

1ª Questão

(a) Complexos de cobalto possuem uma série de aplicações, entre elas destaca-se o seu uso como catalisadores, corantes e agentes anticâncer, além de possuírem atividade antimicrobiana. Soluções dos complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (ambos O_h), e do complexo $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ são coloridas. Uma é rosa, outra amarela e uma terceira azul (Quadro 1). Considerando a série espectroquímica e os valores relativos de Δ_T e Δ_O atribua a cor de cada um dos complexos. **(6,0 pontos)**

Quadro 1 - Regiões de absorção.

Intervalo de comprimento de onda / nm	Cor absorvida	Cor complementar (observada)
650-780	Vermelho	Azul esverdeado
595-650	Laranja	Verde azulado
560-595	Amarelo-verde	Roxo
500-560	Verde	Rosa
490-500	Verde azulado	Vermelho
480-490	Azul esverdeado	Laranja
435-480	Azul	Amarelo
380-435	Violeta	Amarelo-verde

Série espectroquímica:

$\text{CO}, \text{CN}^- > \text{phen} > \text{NO}_2^-, \text{en} > \text{py}, \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{O}^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{S}^{2-} > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

Resp:

OBS: Nesse caso a cor dos complexos metálicos está relacionada com transições envolvendo os orbitais $t_{2g} \rightarrow e_g$ (complexos octaédricos) ou $e \rightarrow t_2$ (complexos tetraédricos).

- A transição de mais baixa energia ocorrerá para o complexo $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, pois o mesmo é tetraédrico ($\Delta_T = 4/9\Delta_O$), além do Cl^- ser um ligante de campo fraco. **Esse complexo é azul**, pois irá absorver na região de baixa energia.

- O complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ apresentará a transição de mais alta energia, pois o NH_3 é um ligante de campo mais forte que a H_2O . **Esse complexo será amarelo**, pois apenas uma pequena parte da luz visível, na região azul do espectro, será absorvida.
- O complexo $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ **deverá ser rosa**, pois o ligante H_2O está em uma posição intermediária comparado com o NH_3 e o Cl^- .

(b) Para cada uma das configurações eletrônicas abaixo e padrões de desdobramento de campo cristalino em complexos octaédricos, escreva a configuração eletrônica esperada em termos dos conjuntos de orbitais t_{2g} e e_g : **(2,0 pontos)**

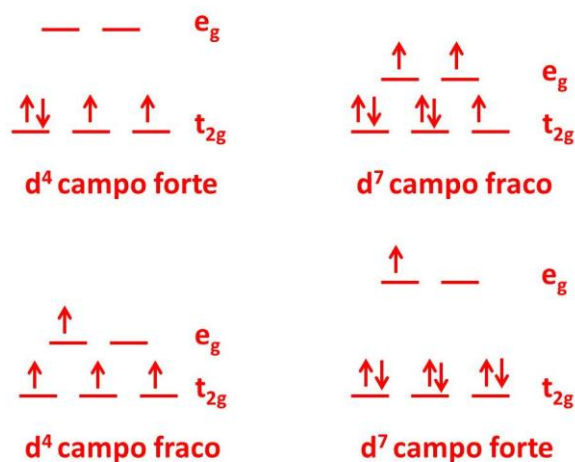
d^4 campo forte:

d^7 campo fraco:

d^4 campo fraco:

d^7 campo forte:

Resp:



d^4 campo forte: t_{2g}^4

d^7 campo fraco: $t_{2g}^5 e_g^2$

d^4 campo fraco: $t_{2g}^3 e_g^1$

d^7 campo forte: $t_{2g}^6 e_g^1$

(c) Liste o número de elétrons desemparelhados para cada configuração. **(2,0 pontos)**

