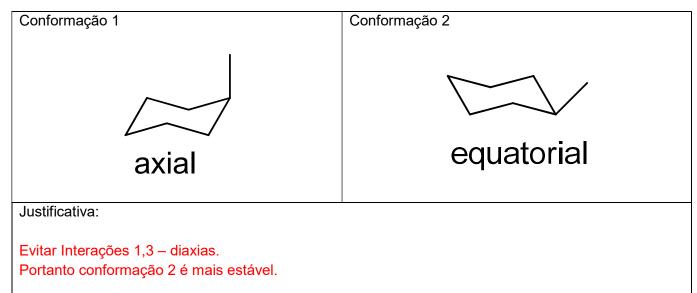




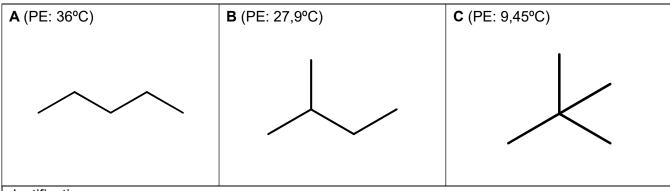
11º Processo de Seleção de Candidatos ao Curso de Mestrado em Química do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto - 2019/1

Chaves de Resposta Prova de Conhecimentos Específicos

1- Desenhe os dois possíveis confôrmeros em cadeira para metil-ciclohexano. Qual das conformações espera que seja mais estável? Justifique. (10 pontos)



2- Considerando que existem três substâncias diferentes, **A, B e C** com a fórmula C_5H_{12} e que apresentam pontos de ebulição de 36°C, 27,9°C e 9,45°C, respectivamente, atribua uma fórmula estrutural em linha condizente. Justifique a sua atribuição. (10 pontos)



Justificativa:

- Van der Waals
- Área de Superfície / Contato
- Linear vs Ramificado





•	Forças Intermoleculares

- 3- Considere a reação S_N2 entre hidróxido de sódio e (R)-2-bromobutano (5 pontos).
 - a) Desenhe a estrutura em linhas de (*R*)-2-bromobutano.
 - b) Preveja o produto da reação.

4- A chuva ácida, ou deposição ácida, é um termo amplo que inclui qualquer forma de precipitação com componentes ácidos, como o ácido sulfúrico ou nítrico que cai no solo da atmosfera em formas úmidas ou secas. Isso pode incluir chuva, neve, neblina, granizo ou até mesmo poeira ácida. A chuva ácida ocorre quando o dióxido de enxofre (SO₂) e os óxidos de nitrogênio (NO_X) são emitidos para a atmosfera e transportados pelas correntes de vento e ar. O SO₂ e o NO_X reagem com a água, o oxigênio e outros produtos químicos para formar os ácidos sulfúrico e nítrico. Estes então se misturam com água e outros materiais, antes de cair nas arvores e solos.

Um equilíbrio envolvido na formação da chuva ácida está representado pela equação não balanceada:

$$SO_2(g) + O_2(g) \Leftrightarrow SO_3(g)$$

Em um recipiente de um metro cúbico, foram misturados 6 mols de dióxido de enxofre e 5 mols de oxigênio. Depois de algum tempo, o sistema atingiu o equilíbrio, sendo encontrados 4 mols de trióxido de enxofre.





Calcule e apresente todos os cálculos para o valor aproximado da constante de equilíbrio. (12,5 pontos)

A questão pede para calcular a constante de equilíbrio, expressa em termos de concentração mol/L. Para esse cálculo ser realizado, devemos utilizar valores no equilíbrio de cada participante da reação.

Neste caso, deve-se calcular as concentrações dos gases em termos de mol/L. Portanto, concentrações iniciais de 6×10^{-3} mol/L de SO_2 , 5×10^{-3} mol/L de O_2 e 4×10^{-3} mol/L de SO_3

Como a equação não está balanceada deve-se balancear a equação:

$$2 SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 SO_3(g)$$

A expressão do Kc apresenta o resultado da multiplicação das concentrações dos produtos dividido pelo produto das concentrações dos reagentes:

$$Kc = [SO_3]^2$$

 $[SO_2]^2.[O_2]^1$

Passo 1: Montar uma tabela com os valores conhecidos.

