

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

FÍSICO-QUÍMICA

Questão 1

Em uma época, o gás doméstico utilizado para cozinhar, chamado gás de água (gás de síntese), era preparado como se segue:



A termodinâmica química tem como um dos objetivos determinar a espontaneidade dos processos químicos através dos valores de ΔG . Além disso, prever qual o sentido da reação é mais favorável a partir dos valores de pressão, temperatura, etc.

- A partir dos dados termodinâmicos listados abaixo, calcule $\Delta_R G^0$ a 298K e diga se a reação acima ocorrerá espontaneamente nessa temperatura.
- Se não, a partir de que temperatura a reação ocorrerá espontaneamente? Apresente os cálculos.
- Como a temperatura afeta no deslocamento do equilíbrio segundo o princípio de Le Chatelier para essa reação. Justifique.

Dados: $\Delta_f H^0 (\text{CO}) = -110,5 \text{ KJ/mol}$, $\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O (g)}) = -241,8 \text{ KJ/mol}$. $S_m^0 (\text{CO (g)}) = 197,9 \text{ J/K.mol}$, $S_m^0 (\text{H}_2 \text{ (g)}) = 130,6 \text{ J/K.mol}$, $S_m^0 (\text{H}_2\text{O (g)}) = 188,7 \text{ J/K.mol}$, $S_m^0 (\text{C (grafite)}) = 5,7 \text{ J/K.mol}$.

Questão 2

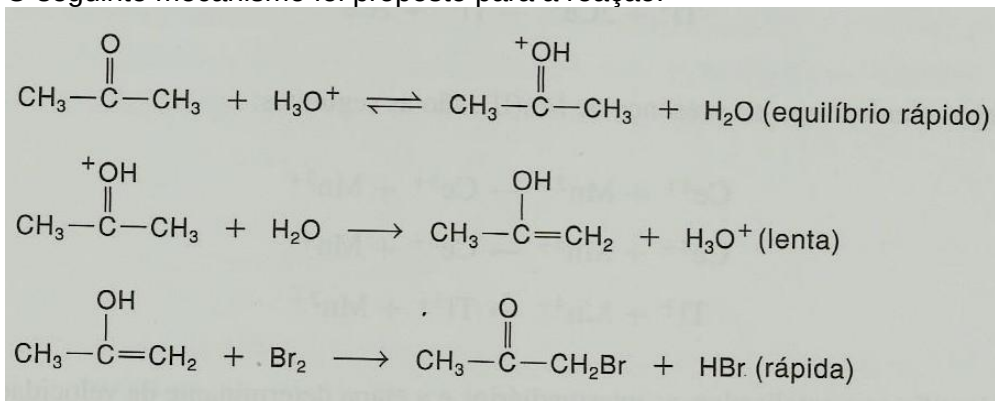
A bromação da acetona é catalisada por ácido de acordo com a seguinte reação:



A velocidade de desaparecimento do bromo foi medida para várias concentrações diferentes de acetona, bromo e íons H^+ em determinada temperatura com mostra a Tabela abaixo:

	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]/M$	$[\text{Br}_2]/M$	$[\text{H}^+]/M$	Velocidade de desaparecimento de $\text{Br}_2/M \cdot \text{s}^{-1}$
(1)	0,30	0,050	0,050	$5,7 \times 10^{-5}$
(2)	0,30	0,10	0,050	$5,7 \times 10^{-5}$
(3)	0,30	0,050	0,10	$1,2 \times 10^{-4}$
(4)	0,40	0,050	0,20	$3,1 \times 10^{-4}$
(5)	0,40	0,050	0,050	$7,6 \times 10^{-5}$

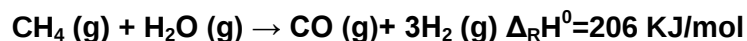
- Com base nos dados experimentais acima encontre qual é a lei de velocidade para essa reação, especificando a ordem de reação e a constante de velocidade experimental- k_{obs} .
- O seguinte mecanismo foi proposto para a reação:



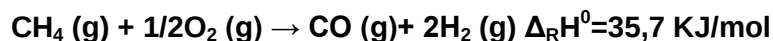
Mostre que o mecanismo é condizendo com os valores experimentais (lei de velocidade experimental) encontrada no item (a).

