

18º PROCESSO DE SELEÇÃO DE CANDIDATOS AO CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA - PPGQUIM - 2022/2

CHAVES DE RESPOSTA - TERCEIRA ETAPA

AVALIAÇÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

1- Considerando as seguintes afirmativas referentes à cinética de reações, classifique cada alternativa como verdadeira ou falsa, justificando cada resposta. Itens sem justificativa não serão considerados. (12 pontos)

- I) Para a reação $A + B \rightarrow 2C$, cuja lei de velocidade é $v(t) = k[A][B]^2$, a velocidade da reação será multiplicada por 8 se as concentrações de A e B dobrarem simultaneamente.

VERDADEIRO. Se para uma condição 1 $v_1 = k [A] [B]^2$, para uma nova condição 2 em que as concentrações de A e B dobram tem-se $v_2 = k (2[A]) (2[B])^2 = 8 k [A] [B]^2$. Logo $v_2 = 8 v_1$, de modo que a velocidade da reação é multiplicada por um fator de 8 vezes.

- II) Para a reação de decomposição $X \rightarrow 2Y$, de primeira ordem, o tempo de meia vida é 40 s quando a concentração inicial de X é 2,0 mol/L. Para a mesma reação, o tempo de meia vida diminui para 20 s quando a concentração inicial de X é 1,0 mol/L.

FALSA. Por ser uma reação de primeira ordem, com lei de velocidade do tipo $v(t) = k [X]$, o tempo de meia vida independe da concentração inicial do reagente. Portanto, mesmo para diferentes concentrações iniciais de X, o tempo de meia vida seria o mesmo.

- III) A fim de aplicar o método do isolamento para determinar a lei de velocidade para a reação $D + E \rightarrow F$, deve-se preparar a reação em uma condição inicial em que as concentrações dos reagentes D e E sejam iguais.

FALSA. Para que o método do isolamento seja utilizado, deve-se proceder de forma a fazer com que a concentração de uma das espécies (D ou E) permaneça constante durante a reação, enquanto a concentração da outra espécie varia. Ou ainda, pode-se preparar condições reacionais iniciais em que a concentração de uma das espécies seja muito maior que a da outra. Para ambas as

possibilidades, duas condições experimentais complementares devem ser consideradas para a determinação das ordens parciais relativas a cada reagente.

- IV) Se a reação $M + 2N \rightarrow O + P$ é uma reação elementar, então sua lei de velocidade é $v(t) = k[M][N]^2$.

VERDADEIRA. Se a reação em questão é uma reação elementar, os coeficientes que determinam a ordem parcial relativa a cada reagente na lei de velocidade são os próprios coeficientes estequiométricos dos reagentes na reação. Logo, a ordem parcial em relação a M é 1 e a ordem parcial em relação a N é 2, sendo a lei de velocidade da reação $v(t) = k[M][N]^2$

2- 3,0 mol de um gás encontram-se no interior de um recipiente de paredes rígidas de 40,0 L, a 25 °C. Utilizando-se de um manômetro, um estudante mediu a pressão do gás nesse sistema, encontrando o valor de 2,0 atm. Com base nessas informações, responda:

Utilize: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$; $T (\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$

- a) O gás sob estudo apresenta comportamento ideal? Demonstre com cálculos. (8 pontos)

Se o gás em estudo apresenta comportamento ideal, ele necessariamente obedece à Lei dos gases ideais, ou seja, $PV = nRT$. A partir dos dados fornecidos, pode-se utilizar os valores de n , V e T do gás para estimar a pressão do gás ideal: $P_{id} = [3,0 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K} \times (25 + 273) \text{ K}] / (40,0 \text{ L}) \Rightarrow P_{id} = 1,8 \text{ atm}$. Como esse valor é maior que aquele medido experimentalmente para o referido sistema, tem-se que o gás em questão não apresenta comportamento ideal.

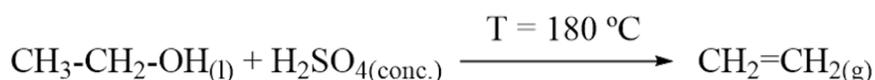
- b) Calcule o fator de compressibilidade do gás ($z = P/P_{id}$). Discuta o valor encontrado em termos das interações intermoleculares entre as moléculas do gás sob estudo, indicando se predominam forças de interação atrativas ou repulsivas. (5 pontos)

$$z = P/P_{id} = 2,0 \text{ atm} / 1,8 \text{ atm} = 1,1.$$

Para um gás ideal, para o qual as forças de interação intermolecular estão ausentes, $z = 1$, de modo que valores de z diferentes da unidade estão associados à presença de interações intermoleculares entre as moléculas

do gás. Particularmente, o valor de $z > 1$, no caso do gás em estudo, indica que a pressão real do gás é maior que a pressão do gás ideal correspondente, o que resulta do domínio de forças de interação repulsivas entre as moléculas dos gás frente as forças de interação atrativas.