Componentes	2 SO ₂	1 O ₂	2 SO ₃
Inicio	6 x 10 ⁻³ mol/L	5 x 10 ⁻³ mol/L	
Durante			
Equilíbrio			4 x 10 ⁻³ mol/L

Por ser o início da reação, o produto irá apresentar uma concentração igual a zero. Como o valor do equilíbrio no produto é sempre igual à soma do início e do durante, o valor durante a reação será 4 mol/L.

Componentes	2 SO ₂	1 O ₂	2 SO ₃
Inicio	6 x 10 ⁻³ mol/L	5 x 10 ⁻³ mol/L	0 mol/L
Durante			4 mol/L
Equilíbrio			4 x 10 ⁻³ mol/L

Passo 2: Determinar os valores durante a reação.

Para determinar os valores dos reagentes durante a reação, basta relacionarmos o valor conhecido para o produto com os valores dos reagentes por meio da proporção estequiométrica. Temos 4×10^{-3} mol/L de SO_3 durante a reação para a proporção 2 no balanceamento. Como a proporção do SO_2 também é 2, teremos 4×10^{-3} mol/L durante o processo. Para o O_2 , teremos apenas 2 mol/L, pois seu coeficiente estequiométrico é 1.





Componentes	2 SO ₂	1 O ₂	2 SO ₃
Inicio	6 x 10 ⁻³ mol/L	5 x 10 ⁻³ mol/L	0 mol/L
Durante	4 x 10 ⁻³ mol/L	2 x 10 ⁻³ mol/L	4 x 10 ⁻³ mol/L
Equilíbrio			4 x 10 ⁻³ mol/L

Para finalizar a tabela, basta subtrairmos o valor do início pelo valor do durante, pois, assim, determinaremos os valores do equilíbrio para os reagentes.

Componentes	2 SO ₂	1 O ₂	2 SO ₃
Inicio	6 x 10 ⁻³ mol/L	5 x 10 ⁻³ mol/L	0 mol/L
Durante	4 x 10 ⁻³ mol/L	2 x 10 ⁻³ mol/L	4 x 10 ⁻³ mol/L
Equilíbrio	2 x 10 ⁻³ mol/L	3 x 10 ⁻³ mol/L	4 x 10 ⁻³ mol/L

Passo 3: Determinar o valor do Kc.

Para determinar o valor do Kc, basta utilizarmos os valores encontrados no equilíbrio na expressão abaixo:

$$Kc = [SO_3]^2$$

 $[SO_2]^2.[O_2]^1$

$$Kc = (4 \times 10^{-3})^2 / (2 \times 10^{-3})^2 \times 3 \times 10^{-3}$$

$$Kc = 0.004^{2} / 0.002^{2} \times 0.003 = 1.6 \times 10^{-5} / 4 \times 10^{-6} \times 0.003 = 1.6 \times 10^{-5} / 1.2 \times 10^{-8}$$

 $Kc = 1,333 \times 10^3 \text{ mol/L}$

5- Em um béquer foram misturadas soluções aquosas de cloreto de potássio, sulfato de sódio e nitrato de prata, ocorrendo, então, a formação de um precipitado branco, que se depositou no fundo de um béquer. O Kps dos precipitados são: AgCl = $1,6 \times 10^{-10}$ e o Ag₂SO₄ = $1,4 \times 10^{-5}$

A análise dos íons da solução sobrenadante revelou as seguintes concentrações:

$$[Ag^{+}] = 1.0 \times 10^{-3} M$$

 $[SO_4^{-2}] = 1.0 \times 10^{-1} M$
 $[Cl^{-}] = 1.6 \times 10^{-7} M$.

