



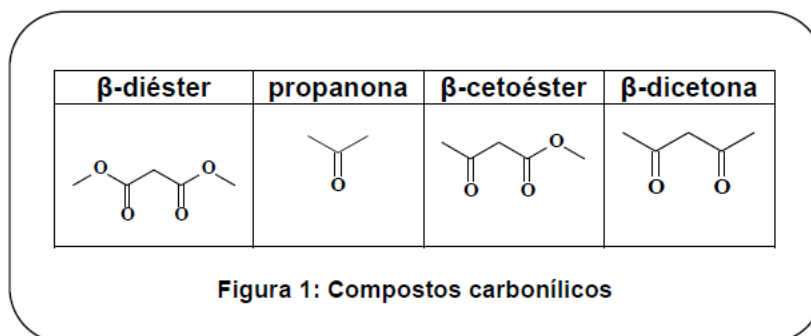
SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/1



1ª Questão (12,0 pontos)

A compreensão dos conceitos de acidez e basicidade dos compostos orgânicos são de grande relevância para o entendimento dos mecanismos químicos envolvidos em suas respectivas reações. O hidrogênio e o carbono apresentam eletronegatividades similares, o que significa que os elétrons que os mantêm são igualmente compartilhados pelos dois átomos. Conseqüentemente, de um modo geral, um hidrogênio ligado a um carbono não é ácido. O alto valor de pK_a ($pK_a = 50$) do etano é uma evidência da baixa acidez do hidrogênio ligado ao carbono com hibridização sp^3 . Entretanto, um hidrogênio ligado a um carbono com hibridização sp^3 adjacente a um carbono carbonílico é muito mais ácido que os hidrogênios ligados a outros carbonos com hibridização sp^3 . O carbono adjacente ao carbono carbonílico é denominado **carbono α (C α)**. Um hidrogênio ligado ao carbono α é denominado **hidrogênio α (H α)**. Por exemplo, o pK_a para a dissociação de um hidrogênio α de um aldeído ou de uma cetona está em torno de 16 a 20, e o pK_a para a dissociação de um hidrogênio α de um éster fica em torno de 25. Um hidrogênio α é mais ácido porque a base que se forma quando o próton é removido do carbono α é mais estável do que a base formada quando um próton é removido de outros carbonos com hibridização sp^3 . E a força do ácido é determinada pela estabilidade da base conjugada que se forma quando o ácido doa um próton.

Considerando-se a acidez e a basicidade dos compostos orgânicos e considerando-se as **Figuras 1 e 2**:



Compostos com carbono α	Valores de pK_a	Eletronegatividade relativa $O > C > H$
CH_3CN	25	$C\alpha/H\alpha$
	17	
$NC-CH_2-CN$	12	
	6	

Figura 2: Informações auxiliares:



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/1

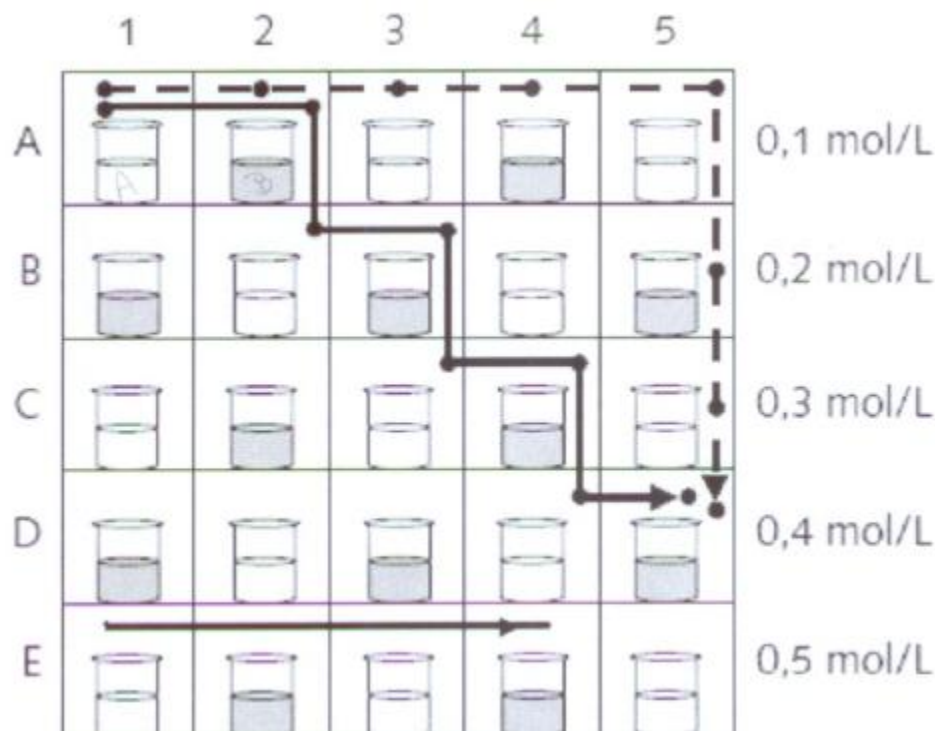


- Descreva os compostos apresentados na **Figura 1** em ordem decrescente de acidez.
- Descreva dois fatores que se combinam para aumentar a estabilidade da base que se forma quando um próton é removido de um carbono adjacente a um carbono carbonílico.
- Compare e justifique a diferença de acidez entre a propanona e a β -dicetona.

2ª Questão (12,0 pontos)

O quadro abaixo representa uma estante onde há béqueres que contêm o mesmo volume V de solução de HCl ou de NaOH (solução diferenciada pela tonalidade cinza, no desenho). As concentrações, em mol/L, são as mesmas numa mesma linha e estão indicadas ao lado do quadro. Usando um béquer de volume suficientemente grande, pode-se nele misturar os conteúdos de vários béqueres do quadro.

- Misturando-se todas as soluções que estão no caminho indicado pela linha tracejada, indo da posição A1 até a D5 inclusive, a solução final será ácida ou básica? Explique.
- Qual será a concentração do ácido ou da base na solução do item a)?
- Misturando-se todas as soluções que estão na sequencia indicada pela linha contínua, indo da A1 até a D5 inclusive, qual será o pH da solução final?
- Considerando agora que os béqueres (em branco) contêm ácido acético, calcule o pH da solução final obtida a partir do caminho indicado na estante E (E1 até E4). ($K_a = 1 \times 10^{-4}$, $K_w = 1 \times 10^{-14}$).





SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/1

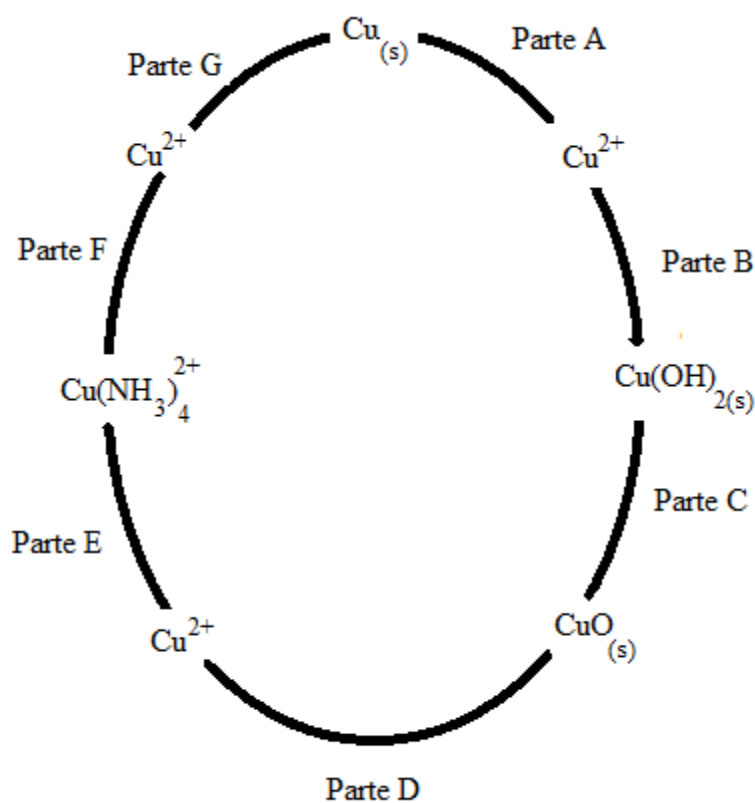


Informações auxiliares:

The pH Scale			
$[H^+]$ (M)	pH	$[OH^-]$ (M)	pOH
10^0 (1)	0	10^{-14}	14
10^{-1}	1	10^{-13}	13
10^{-2}	2	10^{-12}	12
10^{-3}	3	10^{-11}	11
10^{-4}	4	10^{-10}	10
10^{-5}	5	10^{-9}	9
10^{-6}	6	10^{-8}	8
10^{-7}	7	10^{-7}	7
10^{-8}	8	10^{-6}	6
10^{-9}	9	10^{-5}	5
10^{-10}	10	10^{-4}	4
10^{-11}	11	10^{-3}	3
10^{-12}	12	10^{-2}	2
10^{-13}	13	10^{-1}	1
10^{-14}	14	10^0	0

3ª Questão (12,0 pontos)

A Figura abaixo mostra um seqüência de reações químicas para a síntese de vários compostos de cobre tendo como material de partida o Cu(s).





SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/1

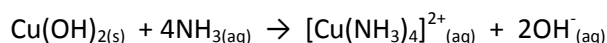


Os seguintes reagentes químicos foram utilizados nas etapas:

Etapa	Reagentes utilizados
Parte A	8 mL HNO ₃ 6,0 mol/L
Parte B	12 mL NaOH 4,0 mol/L
Parte C	-
Parte D	5 mL HCl 6,0 mol/L
Parte E	10 mL NH ₄ OH 6,0 mol/L
Parte F	10 mL H ₂ SO ₄ 6,0 mol/L
Parte G	0,25 gramas de Mg e 5 mL H ₂ SO ₄ 6,0 mol/L

Pede-se:

- Escreva a equação química completa que representa a reação da Parte A.
- Como você converteria Cu(OH)₂ em CuO na Parte C. Escreva a equação química completa.
- Qual a % (m/m) de conversão Cu como CuO sabendo que a massa inicial de Cu(s) (Parte A) é 0,20 gramas e a massa obtida de CuO é 0,15 gramas.
- A seguinte equação representa a reação química da Parte E:

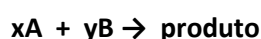


Quando ao composto $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}_{(aq)}$, pede-se:

- Dê o nome segundo a IUPAC.
- Qual é o número de oxidação e de coordenação do íon central no composto.

4ª Questão (12,0 pontos)

Os seguintes dados (Tabela 1) foram obtidos para a reação,



Experimento	[A] _{inicial}	[B] _{inicial}	T (sec.)	ln[A]	1/t (sec. ⁻¹)	ln (1/t)
1	0,0036	0,0040	28	-5,63	0,0357	-3,32
2	0,0030	0,0040	33	-5,81	0,0303	-3,50
3	0,0024	0,0040	42	-6,03	0,0230	-3,74
4	0,0018	0,0040	56	-6,32	0,0179	-4,03
5	0,0012	0,0040	83	-6,73	0,0120	-4,42

[] indica a concentração da espécie.

De acordo com os dados fornecidos e a reação supracitada, pede-se:

- Calcule o expoente, n, da equação de velocidade, $v = k' [A]^n$.
- Comente a ordem da reação para A e B.
- Qual a influencia sobre a velocidade da reação se duplicarmos a [A] ? e de [B] ?
- O reagente B foi totalmente removido da mistura de reagentes. Observou-se que a reação continua a ocorrer. Como isto é possível? Explique.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/1



5ª Questão (12,0 pontos)

A energia de ligação no NO é 632 kJ/mol e para cada ligação N-O no NO₂ é 469 kJ/mol. Usando a estrutura de Lewis e as energias médias de dissociação de ligação para N-O (210 kJ/mol) e para N=O (630 kJ/mol), explique:

- a) A diferença nas energias de ligação entre as duas moléculas.
- b) O fato de que as energias das duas ligações no NO₂ são iguais.