3- Considere a reação para a preparação do eteno a partir da reação entre o etanol e o ácido sulfúrico, sob as condições de reação descritas no esquema de reação a seguir. Para a reação de formação do eteno é correto afirmar que:
(13 pontos)

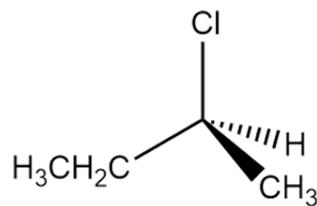


- a) A reação ocorre por um mecanismo do tipo SN_1 (Substituição nucleofílica unimolecular).
- b) A reação ocorre por um mecanismo do tipo E_1 (Eliminação unimolecular).
- c) A reação ocorre por um mecanismo do tipo SN_2 (Substituição nucleofílica bimolecular).
- d) A reação ocorre por um mecanismo do tipo E_2 (Eliminação bimolecular).

Resposta correta: letra **d** - Eliminação bimolecular - E_2 . O grupo hidroxila da molécula de etanol realiza uma reação ácido-base com o ácido sulfúrico, onde o grupo hidroxila é protonado, transformando-se em um bom grupo abandonador. Em seguida, o ânion hidrogenossulfato remove um átomo de hidrogênio beta do carbono beta, e o par de elétrons da ligação carbono beta-hidrogênio beta é usado para formar uma ligação pi entre o carbono alfa e o carbono beta e o grupo hidroxila protonado abandona a estrutura como molécula de água, dando origem a molécula de eteno.

4- O 2-Clorobutano a seguir é um composto quiral. Sobre a configuração do carbono quiral do 2-Clorobutano é correto afirmar que:

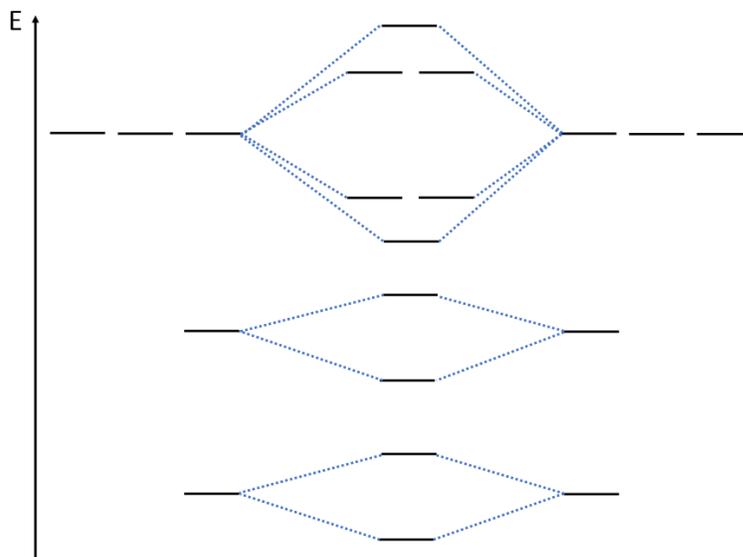
(12 pontos)



- De acordo com o sistema de prioridades e posição de grupos no espaço, os grupos de maior prioridade por ordem são 1 (CH₃), 2 (CH₂CH₃), 3 (Cl) e 4 (H) e, portanto, o estereoisômero é de configuração (R).
- De acordo com o sistema de prioridades e posição de grupos no espaço, os grupos de maior prioridade por ordem são 1 (CH₂CH₃), 2 (CH₃), 3 (Cl) e 4 (H) e, portanto, o estereoisômero é de configuração (S).
- De acordo com o sistema de prioridades e posição de grupos no espaço, os grupos de maior prioridade por ordem são 1 (Cl), 2 (CH₂CH₃), 3 (CH₃) e 4 (H) e, portanto, o estereoisômero é de configuração (S).
- De acordo com o sistema de prioridades e posição de grupos no espaço, os grupos de maior prioridade por ordem são 1 (Cl), 2 (CH₃), 3 (CH₂CH₃) e 4 (H) e, portanto, o estereoisômero é de configuração (R).