De que é constituído o sólido formado? Justifique com cálculos. (12,5 pontos)





A questão pede para calcular a partir das concentrações residuais dos íons presentes na solução residual quais as constantes de solubilidade, para a partir das constantes obtidas, comparar com os valores conhecidos de Kps.

Para isto é necessário apresentar as reações químicas envolvidas:

$$AgCI(s) \rightarrow Ag^{+} + CI^{-}$$

$$Ag_{2}SO_{4} \rightarrow 2 Ag^{+} + SO_{4}^{2-}$$

As constantes de solubilidade baseada nas concentrações residuais podem ser expressas como:

$$AgCI(s) \rightarrow Ag^{+} + CI^{-} = Ks = [Ag^{+}] \times [CI^{-}]$$

 $Ag_{2}SO_{4} \rightarrow 2 Ag^{+} + SO_{4}^{2} = Ks = [Ag^{+}]^{2} \times [SO_{4}^{2}]$

Substituindo os valores:

$$AgCl(s) \rightarrow Ag^{+} + Cl^{-}$$
 Ks = 1,0x10⁻³ x 1,6X10⁻⁷ = 1,6 x 10⁻¹⁰

$$Ag_2SO_4 \rightarrow 2 Ag^+ + SO_4^2$$
 Ks = $(1,0x10^{-3})^2 x 1,0X10^{-1} = 1,0 x 10^{-6} x 1,0 X 10^{-1}$

$$Ks = 1.0 \times 10^{-7}$$

Como para o sulfato de prata, o K_s de referência não foi alcançado (1,4x10⁻⁵), indicando que a presença de íons Ag^+ e Cl^- é a máxima possível na solução. Então, se houver formação de precipitado, este será de cloreto de prata.

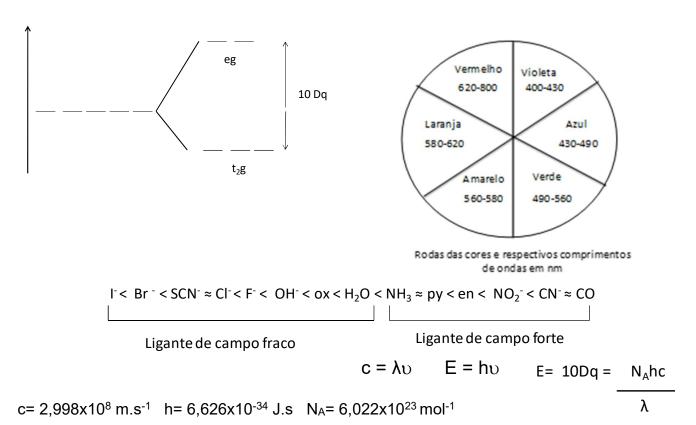
- **6-** Para os compostos abaixo indique a polaridade das moléculas baseando nos conceitos de geometria molecular. (09 pontos).
 - AsCl₃
 - II) CCl₄
 - III) SF₄

O AsCl₃ apresenta geometria pirâmide trigonal devido a presença de um par de elétrons não ligantes no seu átomo central o que ocasiona uma distorção do arranjo tetraédrico e é uma molécula polar. Ao passo que CCl₄ apresenta geometria tetraédrica e é uma molécula apolar, não apresentando arranjo geométrico distorcido. Por último a molécula SF₄ tem arranjo geométrico bipirâmide trigonal distorcido devido a presença de um par de elétrons não ligantes no seu átomo central o que confere polaridade ao composto.





7- Utilizando a Teoria do Campo Cristalino para o complexo, [Fe(OH)₆]³⁺,



Forneça e justifique:

a) A configuração eletrônica do complexo. Justifique. (04 pontos)

$$t_2g^3 eg^2$$
.