Questão 3

Cerca de 75% do hidrogênio produzido para uso industrial é preparado pelo processo de *reforma a vapor do metano*. Esse processo é realizada em dois estágios chamados de reforma primária e secundária. No estágio primário, uma mistura de vapor de água e metano a aproximadamente 30 atm é aquecida sobre um catalisador de níquel a 800 °C gerando hidrogênio e monóxido de carbono:



O estágio secundário é realizado a cerca de 1000 °C, na presença de ar, para converter o metano remanescente em hidrogênio:



A constante de equilíbrio, K_c , para o estágio primário é 18 a 800 °C.

(a) Calcule o valor de K_p para esse estágio.

(b) Se as pressões parciais de metano e de vapor de água fossem de 15 atm no início, quais seriam as pressões de todos os gases no equilíbrio do primeiro estágio?

Que condições de temperatura e pressão favoreceriam o aumento de K_p ?

QUÍMICA INORGÂNICA

Questão 1

Sobre os complexos responda:

- Quais são os planos de simetria que existem nos isômeros cis- e trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$? Identifique-os.
- Analise a possibilidade de isomeria ótica para espécies do tipo cis- e trans- $[\text{M}(\text{L-L})_2\text{A}_2]$, em que L-L é um ligante bidentado.

Questão 2

Explique em termos da TCC:

- O íon complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ é diamagnético, ao passo que $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é paramagnético;
- O íon complexo $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ absorve luz de frequência mais alta do que $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;
- $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ exibe um paramagnetismo muito menor do que $[\text{Mn}(\text{Py})_6]^{2+}$.

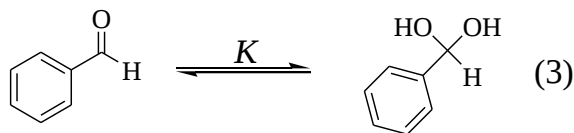
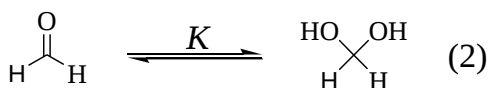
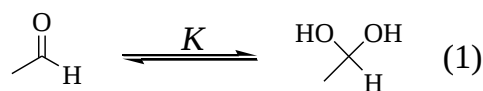
Questão 3

O níquel e a platina pertencem a mesma família na classificação periódica. Entretanto os complexos $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ e $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ possuem geometria, cores e propriedades magnéticas diferentes. Explique essas observações através da TCC.

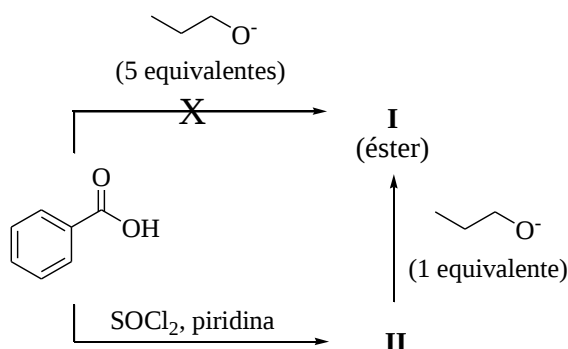
QUÍMICA ORGÂNICA

Questão 1

I) Ordene as três reações abaixo no que se refere ao favorecimento do equilíbrio na direção do produto de hidratação. Justifique sua resposta em termos de eletrofilicidade da carbonila (a partir dos efeitos eletrônicos (indutivos e ressonantes) atuantes).



II) O esquema abaixo mostra duas tentativas de obtenção de éster:



a) Inicialmente, não foi possível se obter o referido éster (I) pela reação de ácido benzoico com o alcóxido em questão, mesmo com excesso do nucleófilo. Justifique.

b) Foi obtido sucesso na síntese ao transformar o ácido benzoico em um derivado II, que foi seguidamente convertido no éster (I) pela ação de um equivalente do alcóxido.

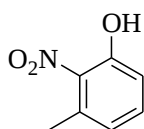
i) Justifique a necessidade de transformação do ácido benzóico do composto II.

ii) Apresente as estruturas e I e II.

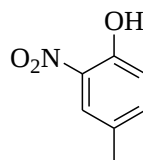
iii) Apresente o mecanismo de conversão do composto II no éster I.

Questão 2

I) Em um laboratório, foram encontrados dois frascos sem identificação, os quais continham 3-metil-2-nitrofenol (A) e 4-metil-2-nitrofenol (B).