Resposta correta: letra **c** - Configuração (S). O sistema de prioridades manda atribuir a prioridade 1 ao átomo de maior número atômico, o cloro e, em seguida, o número 2 ao átomo com o segundo maior número atômico. No entanto, temos dois átomos de carbono ligados diretamente no carbono quiral, isto é, um carbono de CH₃ (grupo metila) e um carbono de CH₂CH₃ (grupo etila) e, portanto, temos que fazer o desempate. O carbono do grupo metila é um carbono ligado a H, H e H, enquanto o carbono do grupo etila é um carbono ligado a C, H e H. Para desempatar, precisamos comparar as próximas ligações dos átomos de carbono do grupo metila e do grupo etila. O átomo de carbono do grupo etila ganha na prioridade, porque o carbono do grupo metila está ligado a três hidrogênios, enquanto o carbono do grupo etila está ligado a dois hidrogênios e um carbono, sendo portanto, o grupo etila o grupo de prioridade 2 e o grupo metila de prioridade 3. O hidrogênio é o átomo de menor número atômico e, portanto, recebe a prioridade 4. Como o átomo de menor prioridade está atrás do plano do observador, podemos fazer o giro de 1 → 2 → 3. O giro será anti-horário e, portanto, o estereoisômero é de configuração (S), do latim sinister, ou seja, giro à esquerda (anti-horário).

5- A Teoria de ligação dos orbitais moleculares (TOM) prevê as estruturas eletrônicas de moléculas que não seguem as proposições de emparelhamento de elétrons de Lewis, bem como propriedades magnéticas que não podem ser explicadas pela teoria de ligação de valência (TLV), como no caso da molécula de O_2 . Várias informações importantes podem ser obtidas por meio dos diagramas de orbitais moleculares. A Figura abaixo apresenta um esboço (incompleto) do diagrama de orbitais moleculares que pode ser utilizado para a molécula de O_2 , além de outras moléculas diatômicas homonucleares. (13 pontos)



Utilizando a teoria dos orbitais moleculares (TOM) responda às seguintes questões:

- a) A molécula de O_2 é diamagnética ou paramagnética? Justifique sua resposta.

Paramagnética, porque esta molécula apresenta dois elétrons desemparelhados ocupando os orbitais moleculares π antiligantes.

- b) Qual é a configuração eletrônica para a molécula de O_2 , considerando todos os orbitais envolvidos.

Configuração para O_2 : $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_x)^1 (\pi^* 2p_y)^1$

- c) Determine a ordem de ligação (O.L.) para a molécula de O_2 .

Ordem de ligação = (elétrons orbitais moleculares ligantes - elétrons orbitais moleculares antiligantes)/2

Ordem de ligação = (10 - 6) / 2

Ordem de ligação = 2

- d) Considere as espécies O_2 , O_2^{2-} (peróxido) e O_2^- (superóxido). Coloque estas moléculas em ordem crescente de comprimentos de ligação. Justifique sua resposta.

Ordem crescente de comprimentos de ligação: $O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$.

Para as espécies em questão tem-se os seguintes valores de ordem de ligação (O.L.):

O.L. = (elétrons O.M. ligantes - elétrons O.M. antiligantes)/2

O.L. para o O_2 = 2 (como visto na questão anterior);

O.L. para o O_2^{2-} (peróxido) = 1 (Pois adiciona-se mais 2 elétrons em O.M. antiligantes);

O.L. para o O_2^- (superóxido) = 1,5 (Pois adiciona-se mais 1 elétron em O.M. antiligantes).

Sabe-se que quanto maior a ordem de ligação, maior a força de ligação entre os átomos, e conseqüentemente mais curta a distância entre eles. Desta maneira o menor comprimento de ligação é para O_2 , seguido do peróxido e por fim, o superóxido apresenta a maior distância entre os átomos de oxigênio.

6- Um pesquisador sintetizou um composto de coordenação A constituído por 1 Co^{3+} , 3 Cl^- e 4 NH_3 que apresenta apenas um cloreto ionizável. Com base nestas informações, responda:

(12 pontos)

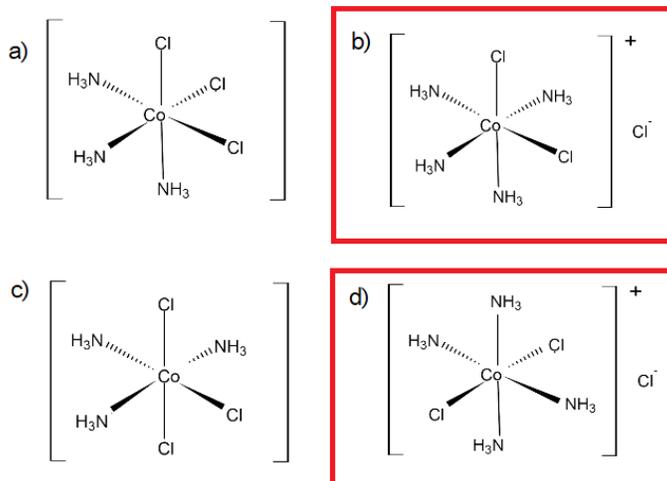
- a) Qual o número de coordenação (N.C.), a geometria molecular em torno do centro metálico e a fórmula molecular do composto **A** de acordo com as recomendações da IUPAC?