Como o ligante OH⁻ é um ligante de campo fraco, o complexo é de spin alto.

b) A descrição da propriedade magnética do complexo. Justifique. (04 pontos)

Ao preencher o diagrama verifica-se que apresentará 5 elétrons desemparelhados. Portanto trata-se de um complexo paramagnético.





c) Considerando que o complexo absorve em comprimento de onda igual a 700nm. Prediga qual a coloração esperada para o complexo e justifique. (04 pontos)

Cor verde. Pois com o comprimento de onda da cor absorvida é 700nm (associado a cor vermelha) portanto, a cor esperada deve ser a cor complementar prevista pela roda das cores.

d) Calcule o valor do desdobramento do campo ligante (em quilojoules por mol) para esse complexo, ou seja o valor do 10Dq. (04 pontos)

$$\mathsf{E} = \underline{6,022 \times 10^{23} \ \text{mol}^{-1} \times \ 6,626 \times 10^{-34} \ \text{J.s} \times 2,998 \times 10^{8} \ \text{m.s}^{-1}} = 170893,58 \ \text{J.mol}^{-1} = 170,89 \ \text{KJ.mol}^{-1} = 7,00 \times 10^{-7} \ \text{m}$$

- **8-** O conhecimento de entalpias-padrão de formação ($\Delta_f H^o$) é de extrema importância na determinação de entalpias-padrão de reação ($\Delta_r H^o$) que não podem ser medidas diretamente. No entanto, medir experimentalmente valores de $\Delta_f H^o$ pode ser difícil, fazendo necessárias alternativas para sua determinação. Uma estratégia nessas situações pode ser, por exemplo, o uso da Lei de Hess.
- a) Considere a Lei de Hess e os valores de $\Delta_r H^o$ para as seguintes reações a 298 K para determinar a entalpia-padrão de formação do etano gasoso ($C_2H_6(g)$) a partir de hidrogênio gasoso ($H_2(g)$) e C(grafita).

$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$	$\Delta_r H^o = -1560 \ kJ \ mol^{-1}$
$C(grafita) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta_r H^o = -393,5 \ kJ \ mol^{-1}$
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \to H_2O(l)$	$\Delta_r H^o = -286 kJ mol^{-1}$

Multiplicando-se a primeira, a segunda e a terceira equações por -1, 2 e 3, respectivamente, obtemos:

$$\begin{split} 2CO_2(g) + 3H_2O(l) &\to C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \\ 2C(grafita) + 2O_2(g) &\to 2CO_2(g) \\ 3H_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) &\to 3H_2O(l) \\ \end{split} \qquad \qquad \Delta_r H^o = 1560 \ kJ \ mol^{-1} \\ \Delta_r H^o = -787 \ kJ \ mol^{-1} \\ \Delta_r H^o = -858 \ kJ \ mol^{-1} \end{split}$$

E a aplicação da Lei de Hess fornece:

$$2C(grafita) + 3H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g) \qquad \Delta_r H^o = -85 \, kJ \, mol^{-1}$$





em que a reação em questão se refere à reação de formação do etano gasoso. Portanto,

$$\Delta_f H^o(C_2 H_6(g)) = -85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Quais dos valores de $\Delta_r H^o$ no item "a" são entalpias-padrão de formação? Justifique.

Por definição, a entalpia-padrão de formação de uma substância pura à uma dada temperatura é o valor de $\Delta_r H^o$ para o processo em que um mol da substância em seu estado padrão é formado a partir dos elementos individuais que formam a referida substância, estando cada elemento em sua forma de referência (forma mais estável do elemento na temperatura da reação e pressão de 1bar). Por consequência, os valores de $\Delta_r H^o$ referentes à segunda e à terceira equações químicas correspondem aos valores de entalpia-padrão de formação do $CO_2(g)$ e $H_2O(I)$, desde que $H_2(g)$, $O_2(g)$ e C(g) correspondem às fases de referência dos elementos H, O e C, respectivamente.

- **9-** Considere a reação genérica 2A + B \rightarrow 3C, cuja lei de velocidade é $v(t) = k[A][B]^3$, para responder as questões que seguem:
- a) O que ocorre com a velocidade inicial da reação se a concentração inicial de A diminui pela metade e a concentração inicial de B dobra?

