

**FQ-01. (1,5 ponto)** - Uma garrafa plástica de 2 litros contém ar, a 300 K e 11,5 bar de pressão manométrica. Quanto trabalho esse gás pode realizar se você puder expandi-lo até 1 bar?  
 a) isotérmica e reversivelmente; b) adiabática e reversivelmente c) calcule a energia liberada quando a garrafa explode nas condições citadas. Apresente suas considerações para cada situação.

Dados Adicionais:  $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ ;  $pV = nRT$ ;  $W_{\text{rev}} = \int pdV$  ;  $W_{\text{rev}} = nRT \ln(p_2/p_1)$  ;

$W_{\text{rev}} = (nRT/k-1)(1 - (p_2/p_1)^{(k-1)/k})$   $k = 1,67$  para gás monoatômico,  $k=1,4$  para gás diatômico e  $k=1,32$  para gás com moléculas maiores;  $\Delta U = Q - W$  e  $H = U + pV$ ;

$\Delta U = c_v \Delta T$ ;  $\Delta H = c_p \Delta T$  e  $c_p = c_v + R$ ; o  $c_p$  do ar é  $29,099 \text{ J/mol K}$

**FQ-02. (1,0 ponto)** - Para uma reação de primeira ordem:

(a) apresente a lei de velocidade da reação

i) na forma diferencial

ii) na forma integral

(b) mostre que a equação na forma integral pode ser utilizada para um conjunto de dados como uma equação da reta ( $y = ax + b$ );

(c) demonstre que a meia vida dessas reações independe das concentrações;

(d) a velocidade das reações depende da temperatura:

i) a equação de Arrhenius ( $k = A e^{(-E_a/RT)}$ ) foi obtida sob quais considerações em relação a temperatura?

ii) Compare na equação de Arrhenius, o fator pré-exponencial com o fator obtido na teoria das colisões. ( $k_{AA} = \sigma(4kT/\pi m)^{1/2} N_A^2 e^{(-E_a/RT)}$ ) e justifique porque a equação de Arrhenius não apresentava bons resultados.

iii) Na teoria das colisões qual a dependência do fator pré-exponencial com a temperatura?

**QA-01. (1,0 ponto)** - Considere a titulação de 25,00 mL de uma solução de piridina  $0,08364 \text{ mol L}^{-1}$  com uma solução de HCl  $0,1067 \text{ mol L}^{-1}$ .

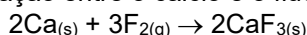
Determine o pH quando o volume consumido do ácido for de 4,63 mL.

Dado:  $K_b = 1,59 \times 10^{-9}$ .

**QA-02. (1,5 ponto)** - Quais as principais causas de desvio da lei de Beer? Explique porque os desvios da linearidade ocorrem em cada caso e proponha alternativas para evitá-los.

**QI-01. (1,0 ponto)** - Responda o que se pede:

(a) Explique a razão da reação entre o cálcio e o flúor não obedecer a equação equilibrada:



(b) Encontre as estruturas de Lewis, as geometrias dos pares de elétrons e as respectivas formas dos íons  $\text{IO}_4^-$  e  $\text{IO}_5^{3-}$ . Qual a hibridização do átomo I nestes íons?

(c) Desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do íon acetileno ( $\text{C}_2^{2-}$ ) e encontre o número de ligações  $\sigma$  e  $\pi$  neste íon.

**QI-02. (1,5 ponto)** - A tabela abaixo mostra três complexos octaédricos de ferro com diferentes ligantes e os respectivos valores dos máximos de absorção observados em seus espectros eletrônicos:

Complexos	Comprimento de onda de máxima absorção
$[\text{FeCl}_6]^{3-}$	920 nm
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	700 nm
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	291 nm

Sabendo-se que o complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  é de spin baixo e os outros dois são de spin alto, responda:

(a) Como pode ser interpretada a variação nos valores de absorção dos três complexos?

(b) Qual o valor da energia de estabilização do campo cristalino (EECC) dos complexos  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ?

(c) Algum desses complexos pode sofrer distorção tetragonal? Justifique sua resposta.

(d) Faça o preenchimento eletrônico dos orbitais atômicos e moleculares, do diagrama de níveis de energia, para o complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e diga a ordem de ligação  $\sigma$  e  $\pi$  entre o metal e cada ligante neste complexo.