Resp:

d^4 campo forte: 2 elétrons

d^7 campo fraco: 3 elétrons

d^4 campo fraco: 4 elétrons

d^7 campo forte: 1 elétron

2ª Questão

Em laboratórios de análise química, as reações de precipitação e complexação são muito utilizadas em determinações de cátions e ânions, como indicadores, dentre outras necessidades cotidianas. Baseando-se nestes fatos responda:

a) Quantos gramas de iodato de bário ($Ba(IO_3)_2$), podem ser dissolvidos em 500,00 mL de água a 25 °C? Dados: $K_{PS} Ba(IO_3)_2 = 1,57 \times 10^{-9}$ e Massa Molar = 487 g mol⁻¹ **(4,0 pontos)**

Resp.:



$$K_{PS} Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}] \times [IO_3^-]^2$$

Considerando $[Ba^{2+}] = S$ e $[IO_3^-]^2 = 2 S$, temos:

$$K_{PS} Ba(IO_3)_2 = S \times (2 S)^2 = 4 S^3$$

$$S = (1,57 \times 10^{-9}/4)^{1/3} = 7,32 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{massa} = S \times M.M. \times V = 7,32 \times 10^{-4} \times 487 \times 0,5$$

$$\text{massa} = 0,1783 \text{ g}$$

b) No método de Volhard usa-se Fe^{3+} como indicador, ocorrendo à formação do complexo $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, de cor vermelha bem intensa. Escreva as reações químicas que ocorrem entre os íons prata e ferro (III) com o tiocianato. **(4,0 pontos)**

Resp:



c) Qual a concentração em mol/L de Ag^+ presente numa solução onde a $[\text{CrO}_4^{2-}]$ seja igual a $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L. Dado: $K_{\text{PS}} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1,3 \times 10^{-12}$. **(2,0 pontos)**

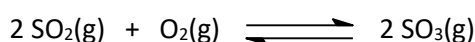
Resp:

$$K_{\text{PS}} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ag}^+] = (1,3 \times 10^{-12} / 1,0 \times 10^{-3})^{1/2} = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

3ª Questão

Na química da atmosfera, a reação química abaixo converte SO_2 (o dióxido de enxofre predominantemente na combustão de materiais que contem enxofre) em SO_3 , que pode combinar com água para formar ácido sulfúrico (e, portanto, contribui para a chuva ácida):



(a) Escreva a expressão da constante termodinâmica de equilíbrio (K_p). **(2,0 pontos)**

Resp:

$$K_p = \frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2 P_{\text{O}_2}}$$

(b) Calcule o valor de $\Delta_r G^0$ para este equilíbrio. **(2,0 pontos)**

Resp:

$$\Delta_r G^0 = 2 \Delta_f G^0(\text{SO}_3) - 2 \Delta_f G^0(\text{SO}_2) - \Delta_f G^0(\text{O}_2)$$

$$\Delta_r G^0 = 2 (-368,0 \text{ kJ mol}^{-1}) - 2 (-300,13 \text{ kJ mol}^{-1}) - 0 = -136 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0 = -136000 \text{ J mol}^{-1}$$

(c) Calcule o valor da constante de equilíbrio. **(4,0 pontos)**

Resp:

$$K_p = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}} = e^{\frac{-(-136000 \text{ J mol}^{-1})}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}} = 6,9 \times 10^{23}$$

(d) Se 2,00 bar de SO₂ e 2,00 bar de O₂ forem fechados em um sistema na presença de pouca quantidade de SO₃, em que direção o equilíbrio irá se deslocar? Justifique. **(2,0 pontos)**

Resp:

O equilíbrio se desloca para a direita, pois a constante de equilíbrio é grande e segundo o princípio de Le Chatelier o sistema tende a se deslocar para a direita para consumir o excesso de reagente, se comparado ao de produto.