Sejam [A]o e [B]o as concentrações iniciais de A e B na reação. Assim, a velocidade inicial da reação (v_o) será, de acordo com a lei de velocidade da reação, dada por:

$$v_0 = k[A]_0[B]_0^3$$
 (1)

Se a concentração inicial de A diminuir pela metade e a concentração inicial de B dobrar, as novas concentrações iniciais de A e B ($[A]_o$ ' e $[B]_o$ ') serão $[A]_o$ ' = $[A]_o$ /2 e $[B]_o$ ' = $[A]_o$ /2 e $[B]_o$. Portanto, a velocidade inicial da reação na nova condição (v_o ') será:

$$v_o' = k[A]_o'([B]_o')^3$$

 $v_o' = k([A]_o/2)(2[B]_o)^3$
 $v_o' = 4k([A]_o)([B]_o)^3$ (2)

Dividindo 2 por 1:

$$v_0'/v_0 = 4$$

 $v_0' = 4 v_0$

Ou seja, a velocidade inicial da reação será aumentada de 4 vezes.





b) Dado que $v(t)=0.60~{\rm mol}~{\rm L}^{-1}~{\rm s}^{-1}$ em um dado instante de tempo, calcule d[A]/dt, d[B]/dt e d[C]/dt neste mesmo instante de tempo.

A partir da definição de velocidade de reação temos:

$$v(t) = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{d[i]}{dt}$$

em que v_i é o coeficiente estequiométrico da espécie "i" na reação.

Para o reagente A temos $v_A = -2$ e assim:

$$\frac{1}{(-2)} \cdot \frac{d[A]}{dt} = 0,60 \text{ mol } L^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \frac{d[A]}{dt} = -2 \times 0,60 \text{ mol } L^{-1} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -1,20 \text{ mol } L^{-1} \text{ s}^{-1}$$

De forma análoga para B e C, com $\nu_B=$ -1 e $\nu_C=$ 3, encontramos:

$$\frac{d[B]}{dt}$$
 = -0,60 mol L⁻¹ s⁻¹ e $\frac{d[C]}{dt}$ = +1,80 mol L⁻¹ s⁻¹

O sinal negativo nas taxas $\frac{d[A]}{dt}$ e $\frac{d[B]}{dt}$ indica que A e B estão sendo consumidos na reação.

c) Sabendo que a constante de velocidade da reação dobra quando a temperatura aumenta de 200 para 230 K, determine a energia de ativação da reação.

A partir da equação de Arrhenius tem-se:

$$k_1 = A \cdot e^{-(E_a/RT_1)} e k_2 = A \cdot e^{-(E_a/RT_2)}$$

em que k_1 e k_2 são as constantes de velocidade da reação a T_1 = 200 e T_2 = 230 K, respectivamente. Dividindo k_2 por k_1 obtemos:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R} \cdot (\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})} \implies -\frac{E_a}{R} \cdot (\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}) = \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Sendo k_2 = $2k_1$ (pois a constante de velocidade dobra quando T muda de 200 para 230 K):

$$-\frac{E_a}{8,314 Jmol^{-1}K^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{230K} - \frac{1}{200K}\right) = ln2$$

$$E_a = \frac{-ln2 \cdot 8,314 Jm^{-1}K^{-1}}{\left(\frac{1}{230K} - \frac{1}{200K}\right)} = 8836,3 \text{ J mol}^{-1} \approx 8,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$





Dados:

Valores da constante R: 8,314 $J \ mol^{-1} \ K^{-1}$; $R = 0.08206 \ atm \ L \ mol^{-1} \ K^{-1}$

Equações:

PV = nRT	$w = -\int PdV$
$w = -P(V_f - V_i)$	$w = -nRTln\left(V_f/V_i\right)$
dU = dq + dw	$C_P - C_V = nR$
$C_V = (\partial U/\partial T)_V$	$C_P = (\partial H/\partial T)_P$
dS = dq/T	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
$\Delta_r H^o = \sum_i u_i \Delta_f H_i^o$	$v(t) = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{d[i]}{dt}$
$k = A \cdot e^{-(E_a/RT)}$	





Chaves de Resposta - Prova de Inglês

11º Processo de Seleção de Candidatos ao Curso de Mestrado em Química do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto - 2019/1

Directions: Read the texts below and answer the questions about the meaning of its content. Mark your answer in the parenthesis with an \underline{X} .