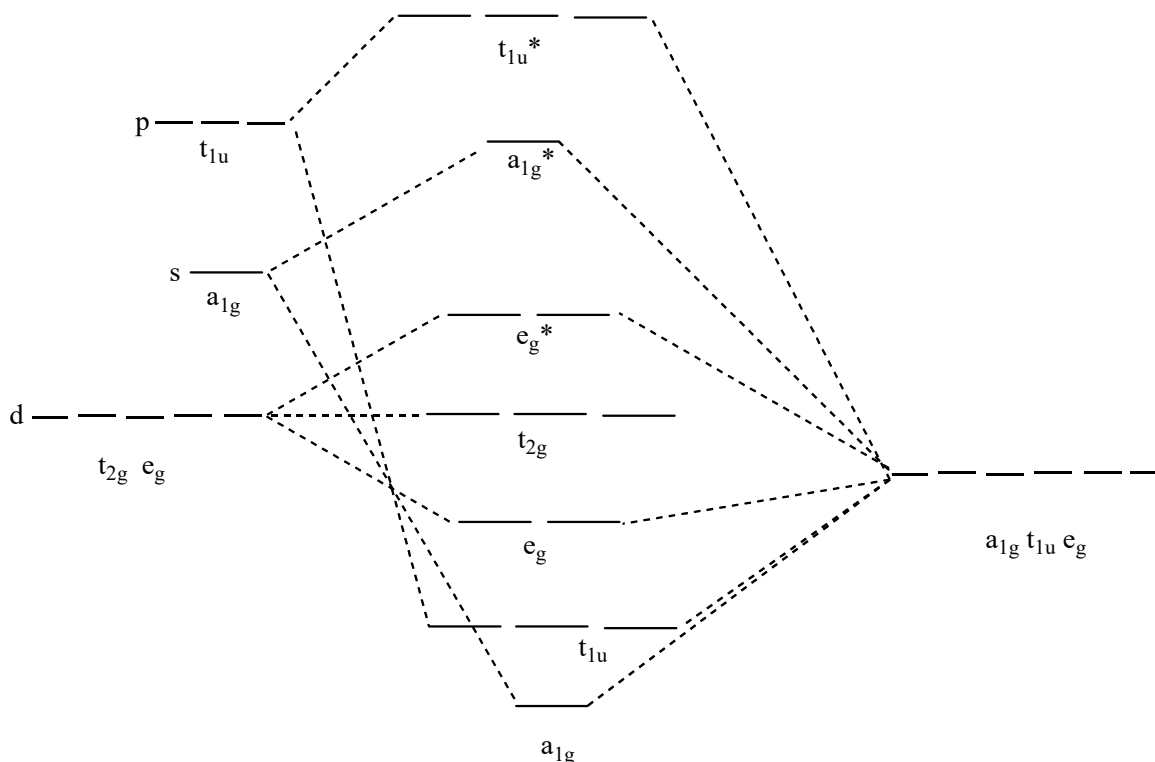
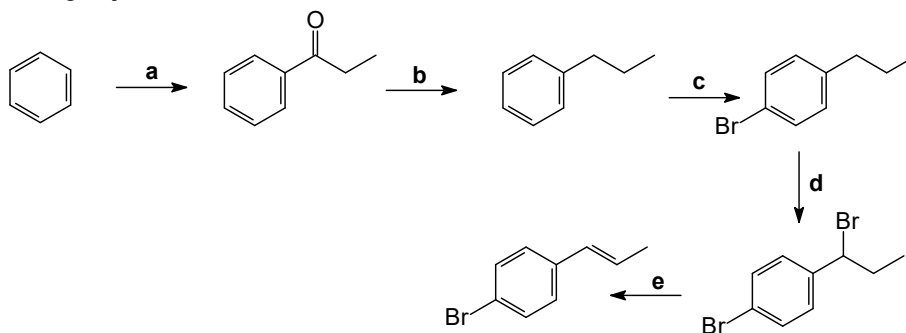


Diagrama de níveis de energia de um complexo octaédrico envolvendo apenas ligações  $\sigma$ .