Número de coordenação = 6.
Geometria: Octaédrica.
Fórmula molecular: $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$

b) Quantos e quais são os isômeros geométricos possíveis para o composto **A**?

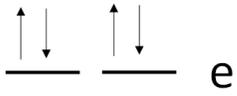
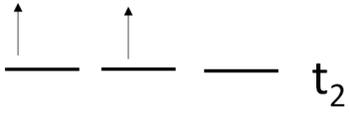
Dois isômeros geométricos: *cis* e *trans*.

c) Qual das opções representa os possíveis isômeros geométricos para o composto **A**.

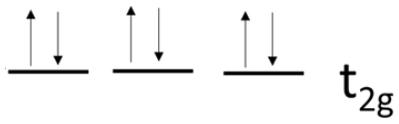
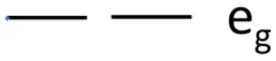


d) Considerando que o composto **A** é de spin baixo, usando a teoria do campo cristalino (TCC), qual seria a opção que representa o desdobramento dos orbitais "d" e a distribuição dos elétrons nestes orbitais para o composto **A**. Justifique sua resposta.

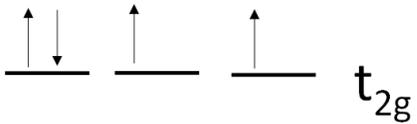
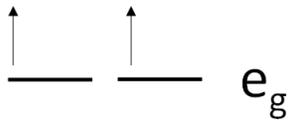
Letra a:



Letra b



Letra c



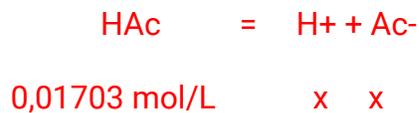
Letra d

adequada para atuar sobre os radicais livres. O efeito antioxidante do medicamento fortalece o sistema imunológico e combate o processo de envelhecimento". Cada comprimido desse medicamento possui 600 mg de ácido ascórbico. Um indivíduo dissolveu um comprimido em 200 mL de água. Considerando que, após a dissolução do comprimido, não ocorreu mudança de volume e que o ácido ascórbico foi totalmente dissolvido neste volume de água, qual o pH da solução resultante? (15 pontos)

Dado: Fórmula molecular do ácido ascórbico = $C_6H_8O_6$ e $K_a = 9,12 \times 10^{-5}$

$$MM_{HAc} = 176,12682 \text{ g/mol}$$

$$[HAc] = \frac{0,6 \text{ g}}{176,12682 \text{ g/mol} \times 0,2 \text{ L}} \quad [HAc] = 0,01703 \text{ mol/L}$$



$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{[HAc]} \quad 9,12 \times 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,01703} \quad x^2 = 1,5531 \times 10^{-6}$$

$$x = 1,2462 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH = -\log 1,2462 \times 10^{-3}$$

Resposta: pH = 2,90

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

	IA																VIII A															
1	1 H 1,00794																2 He 4,00260															
2	3 Li 6,941	IIA												5 B 10,81	6 C 12,01115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,179													
3	11 Na 22,98977	4 Be 9,01218															13 Al 26,98154	14 Si 28,086	15 P 30,97376	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948										
4	19 K 39,0983	20 Ca 40,078	21 Sc 44,95591	22 Ti 47,88	23 V 50,9415	24 Cr 51,9961	25 Mn 54,93805	26 Fe 55,847	27 Co 58,93320	28 Ni 58,6934	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80														
5	37 Rb 85,4678	38 Sr 87,62	39 Y 88,90585	40 Zr 91,224	41 Nb 92,90638	42 Mo 95,94	43 Tc 98,9062	44 Ru 101,07	45 Rh 102,90550	46 Pd 106,42	47 Ag 107,868	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,9045	54 Xe 131,30														
6	55 Cs 132,9054	56 Ba 137,327	57 *La 138,9055	72 Hf 178,49	73 Ta 180,9479	74 W 183,85	75 Re 186,207	76 Os 190,2	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,9665	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,9804	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)														
7	87 Fr 223,0197	88 Ra 226,0254	89 †Ac 227,0278	104 Rf 261,11	105 Db 262,114	106 Sg 263,118	107 Bh 262,12	108 Hs (265)	109 Mt (266)																							

*	58 Ce 140,115	59 Pr 140,9077	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,36	63 Eu 151,965	64 Gd 157,25	65 Tb 158,9253	66 Dy 162,50	67 Ho 164,9303	68 Er 167,26	69 Tm 168,9342	70 Yb 173,04	71 Lu 174,967
†	90 Th 232,0381	91 Pa 231,0359	92 U 238,0289	93 Np 237,0482	94 Pu (240)	95 Am 243,0614	96 Cm (247)	97 Bk (248)	98 Cf (250)	99 Es 252,083	100 Fm 257,0951	101 Md (257)	102 No 259,1009	103 Lr 262,11