READING COMPREHENSION

Pheromones are substances that serve as chemical signals between members of the same species. They are secreted to the outside of the body and cause other individuals of the species to have specific reactions. Pheromones, which are sometimes called

Line "social hormones," affect a group of individuals somewhat like hormones do an individual

- (5) animal. Pheromones are the predominant medium of communication among insects (but rarely the sole method). Some species have simple pheromone systems and produce only a few pheromones, but others produce many with various functions. Pheromone systems are the most complex in some of the so-called social insects, insects that live in organized groups.
- (10) Chemical communication differs from that by sight or sound in several ways. Transmission is relatively slow (the chemical signals are usually airborne), but the signal can be persistent, depending upon the volatility of the chemical, and is sometimes effective over a very long range. Localization of the signal is generally poorer than localization of a sound or visual stimulus and is usually effected by the animal's moving
- (15) upwind in response to the stimulus. The ability to modulate a chemical signal is limited, compared with communication by visual or acoustic means, but some pheromones may convey different meanings and consequently result in different behavioural or physiological responses, depending on their concentration or when presented in combination. The modulation of chemical signals occurs via the elaboration of the number of exocrine
- (20) glands that produce pheromones. Some species, such as ants, seem to be very articulate creatures, but their medium of communication is difficult for humans to study and appreciate because of our own olfactory, insensitivity and the technological difficulties in detecting and analyzing these pheromones.
 - Pheromones play numerous roles in the activities of insects. They may act as alarm
- (25) substances, play a role in individual and group recognition, serve as attractants between sexes, mediate the formation of aggregations, identify foraging trails, and be involved in caste determination. For example, pheromones involved in caste determination include the "queen substance" produced by queen honey bees. Aphids, which are particularly vulnerable to predators because of their gregarious habits and sedentary nature, secrete an alarm pheromone when attacked that causes nearby aphids to respond by moving away.





1.	The word "serve" in line I is closest in meaning to				
	() improve (x) function () begin () rely				
2.	What does the passage mainly discuss?				
	() How insects use pheromones to communicate				
	() How pheromones are produced by insects				
	() Why analysing insect pheromones is difficult				
	(x) The different uses of pheromones among various insect species				
3.	The purpose of the second mention of "hormones" in line 4 is to point out				
	() chemical signals that are common among insects				
	() specific responses of various species to chemical signals				
	(x) similarities between two chemical substances				
	() how insects produce different chemical substances				
4.	The passage suggests that the speed at which communication through pheromones occurs is				
	dependent on how quickly they				
	() lose their effectiveness () evaporate in the air (x) travel through the air $$ () are produced by the body				
5. According to the passage, the meaning of a message communicated through a pheromowhen the					
	(x) chemical structure of the pheromone is changed				
() pheromone is excreted while other pheromones are also being excreted					
	() exocrine glands do not produce the pheromone				
	() pheromone is released near certain specific organisms				
6.	The word "detecting" in line 23 is closest in meaning to				
	() controlling () storing () questioning (x) finding				
7.	According to paragraph 2, which of the following has made the study of pheromones difficult?				
	() Pheromones cannot be easily reproduced in chemical laboratories.				
	(x) Existing technology cannot fully explore the properties of pheromones.				
	() Pheromones are highly volatile.				
	() Pheromone signals are constantly changing.				
8.	The word "They" in line 24 refers to				





	(x) pheromones	() roles	() activities	() insects		
9.	9. The word "sedentary" in line 29 is closest in meaning to					
	(x) inactive	() inefficient	() unchangeable	() unbalanced		
10. Pheromone systems are relatively complex in insects that						
() also communicate using sight and sound () live underground						
	() prev on other insects (x) live in organized groups					