

Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de Doutorado para o
Semestre 2019/2 - Edital nº 004/PPGQ/2019

GABARITO

Questão 1.

(a) Ordem para $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. Comparando experimentos 2 e 3: a concentração decai pela metade, com igual decréscimo na velocidade inicial. Logo, a ordem para $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ na lei de velocidade é 1.

Ordem para H_3O^+ . Comparando experimentos 1 e 2: ocorrem mudanças na concentração e H_3O^+ , porém não são observadas mudanças na velocidade. Logo, a ordem para H_3O^+ , na lei de velocidade é 0.

Lei de velocidade: $v = k [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$; reação de primeira ordem global

(b) $v = k [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$

$$9,0 \times 10^{-6} = k 7,5 \times 10^{-3}$$

$$k = 1,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

(c) Utilizando a equação de Arrhenius, faz-se um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ (usando temperatura em Kelvin)

A partir da regressão linear dos dados, obtém-se o coeficiente angular.

$$\text{coef. angular} = -\frac{E_a}{R} \rightarrow -1,52 \times 10^4 = -\frac{E_a}{8,314} \rightarrow E_a = \sim 126 \text{ kJ mol}^{-1}$$

OU

Utilizando a equação $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$, escolhemos dois conjuntos de dados (temperatura em Kelvin) e temos: $\ln \frac{2,2 \times 10^{-2}}{1,2 \times 10^{-3}} = \frac{-E_a}{8,314} \left(\frac{1}{333,15} - \frac{1}{313,15} \right) \rightarrow E_a = \sim 126 \text{ kJ mol}^{-1}$

Pontuação por questão: (a) – 0,25; (b) – 0,25; (c) – 0,5;

Questão 2.

a) Considerando um sistema isolado (sem perda de calor para as vizinhanças) tem-se:

$$q_{(\text{mosto})} + q_{(\text{gelo})} + q_{(\text{fusão})} + q_{(\text{água})} = 0$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = (11000 \text{ g de H}_2\text{O}) \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,015 \text{ g H}_2\text{O}} = 610,60 \text{ mol de H}_2\text{O}$$

$$q_{(\text{fusão})} = (610,60 \text{ mol}) \frac{6,01 \times 10^3 \text{ J}}{1 \text{ mol}} = 3,67 \times 10^6 \text{ J}$$

$$(m c \Delta T)_{\text{mosto}} + (m c \Delta T)_{\text{gelo}} + q_{(\text{fusão})} + (m c \Delta T)_{\text{água}} = 0$$

$$[13000 \text{ g} \times 4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times (T_f - 372,15 \text{ K})] + [11000 \text{ g} \times 2,06 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times (T_f - 263,15 \text{ K})] + 3,67 \times 10^6 \text{ J} + [11000 \text{ g} \times 4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times (T_f - 273,15 \text{ K})] = 0$$

$$T_f = 285,15 \text{ K} = 12 \text{ }^\circ\text{C}$$

b) $q_{(\text{gelo})} + q_{(\text{fusão})} + q_{(\text{água})} = 4,72 \times 10^6 \text{ J} \rightarrow$ corresponde a 100 % da energia absorvida pelo gelo/água.

$q_{(\text{fusão})} = 3,67 \times 10^6 \text{ J} \rightarrow$ corresponde a 77,8 % da energia absorvida foi usada para a transformação física.

c) Primeiro, calcula-se a variação de entropia durante a transferência de calor para a temperatura do gelo variar de $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ a $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1} = (11000 \text{ g de H}_2\text{O}) \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,015 \text{ g H}_2\text{O}} \times 37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{273,15 \text{ K}}{263,15 \text{ K}} = 842,62 \text{ J K}^{-1}$$

Segundo, calcula-se a variação de entropia durante a fusão

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} = \frac{3,67 \times 10^6 \text{ J}}{273,15 \text{ K}} = 13435,84 \text{ J K}^{-1}$$

Terceiro, calcula-se a variação de entropia durante a transferência de calor para a temperatura da água líquida variar de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ a $12 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1} = (11000 \text{ g de H}_2\text{O}) \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,015 \text{ g H}_2\text{O}} \times 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{285,15 \text{ K}}{273,15 \text{ K}} = 1968,93 \text{ J K}^{-1}$$

Somando as três contribuições para obter a variação de entropia total do processo desejado:

