constante de velocidade. Justifique.

Questão 3

A variação da energia de Gibbs padrão da seguinte reação abaixo



é -457,4 kJ a 298K. Por outro lado, a temperatura ambiente essa reação não ocorre e a mistura gasosa de hidrogênio e oxigênio permanece estável.

(a) Explique tal fenômeno com base na físico-química da reação.

(b) Esta mistura permanecerá indefinidamente estável (sem reagir)? Justifique.

QUÍMICA INORGÂNICA**Questão 1**

Para os seguintes íons complexos: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ e $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, considerando que o primeiro é um tetraédrico e o segundo assume uma geometria quadrado planar, responda:

- Desenhe os diagramas de energia dos orbitais moleculares para os complexos identificados acima.
- Discuta as diferenças entre ambos.

Questão 2

Sobre o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$, responda:

- Qual tipo de isomeria pode estar associado a este complexo?
- Desenhe as estruturas de Lewis dos isômeros.

Questão 3

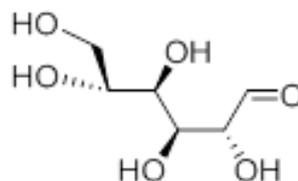
Explique os seguintes resultados:

- Os valores de Δ_o para os complexos $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ são respectivamente 250 e 410 KJ mol^{-1} .
- $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ exibe menos elétrons desemparelhados do que $[\text{Mn}(\text{py})_6]^{2+}$ mesmo apresentando o mesmo centro metálico e mesmo estado de oxidação.

QUÍMICA ORGÂNICA

Questão 1

A *D*-glicose é um dos carboidratos de maior relevância para os seres vivos, especialmente por ser a principal fonte de energia para os mesmos.



D-Glicose

- a) Apresente as configurações absolutas de todos os centros estereogênicos da *D*-glicose (cadeia aberta), ilustrando adequadamente suas atribuições.
- b) Quando em solução aquosa, a *D*-glicose se transforma em dois diastereoisômeros hemiacetálicos cíclicos de seis membros **A** e **B**, que são interconvertidos através de um processo chamado de mutarrotação. Sabendo que o composto **A** possui todos os substituintes na posição equatorial e que o composto **B** possui apenas um dos substituintes em posição axial, desenhe as estruturas dos compostos **A** e **B**, do ponto de vista correto da análise conformacional.
- c) Apresente o mecanismo de conversão do composto *D*-glicose (cadeia aberta) em **A** ou **B** por meio de um processo catalisado por ácido.

Questão 2

Considere os isômeros *orto*, *meta* e *para* do clorobenzaldeído ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}$).

- a) Descreva os sinais que seriam visualizados no espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) do isômero *meta*, considerando uma frequência de 400 MHz. Considere acoplamentos do tipo J^3 e J^4 para os hidrogênios aromáticos, e apenas J^3 para o(s) outro(s) hidrogênio(s).
- b) Ao analisar o pico do íon molecular em um espectro de massas de cada um destes compostos, a presença do cloro é facilmente detectada. Justifique essa afirmação.
- c) Para cada isômero, quantos sinais você esperaria observar em um espectro de RMN de ^{13}C ?
- d) Quando o isômero *para* de $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ é tratado com uma solução metanólica de NaBH_4 , o mesmo é reduzido:
- Faça uma comparação dos deslocamentos químicos relativos dos hidrogênios aromáticos nos espectros de RMN de ^1H do substrato e do produto da reação, e justifique suas atribuições.
 - O que você esperaria ver de diferente nos espectros do produto da reação de redução caso uma gota de D_2O fosse adicionada ao tubo no qual foi realizada a análise?
 - Qual a diferença marcante nos espectros de infravermelho do substrato e do produto da reação em questão?

