



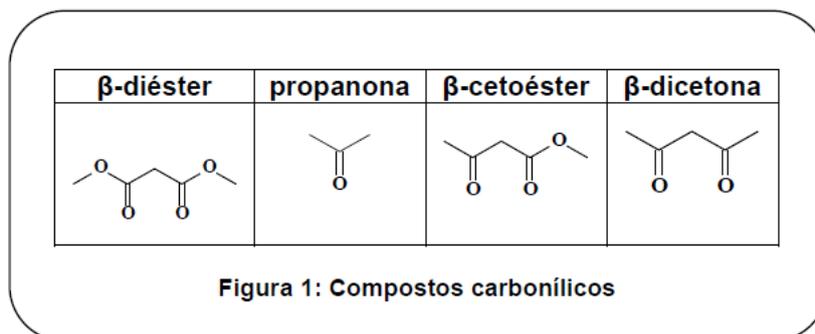
SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Avaliação Processo Seletivo 2014/1



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 pKa (pKa = 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  $\alpha$  (C $\alpha$ )**. Um hidrogênio ligado ao carbono  $\alpha$  é denominado **hidrogênio  $\alpha$  (H $\alpha$ )**. Por exemplo, o pKa para a dissociação de um hidrogênio  $\alpha$  de um aldeído ou de uma cetona está em torno de 16 a 20, e o pKa para a dissociação de um hidrogênio  $\alpha$  de um éster fica em torno de 25. Um hidrogênio  $\alpha$  é mais ácido porque a base que se forma quando o próton é removido do carbono  $\alpha$  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 $\alpha$	Valores de pKa	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

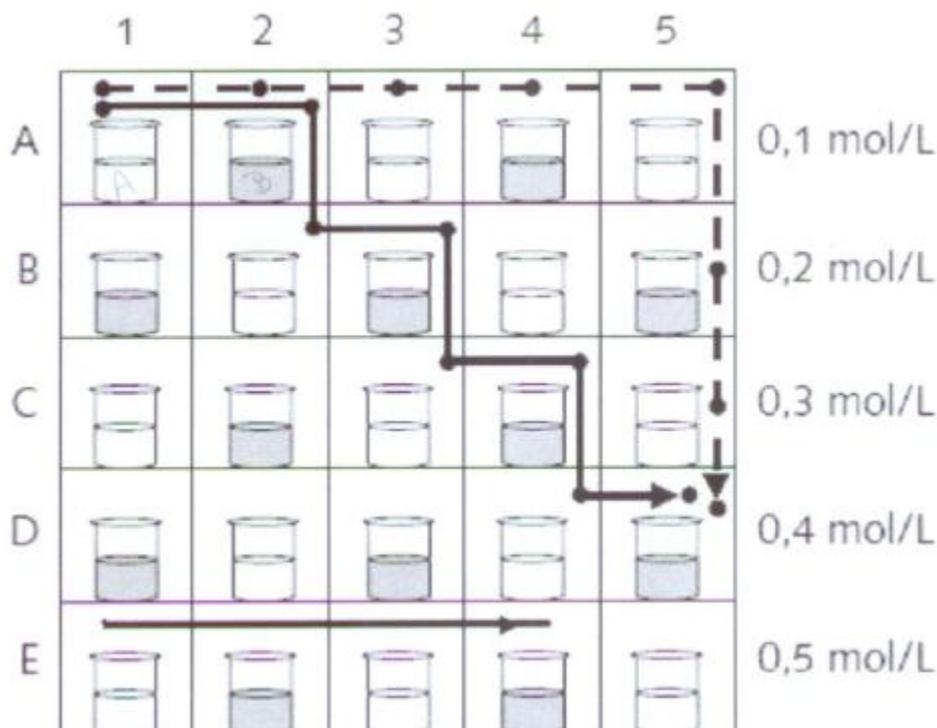


- Descreva os compostos apresentados na **Figura 1** em ordem decrescente de acidez.
- Descreva dois fatores que se combinam para aumentar a estabilidade da base que se forma quando um próton é removido de um carbono adjacente a um carbono carbonílico.
- Compare e justifique a diferença de acidez entre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



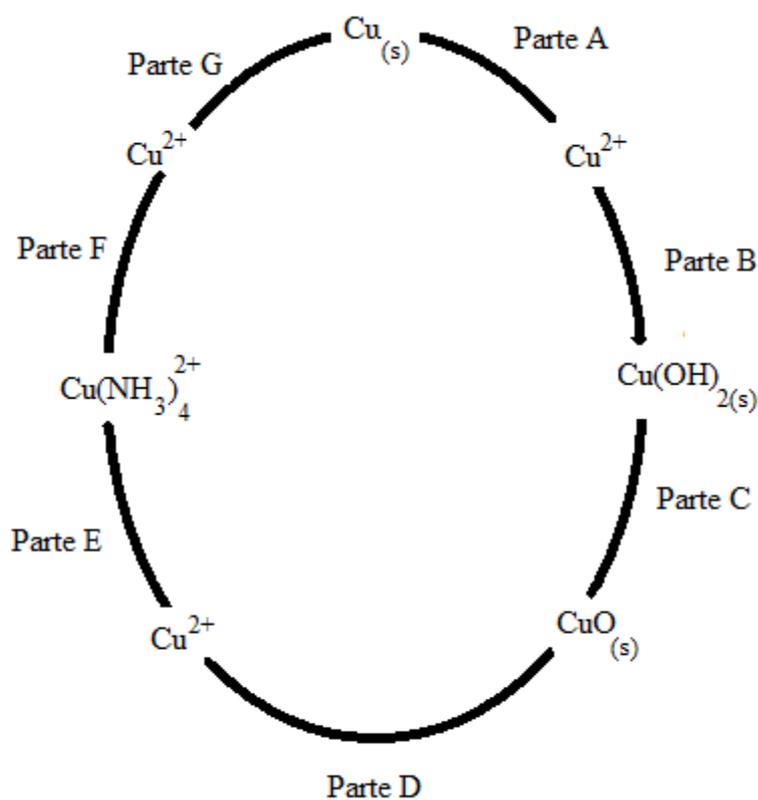
Informações auxiliares:

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**

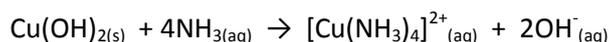


Os seguintes reagentes químicos foram utilizados nas etapas:

Etapa	Reagentes utilizados
Parte A	8 mL HNO <sub>3</sub> 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 <sub>4</sub> OH 6,0 mol/L
Parte F	10 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6,0 mol/L
Parte G	0,25 gramas de Mg e 5 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6,0 mol/L

Pede-se:

- Escreva a equação química completa que representa a reação da Parte A.
- Como você converteria Cu(OH)<sub>2</sub> 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:

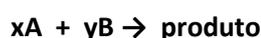


Quando ao composto  $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}_{(aq)}$ , pede-se:

- 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] <sub>inicial</sub>	[B] <sub>inicial</sub>	T (sec.)	ln[A]	1/t (sec. <sup>-1</sup> )	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,  $v = k' [\text{A}]^n$ .
- 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 NO<sub>2</sub> 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 diferença nas energias de ligação entre as duas moléculas.
- O fato de que as energias das duas ligações no NO<sub>2</sub> são iguais.