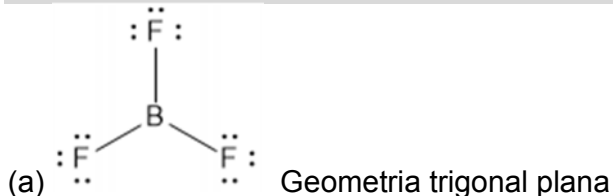
$$\Delta S_{\text{final}} = \Delta S(\text{variação da T do gelo}) + \Delta S(\text{fusão}) + \Delta S(\text{variação da T da água})$$

$$\Delta S_{\text{final}} = 842,62 \text{ J} + 13435,84 \text{ J} + 1968,93 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{final}} = 16,25 \text{ kJ K}^{-1}$$

Pontuação por questão: (a) – 0,5; (b) – 0,25; (c) – 0,25;

Questão 3.



(b)



(c) Nos haletos de boro o orbital p preenchido do halogênio tem simetria adequada para se sobrepor ao orbital p puro (vazio) do átomo de boro. À medida que se desce no grupo, passa-se a ter halogênios maiores e com orbitais mais difusos, o que acarreta numa sobreposição menos efetiva e, portanto, em uma menor força da ligação. Segundo esse raciocínio, a maior energia de ligação seria esperada para o BF_3 .

(d) Quanto maior a sobreposição, maior a densidade eletrônica no orbital p do boro e menor a acidez da espécie. Assim, a acidez de Lewis nesses haletos segue a ordem $BF_3 < BCl_3 < BBr_3 < BI_3$.

Pontuação por questão: (a) – 0,25; (b) – 0,25; (c) – 0,25; (d) – 0,25

Questão 4.

- (a) A alta condutividade se deve à proximidade entre HOMO e LUMO ou das bandas de valência e condução, devido ao alto grau de conjugação das ligações π .
- (b) Pouco reativo. A quebra de ligações duplas, neste caso, representa uma mudança muito significativa na estrutura eletrônica do sistema.
- (c) A principal banda no espectro de infravermelho deve ser o estiramento C=C, em torno de 1400 cm^{-1} .
- (d) Baixa. Compostos policíclicos aromáticos apresentam baixa solubilidade em água devido aos seus baixos momentos de dipolo. Soma-se a isso o fato de que uma estrutura com estas dimensões dificilmente será solvatada em troca da quebra de um grande número de ligações de hidrogênio.

Pontuação por questão: (a) – 0,25; (b) – 0,25; (c) – 0,25; (d) – 0,25

Questão 5.(a) Nb^{5+} (b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

(c) Repelido. Como tem todos os elétrons emparelhados, ele deve ser diamagnético.

(d) O Nb_2O_5 deve ser mais denso do que o equivalente com vanádio. Se a estrutura for similar, ao substituir um átomo mais pesado (Nb), por um mais leve (V), o composto de vanádio deve ser menos denso, ou seja, ter menos massa no mesmo volume.Pontuação por questão: (a) – 0,25; (b) – 0,25; (c) – 0,25; (d) – 0,25**Questão 6.**(a) $R = 0,0820 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $\Delta n_{\text{gás}} = -1$ $K_p = K_c (RT)^{\Delta n_{\text{gás}}}$ $K_c = K_p / (RT)^{\Delta n_{\text{gás}}}$ $K_c = 2,80 \times 10^2 / (0,0820 \times 1000)^{-1}$ **$K_c = 2,30 \times 10^4$** (b) $K_c = [\text{SO}_3]^2 / [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] \rightarrow Q_c = [0,600]^2 / [0,150]^2 [0,0250]$. Portanto $Q_c < K_c$ Conclui-se assim que o equilíbrio se deslocará no sentido da formação do produto, aumentando $[\text{SO}_3]$ e, conseqüentemente, diminuindo $[\text{SO}_2]$ e $[\text{O}_2]$.

(c) A redução no volume do frasco reacional aumentará a pressão do sistema, deslocando o equilíbrio no sentido da formação do produto, onde há menor quantidade de moléculas. Neste caso, a redução do volume do frasco reacional ocasionará também o aumento das concentrações das espécies reagentes e do produto.

Pontuação por questão: (a) – 0,4; (b) – 0,4; (c) – 0,2**Questão 7.**(a) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(b) Trata-se de um fenômeno químico, já que há transformação na identidade química das espécies envolvidas no processo.