Dados: $\Delta_f G^0(\text{SO}_3) = -368,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta_f G^0(\text{SO}_2) = -300,13 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 298 K.

$$\Delta_r G^0 = \sum_{\text{produtos}} \nu \Delta_f G^0 - \sum_{\text{reagentes}} \nu \Delta_f G^0$$

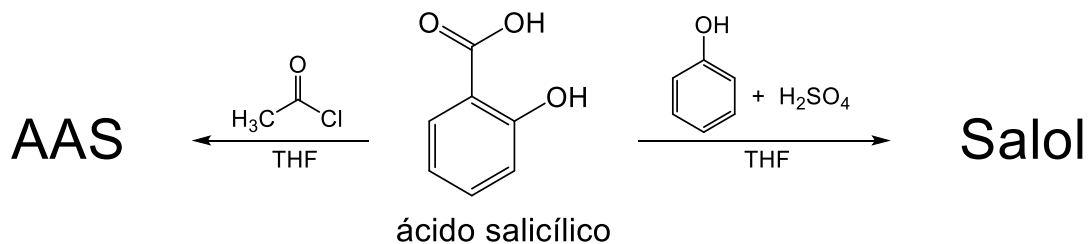
$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p$$

$$K_p = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

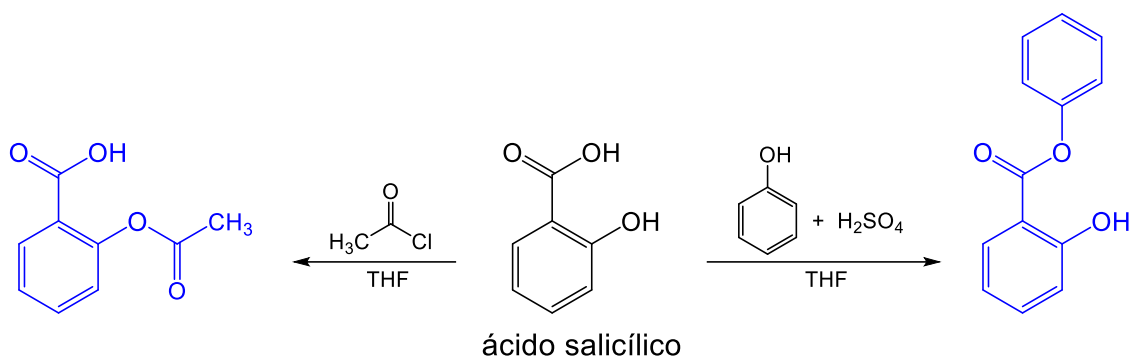
4ª Questão

A partir do **ácido salicílico**, foram preparados o **Ácido Acetil Salicílico (AAS)** e o **Salol**, utilizados na terapêutica como analgésico e antisséptico intestinal, respectivamente. Veja reação abaixo.



a) Proponha estruturas para o **AAS** e o **Salol**. (4,0 pontos)

Resp:

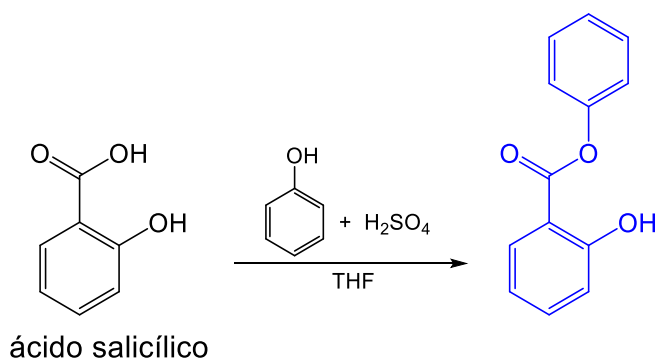


b) Qual é o nome IUPAC do ácido salicílico? Quais são as funções presentes neste composto? (3,0 pontos)

Resp: ácido 2-hidroxibenzoico ou ácido *o*-hidroxibenzoico. As funções presentes são ácido carboxílico e fenol.

c) Qual seria a quantidade de **Salol** obtida se fossem utilizados 5,00 g de ácido salicílico, sabendo que os demais reagentes estão em excesso? Detalhe, a reação tem um rendimento de 85%. (3,0 pontos)

Resp:



$$\begin{array}{ccc} \text{MM} = 138,12 \text{ g/mol} & \text{—————} & \text{MM} = 214,22 \text{ g/mol} \\ 5,00 \text{ g} & \text{—————} & \text{X} \\ & & \text{X} = 7,75 \text{ g} \end{array}$$