Questão 3

O grupo carbonila é, provavelmente, o mais importante da química orgânica, especialmente por estar presente em diversas moléculas de acentuada importância biológica. Adicionalmente, o grupo carbonila é bastante interessante do ponto de vista de reatividade devido sua alta versatilidade. Responda as questões abaixo acerca da reatividade do grupo carbonila:

- a) Em geral, aldeídos tendem a sofrer reações de adição nucleofílica na carbonila enquanto ésteres tendem a sofrer substituição nucleofílica na carbonila. A afirmação é verdadeira? Justifique.
- b) Comparando os compostos PhCO_2CH_3 e $\text{PhCONH}(\text{CH}_3)_2$: qual possui a carbonila mais eletrofílica? Justifique.
- c) A cetona $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OH}$ pode ser convertida no aldeído $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ quando em meio aquoso básico. Apresente o mecanismo completo desta reação, o qual tem na acidez do hidrogênio α papel primordial.
- d) Apresente o mecanismo da reação de hidrólise básica de PhCO_2CH_3 .

QUIMICA ANALITICA

Questão 1

Sabe-se que as duas formas ácido-base do vermelho de metila presentes na faixa de pH na qual ele muda de cor têm as seguintes absorvidades molares em 515 e 425 nm.

$\lambda_1 = 515 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 425 \text{ nm}$
FORMA DE ÁCIDO	
$\epsilon_{A1} = 2,49 \times 10^4 \text{ L/mol.cm}$	$\epsilon_{A2} = 2,04 \times 10^3 \text{ L/mol.cm}$
FORMA DE BASE	
$\epsilon_{B1} = 1,49 \times 10^3 \text{ L/mol.cm}$	$\epsilon_{B2} = 1,06 \times 10^4 \text{ L/mol.cm}$

Uma solução de concentração total de vermelho de metila de $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ é colocada em uma amostra, e a absorvância da mistura é medida em uma cubeta com o caminho ótico de 1,0 cm. Obtêm-se uma absorvância de 0,379 a 515 nm e outra de 0,419 a 425 nm. Sabe-se, com base em medições anteriores, que não existem outras substâncias químicas na amostra que absorvam nesses comprimentos de onda. Quais são as concentrações das formas ácida (C_A) e básica (C_B) do vermelho de metila na amostra?

Questão 2

O permanganato de potássio (KMnO_4) é um titulante usado com frequência em titulações redox. O manganês no permanganato de potássio está em seu estado de oxidação mais elevado (+7) e possui um grande valor positivo de E° (+ 1,51 V) *versus* EPH. Tais propriedades fazem do permanganato de potássio um bom agente oxidante, bastante utilizado em análise química, bem como em síntese orgânica e em processos industriais.

- a) Determinar a reação balanceada.
- b) Calcule o potencial real de uma solução de permanganato de potássio, onde $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-1} \text{ mol/L}$ e $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$, para:
 - a. pH = 1
 - b. pH = 3

Considerar $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $E^\circ = \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ Volts}$.

Questão 3

O cromato de prata (Ag_2CrO_4) é um sal monocíclico vermelho-amarronzado e pode ser formado pela reação química entre o nitrato de prata (AgNO_3) e cromato de potássio (K_2CrO_4) ou cromato de sódio (Na_2CrO_4). Esta reação é importante na neurociência, por ser usada no Método de Golgi de coloração de neurônios para microscopia: o cromato de prata produzido precipita dentro dos neurônios e faz sua morfologia visível. Quando o cromato de prata, maciça, $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ é colocado em água, alguns desses sólidos se dissolvem para formar íons Ag^+ e CrO_4^{2-} , apresentando uma constante de equilíbrio de $2,4 \times 10^{-12}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Se o cromato de prata maciça for colocado em uma solução que contém $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ de Ag^+ e $6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ de CrO_4^{2-} , qual será o quociente de reação desse processo? Com base nesse valor, que direção essa reação irá tomar ao se aproximar do equilíbrio?

RESPOSTAS – FISICO QUIMICA

RESPOSTAS – FISICO QUIMICA

RESPOSTAS – QUIMICA INORGANICA

RESPOSTAS – QUIMICA INORGANICA

RESPOSTAS – QUÍMICA ORGÂNICA

RESPOSTAS – QUÍMICA ORGÂNICA

RESPOSTAS – QUÍMICA ANALÍTICA

RESPOSTAS – QUÍMICA ANALÍTICA