A



B

No intuito de catalogar corretamente os frascos, foram obtidos espectros de RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) de cada uma das substâncias contidas nos frascos. Segue abaixo a descrição dos espectros – δ (ppm):

Espectro 1: 10,30 (sl, 1H); 7,35 (dd, 1H); 7,00 (d, 1H); 6,82 (d, 1H); 2,61 (s, 3H).

Espectro 2: 10,41 (sl, 1H); 7,87 (s, 1H); 7,38 (d, 1H); 7,05 (d, 1H); 2,34 (s, 3H).

(Dados: s = singlete; sl = singlete largo; d = dubleto; dd = duplo-dubleto)

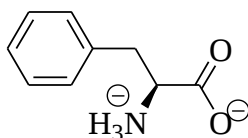
Correlacione as estruturas dos compostos **A** e **B** com os dados de RMN de ^1H obtidos dos espectros **1** e **2**, assinalando nas moléculas os deslocamentos químicos referentes a cada hidrogênio.

II) Os dados de infravermelho referentes a estiramento de ligação $\text{C}=\text{O}$ são de grande valia para o entendimento da eletrofilicidade de carbonilas. Com base neste raciocínio, correlacione os valores de número de onda fornecidos com as moléculas apresentadas abaixo. Justifique adequadamente sua resposta, incluindo ilustrações com estruturas químicas.

(**A**) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ () 1670 cm^{-1}

(**B**) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ () 1725 cm^{-1}

III) Abaixo está apresentada a forma dipolar do aminoácido (*L*)-fenilalanina. Ao se analisar o espectro de RMN de ^1H do referido aminoácido, os hidrogênios do grupo metilênico (CH_2) são observados com deslocamentos químicos distintos (mesmo estando conectados ao mesmo carbono). Justifique este fato.



Questão 3

Uma vez que o grupo carbonila de aldeídos pode ser um centro pró-quiral, a reação de (*R*)- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ com uma solução de $\text{CH}_3\text{O}^-/\text{CH}_3\text{OH}$ gera dois hemiacetais diastereoisoméricos.

- Do ponto de vista da estereoquímica, represente adequadamente a estrutura do substrato desta reação.
- Apresente as estruturas dos dois produtos desta reação, levando em conta aspectos estereoquímicos.
- Por que uma adição nucleofílica na carbonila gera dois produtos distintos?
- Caso o nucleófilo que reagisse com o substrato em questão fosse CH_3MgBr , seriam gerados dois produtos distintos? Justifique.

QUIMICA ANALITICA

Questão 1

O ozônio não é encontrado somente em sua forma natural na atmosfera, mas também é usado como um forte agente oxidante no tratamento de água. Uma maneira de medir a concentração de ozônio na água é por meio de sua absorção da luz ultravioleta. Uma solução de ozônio dissolvido em água fornece um percentual de transmitância de 83,4 por cento quando medido a 258 nm e usando-se um recipiente de amostra que tenha um caminho ótico de 5,00 cm. A absortividade molar do ozônio em 258 nm é conhecida como 2.950 L/mol.cm.

- a) Qual é a absorbância da amostra e qual é a concentração de ozônio na amostra?
- b) Se nenhuma outra espécie absorvente estiver presente na amostra, qual concentração de ozônio poderíamos esperar que fornecesse uma absorbância de 0,250 nessas condições?

Questão 2

Uma proveta em temperatura ambiente (25 °C) contém uma solução aquosa de íons cálcio e íons carbonato em contato direto com carbonato de cálcio sólido. É constatado que as atividades dos íons cálcio e íons carbonato são $7,0 \times 10^{-5}$, e sabe-se que a atividade do carbonato de cálcio sólido é igual a 1,0. Se essas substâncias estão em equilíbrio,

- (a) Escreva a reação;
- (b) qual é a constante de equilíbrio (K^0) dessa reação?
- (c) Qual é a mudança de energia livre padrão de Gibbs na reação?

Questão 3

A Potenciometria é uma técnica de análise eletroquímica que se baseia na medição de um potencial de célula com corrente essencialmente zero que passa através do sistema. O potencial medido está relacionado com a composição química dos dois eletrodos e as soluções nas quais estão colocados. Considerando os componentes de uma célula em potenciometria discorra sobre: a) Eletrodos de referência e seus principais tipos; b) Eletrodos indicadores e seus principais tipos.

RESPOSTAS – FISICO QUIMICA