Levando em consideração que a reação tem rendimento de 85%

$$7,75 \text{ g} \text{ ----- } 100\%$$

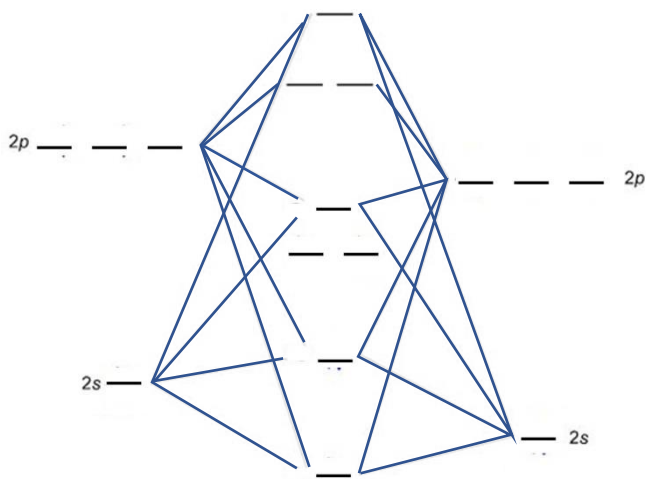
$$Y \text{ ----- } 85\%$$

$$Y = 6,59 \text{ g}$$

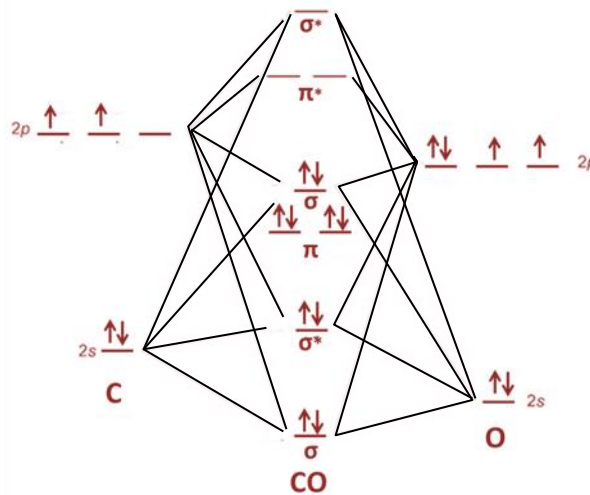
5ª Questão

O monóxido de carbono (CO) é um composto tóxico devido à sua capacidade para se ligar fortemente com o Fe^{2+} da molécula de hemoglobina.

(a) Preencha o diagrama de energia referente ao CO (use somente os elétrons de valência) com as respectivas simetrias dos orbitais e calcule a ordem de ligação. Essa molécula é paramagnética ou diamagnética? **(4,0 pontos)**



Resp:



$$OL = (e^- \text{ orbitais ligantes} - e^- \text{ orbitais antiligantes}) / 2 \Rightarrow OL = (8-2)/2 \Rightarrow OL=3$$

A molécula é diamagnética, pois não possui elétrons desemparelhados.

(b) Desenhe a estrutura de Lewis do CO e atribua as cargas formais. Explique por que o CO tem um momento de dipolo de apenas 0,12 D. **(4,0 pontos)**

Resp:

:C≡O:

Cargas formais:

Carbono: $4-5 = -1$

Oxigênio: $6-5 = +1$

Analisando a diferença de eletronegatividade dos átomos, se esperaria que a densidade eletrônica se concentrasse no átomo de oxigênio (o que não ocorre), sendo assim o momento de dipolo para essa molécula é baixo.

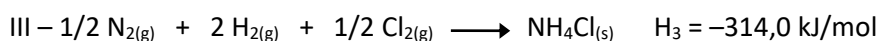
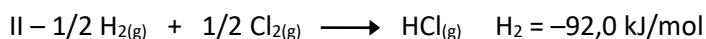
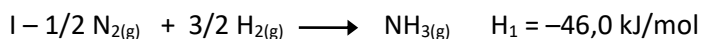
(c) Qual dos átomos (C ou O) provavelmente formará ligações com o íon Fe^{2+} da hemoglobina? **(2,0 pontos)**

Resp:

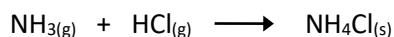
Devido ao carbono apresentar densidade eletrônica negativa espera-se que a ligação com a hemoglobina ocorra através desse átomo.

