

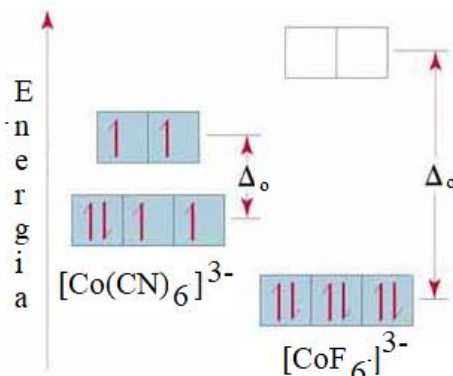


PROVA DA SELEÇÃO DO CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA

2º SEMESTRE DE 2019

02/07/2019

- 1) Os gases CO_2 e SO_2 são reconhecidamente ácidos por neutralizarem bases e por, em meio aquoso, produzirem os respectivos ácidos carbônico (H_2CO_3) e sulfuroso (H_2SO_3), ambos com importantes implicações ambientais. Para estes óxidos e ácidos correspondentes, indique a hibridização e geometria em torno do átomo central. (1H ; 6C ; 8O ; 16S)
- 2) Os complexos $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{CoF}_6]^{3-}$ são diamagnético e paramagnético, respectivamente. Analise os itens a seguir justificando aqueles que julgar verdadeiros e reescrevendo da forma correta os que julgar falso. (7N ; 9F ; 27Co)
 - a) Apesar de em ambos os complexos o íon Co^{3+} apresentar configuração d^6 , para o $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ o centro metálico apresenta hibridização do tipo d^2sp^3 , enquanto que para o $[\text{CoF}_6]^{3-}$ a hibridização é sp^3d^2 .
 - b) O diagrama abaixo expressa o desdobramento do campo octaédrico para ambos os complexos ($[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{CoF}_6]^{3-}$), os quais podem ser convenientemente designados de spin alto e spin baixo.



- c) O íon F^- , por ser uma base σ e π , ao contrário do íon CN^- , base σ e ácido π , provoca uma menor variação do Δ_o , favorecendo a configuração $t_{2g}^6 e_g^0$ para o centro metálico.
 - d) O CO é um ligante do tipo ácido π . Portanto, a exemplo do íon CN^- , o complexo $[\text{Co}(\text{CO})_6]^{3+}$ é diamagnético.
- 3) Empregando a Teoria dos Orbitais Moleculares, indique e justifique em qual das situações a seguir a ligação O — O deve apresentar maior energia. Classifique as espécies também quanto ao caráter magnético, se diamagnéticas ou paramagnéticas.

O_2 ; O_2^- (peróxido) ; O_2^{2-} (superóxido)
- 4) Para a realização de um experimento no laboratório, o professor solicitou a preparação de 250 mL de uma solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico. Para isso, entregou ao aluno um **frasco do reagente** contendo as seguintes informações no rótulo: Fórmula HCl ; Massa Molar 36,46 g



mol^{-1} ; Densidade 1.180 kg m^{-3} ; Porcentagem em massa 37%; Conteúdo 1.000 mL. A partir destes dados:

- Calcule a molaridade da solução de HCl **no frasco do reagente**;
 - Calcule a molalidade da solução de HCl **no frasco do reagente**;
 - Quais procedimentos experimentais foram realizados pelo aluno na preparação de 250 mL da solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl ?
- 5) O etileno ou eteno é o único hormônio vegetal na forma de um gás, produzido a partir do aminoácido metionina, e atua principalmente no amadurecimento de frutos. Industrialmente, o etileno é preparado pela reação de desidrogenação do etano e muito utilizado para acelerar artificialmente o amadurecimento (“climatização”) das frutas em geral. Considere esta reação e os seguintes dados a 25°C :

	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	- 84,70	0	52,30
$S_f^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	229,5	219,5	130,57

- Explique/justifique se a 25°C :
 - a reação é favorável do ponto de vista entálpico;
 - a reação é favorável do ponto de vista entrópico;
 - a reação é espontânea.
- Faça uma estimativa do valor da constante de equilíbrio, K_{eq} , para a reação na temperatura de 25°C .
- Compare o valor de K_{eq} estimado no item c) com o valor calculado se a temperatura da reação fosse aumentada para 750°C .
- A utilização de catalisadores seria recomendável para a produção de etileno em escala industrial ? Explique/Justifique.