(c) O agente oxidante é O_2 . Na reação, o oxigênio é reduzido do estado de oxidação zero para o estado de oxidação -2 (em CO_2 e em H_2O), o que acarreta na oxidação da glicose, que cede elétrons para o processo.(d) Para a glicose, têm-se $n = \frac{m}{M} = \frac{100}{180,156} = 0,555 \text{ mol}$. Cada mol de glicose produz 6 mol de CO_2 , ou seja, $n_{\text{CO}_2} = 3,33 \text{ mol}$. Pela equação dos gases ideais, têm-se:

$$pV = nRT ; V = \frac{nRT}{p} = \frac{(3,33)(0,0820)(293,15)}{1,00} = 80,0 \text{ L}$$

Pontuação por questão: (a) – 0,2; (b) – 0,2; (c) – 0,2; (d) – 0,4

Questão 8.

(a) O_2 : $OL = \frac{(6-2)}{2} = 2$; F_2^- : $OL = \frac{(6-5)}{2} = 0,5$; Ne_2^+ : $OL = \frac{(6-5)}{2} = 0,5$

(b) HOMO: orbitais π^* ; LUMO: orbital σ^*

(c) A molécula O_2^{2-} é diamagnética, pois todos os elétrons estão emparelhados em orbitais σ , π e π^* . Já a molécula O_2 será paramagnética, pois há um elétron desemparelhado em cada orbital π^* .

(d) A ordem de ligação correspondente à molécula O_2 é dois, o que sugere uma ligação dupla, ao passo que na molécula O_2^{2-} a ordem de ligação é um, correspondente a uma ligação simples. Sob esta premissa, assume-se que o comprimento de ligação da molécula de O_2 é menor que o da molécula O_2^{2-} .

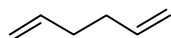
Pontuação por questão: (a) – 0,3; (b) – 0,2; (c) – 0,25; (d) – 0,25

Questão 9.

(a) Para 100 g do composto, tem-se $87,80 \text{ g} / 12,01 \text{ g mol}^{-1} = 7,31 \text{ mol}$ de carbono e $12,20 / 1,01 = 12,08 \text{ mol}$ de hidrogênio. Dividindo-se ambos números por 7,31 chega-se na fórmula $C_1H_{1,65}$. Multiplicando-se ambos números por números inteiros maiores que 1 chega-se à conclusão de que a fórmula mínima é C_3H_5 pois $3 \times 1,65 = 4,95$, portanto um erro aceitável de aproximadamente 1 %.

(b) A observação está de acordo com a presença de insaturação ($C=C$ ou $C \equiv C$) pois estas reagem rapidamente com Br_2 (geração de dihaletos vicinais) e também com H_2 (reação de hidrogenação).

(c)



e outros isômeros

(d) Análise por espectrometria de massas: busca do íon molecular e de fragmentos compatíveis com a estrutura;

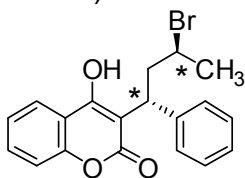
1H NMR: sinais característicos de hidrogênios das duplas além de integração;

IR: busca da banda correspondente ao estiramento da dupla ligação

Pontuação por questão: (a) – 0,3; (b) – 0,2; (c) – 0,3; (d) – 0,2

Questão 10.

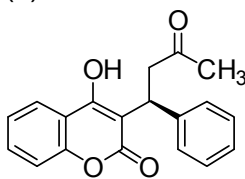
(a) 4 estereoisômeros pois há dois centros estereogênicos (marcados com asterisco abaixo). Essas moléculas constituem 2 pares de enantiômeros.



(R,S)-halowarfarina

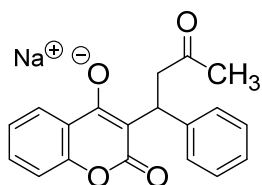
(b) Houve inversão do estereocentro na reação I e perda do estereocentro na reação II

(c) Os enantiômeros (R) e (S) possuem as mesmas propriedades físicas.



(S)-warfarina

(d) O grupo OH é o único sítio apreciavelmente ácido. A estrutura do fármaco na forma de sal de sódio está ilustrada abaixo.



warfarinato de sódio

Pontuação por questão: (a) – 0,2; (b) – 0,3; (c) – 0,3; (d) – 0,2