6ª Questão

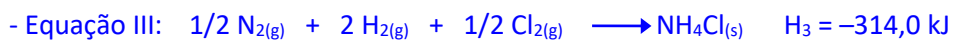
O cloreto de amônio (NH_4Cl) é um sólido incolor que, quando adicionado ao gelo, retarda sua fusão; por essa razão ele é espalhado sobre a neve nas rampas de esqui. As reações de formação de amônia, ácido clorídrico e cloreto de amônio são:



a) A partir dessas reações e utilizando a Lei de Hess, calcule o calor da reação: **(4,0 pontos)**



Resp:



Portanto, o calor da reação = **-176,0 kJ/mol**.

b) escreva a equação da reação de hidrólise do cloreto de amônio, explique porque este sal sofre hidrólise e sua solução aquosa tem menor que 7,0 ? **(3,0 pontos)**

Resp:



O íon amônio sofre hidrólise porque é derivado de base fraca.

O valor de pH será menor que 7,0 devido à liberação de H_3O^+ durante a hidrólise conforme a equação.

c) Qual o valor de pH de um litro da solução tampão contendo 0,500 mol de NH_3 e 0,150 mol de NH_4Cl ? Dado: $K_b = 1,81 \times 10^{-5}$. **(3,0 pontos)**

Resp:

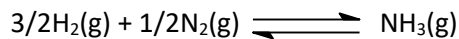
$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\text{pH} = 14 - 4,74 - \log (0,150/0,500)$$

$$\text{pH} = 9,78.$$

7ª Questão

Considere a seguinte reação de formação da amônia, que ocorre a 25,0 °C e 1,00 atm:



(a) Calcule ΔG da reação sabendo que a variação de entalpia é $\Delta H = -46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a variação de entropia é $\Delta S = -99,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. A reação é espontânea? **(3,0 pontos)**

Resp:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -46,1 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 298 \text{ K} (-99 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$\Delta G = -46100 + 29502 = -16598 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -16,60 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G < 0$, a reação é espontânea

(b) Discuta como cada termo energético (ΔH e ΔS), da reação anterior, favorece ou desfavorece a espontaneidade. **(3,0 pontos)**

Resp:

$$\Delta H < 0 \text{ favorece}$$

$\Delta S < 0$ desfavorece

(c) Calcule a temperatura na qual a reação atinge o equilíbrio. **(4,0 pontos)**

Dado: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Resp:

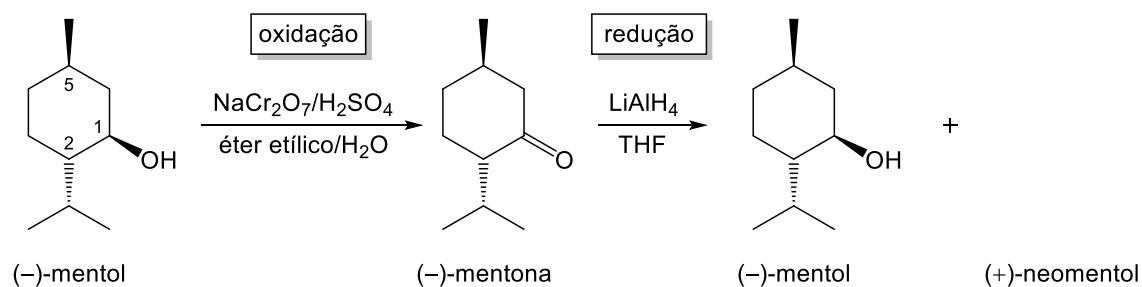
No equilíbrio, $\Delta G = 0$. Então, $\Delta H - T\Delta S$