Dados: $G = H - TS$; $\Delta G = - RT (\ln K)$; $\ln K_2 = \ln K_1 - \Delta H [(1/T_2) - (1/T_1)]$

- 6) A velocidade inicial de uma reação: $A + B \rightarrow C$ foi medida em 3 experimentos para diferentes concentrações iniciais de A e B e os resultados obtidos foram:

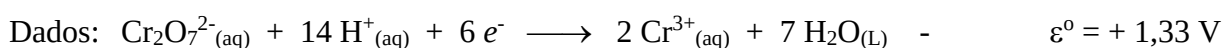
Experimento	Concentrações		Velocidade inicial ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
	[A] (mol L^{-1})	[B] (mol L^{-1})	
1	0,100	0,100	$4,0 \times 10^{-5}$
2	0,100	0,200	$4,0 \times 10^{-5}$
3	0,200	0,100	$16,0 \times 10^{-5}$

A partir destes dados, determine:

- A lei de velocidade para a reação;
- A magnitude da constante de reação;
- A velocidade de reação quando as concentrações de A e de B forem $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

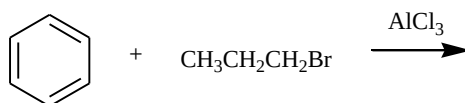


- 7) Uma solução contendo $K_2Cr_2O_7$ e H_2SO_4 é colocada em um béquer e uma solução de KI colocada em outro béquer. Uma ponte salina é usada para unir os béqueres. Um condutor metálico inerte (como uma lâmina de platina) é suspenso em cada solução e conectados com fios por meio de um voltímetro, e a célula voltaica resultante gera corrente elétrica. Para esta célula voltaica:
- Escreva a reação que ocorre no anodo;
 - Escreva a reação que ocorre no catodo;
 - Indique o sentido das migrações dos elétrons e dos íons e os sinais dos eletrodos;
 - Calcule a *fem* padrão a 25 °C;
 - Calcule a *fem* gerada a 25 °C quando $[Cr_2O_7^{2-}] = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[H^+] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[Cr^{3+}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $[I^-] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

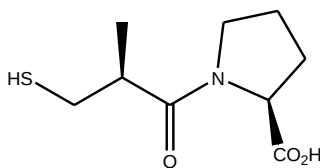


$$\varepsilon = \varepsilon^0 - [(2,303RT/nF) \log Q] \quad F = 96.500 \text{ C mol}^{-1} \quad - \quad R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- 8) Uma das grandes contribuições para a síntese orgânica ocorreu em 1877, no laboratório de Charles Friedel e James Crafts. Esses processos reacionais de acilação e alquilação de benzeno e derivados passaram a ser chamados de reações Friedel-Crafts. Considerando a reação a seguir, mostre o mecanismo e o produto principal formado.



- 9) O captopril, fármaco lançado no mercado por Bristol-Myers Squibb, é indicado para o tratamento da hipertensão, insuficiência cardíaca congestiva, infarto do miocárdio ou nefropatia diabética, em adultos. Esse fármaco apresenta em sua estrutura carbonos assimétricos e é vendido nas farmácias em sua forma opticamente pura. Localize esses carbonos assimétricos na estrutura e defina a configuração absoluta dos mesmos.



- 10) O pH médio normal do sangue arterial é 7,40 e a alteração nesse valor é uma situação muito grave, que coloca a saúde em risco. A manutenção do sangue dentro dos valores normais é importante para manter a qualidade das células do corpo, que são totalmente recobertas por sangue. Assim, quando o sangue está com o pH ideal as células estão saudáveis, e quando o sangue encontra-se mais ácido ou mais básico as células morrem mais cedo, havendo doenças e complicações. Considerando que a temperatura normal do corpo (36 °C), $K_w = 2,4 \times 10^{-14}$. Calcule $[H^+]$ e $[OH^-]$ para o sangue a essa temperatura.

Boa sorte!