$$\Delta H = T\Delta S \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-46100}{-99,6}$$

$$T = 462,85 \text{ k}$$

8ª Questão

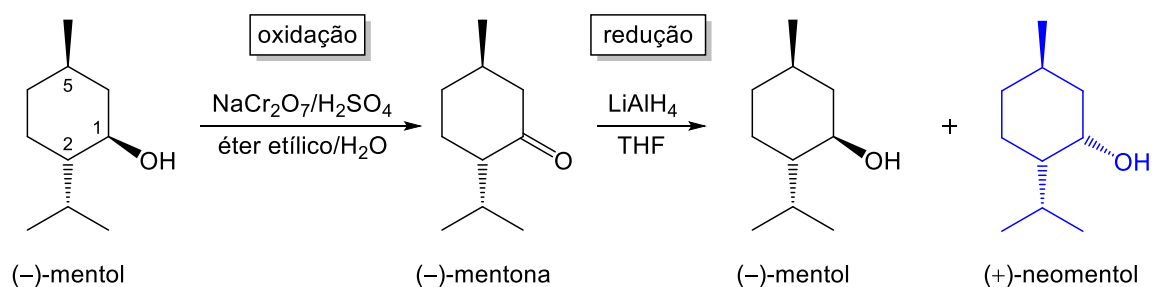
O (-)-mentol (majoritário) e a (-)-mentona (minoritário) são produtos naturais encontrados nos óleos essenciais extraídos de espécies do gênero *Mentha* sp., bastante utilizados em balas, gomas, cigarros, cremes, etc, devido a sensação e gosto agradáveis. Na síntese descrita abaixo a (-)-mentona foi o produto majoritário da reação (oxidação). No entanto na reação inversa (redução), para obtenção do (-)-mentol, foi obtida uma mistura de dois compostos (-)-mentol e (+)-neomentol.



a) Desenhe a estrutura do (+)-neomentol (com as descrições das estereoquímicas:

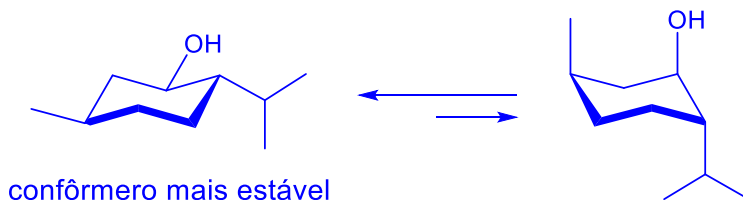
◀ ou). **(3,0 pontos)**

Resp:



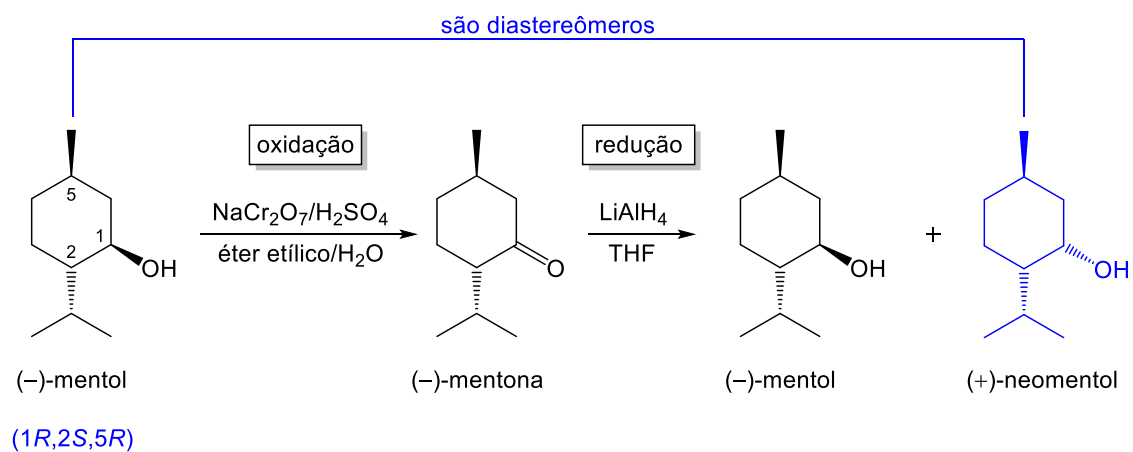
b) Desenhe a estrutura do (-)-mentol nas duas conformações cadeira possíveis e indique aquela que é mais estável. (3,0 pontos)

Resp:



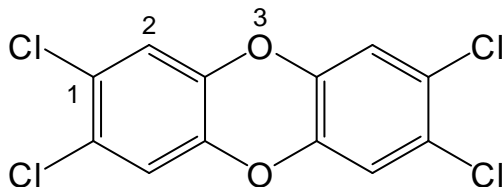
c) Quais são as estereoquímicas (*R* ou *S*) dos carbonos assimétricos (1, 2 e 5) do (-)-mentol? (3,0 pontos) Qual é a relação estereoquímica entre o (-)-mentol e o (+)-neomentol. (1,0 ponto)

Resp:



9ª Questão

O TCDD, ou 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina, é um composto altamente tóxico que ganhou notoriedade em 2004, quando foi utilizado no assassinato de um político ucraniano.



(a) Descreva a hibridização dos átomos assinalados (1, 2 e 3). **(3,0 pontos)** Essa molécula apresenta momento de dipolo? Justifique. **(3,0 pontos)**

Resp:

1: sp^2

2: sp^2

3: sp^3

Apesar dos átomos de oxigênio possuírem hibridização sp^3 , eles estão ligados à estrutura planar dos anéis benzênicos. A molécula é simétrica e portanto, não possui momento de dipolo.

(b) Quantas ligações pi (π) e sigma (σ) há na molécula? **(4,0 pontos)**

Resp:

24 ligações σ (sigma) e 6 ligações π (pi)

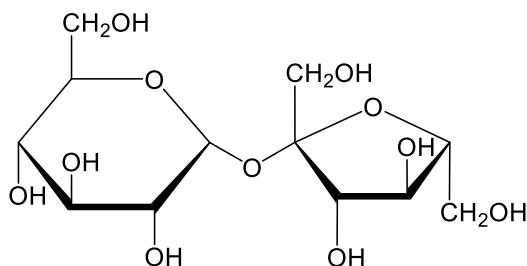
(c) Comparando o TCDD com o isômero proposto abaixo, qual deve ter maior ponto de fusão? Justifique. **(3,0 pontos)**

Questão anulada.

A pontuação foi redistribuída para as letras 'a' e 'b' desta questão, que passam a valer 6,0 e 4,0, respectivamente.

10ª Questão

Em solução ácida, o dissacarídeo sacarose (açúcar da cana) é convertido numa mistura dos monossacarídeos glicose e frutose numa reação de pseudo-primeira ordem. Num certo valor de pH, a meia-vida da sacarose é 28,4 min.



Sacarose

(a) Qual o tempo necessário para que a concentração de uma amostra de sacarose caia de 16,0 mmol L⁻¹ para 1,0 mmol L⁻¹? **(4,0 pontos)**

Resp:

16,0 mmol L⁻¹ → 8,0 mmol L⁻¹ → 4,0 mmol L⁻¹ → 2,0 mmol L⁻¹ → 1,0 mmol L⁻¹

Tempo total necessário = 4 × 28,4 min = 113,6 min

(b) Considerando a estrutura da sacarose (Figura), qual o tipo de interações intermoleculares predominante que ocorre nesta molécula? **(3,0 pontos)**

Resp:

Interações do tipo ligações de hidrogênio.

(c) Compare a solubilidade da sacarose em água (H₂O) e em clorofórmio (CH₃Cl). Em qual dos solventes ela seria mais solúvel? Justifique. **(3,0 pontos)**

Resp:

A água é um solvente polar que faz ligações de hidrogênio com a sacarose, ao contrário do clorofórmio que é um solvente de baixa polaridade, dessa maneira, a sacarose será mais solúvel em água.