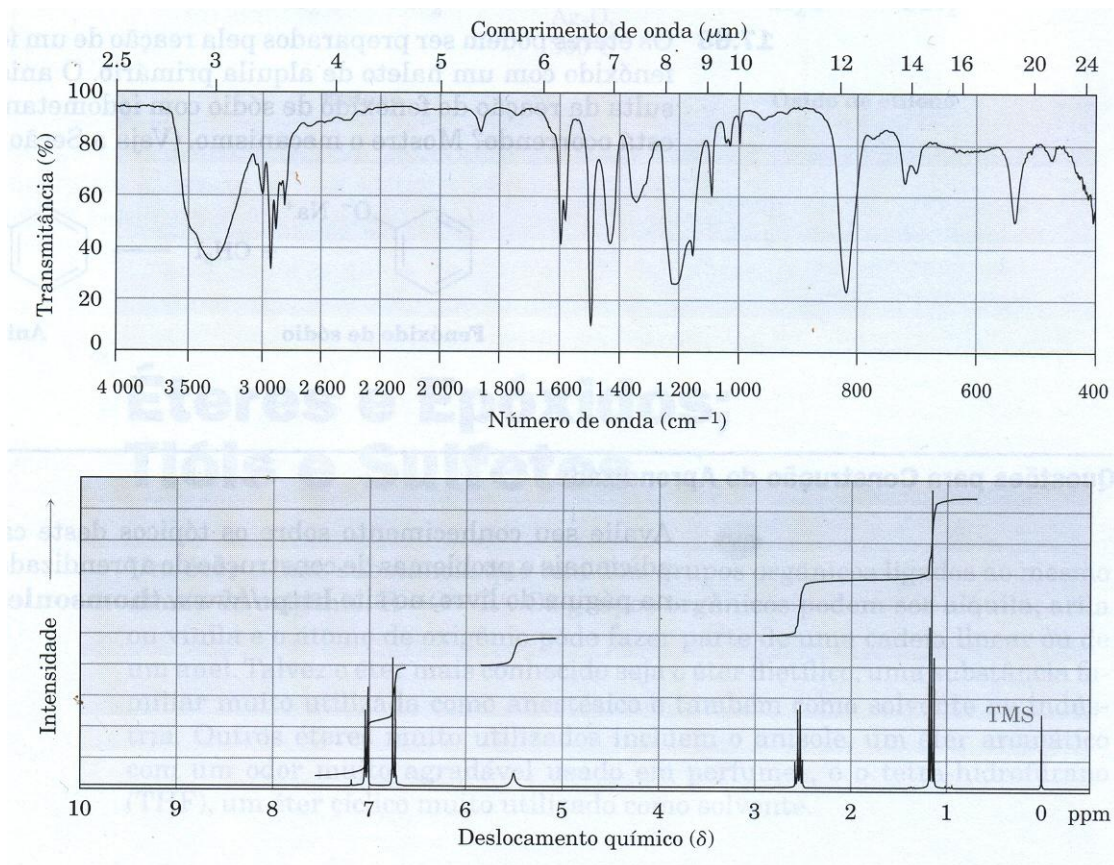
**QO-01. (1,5 ponto)** - Responda as questões que seguem:

- Indique os reagentes representados pelas letras **a-e** no seguinte esquema.
- O produto de uma das reações apresentadas no esquema tem um centro estereogênico. Indique a estrutura desta substância, represente os estereoisômeros correspondentes usando projeção de Fisher e atribua as designações *R/S*.



**QO-02. (1,0 ponto)** - Um composto **B**, cujo espectro de massas apresenta o pico do íon molecular com  $m/z$  122, foi obtido a partir do tratamento de **A** com cloreto de etila em presença de  $\text{AlCl}_3$ . Os espectros de IV e RMN  $^1\text{H}$  de **B** são mostrados a seguir. Observe que o sinal a  $\delta$  5,5 desaparece quando  $\text{D}_2\text{O}$  é adicionado.

- Proponha a estrutura de **B** com base nos espectros apresentados;
- Deduz a estrutura de **A**;
- Atribua cada pico do espectro de RMN ao correspondente hidrogênio da estrutura.
- Por que razão o hidrogênio correspondente ao sinal a  $\delta$  7,10 é mais desblindado do que o referente ao sinal a  $\delta$  6,75?



# TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

1 (IA)		Número atômico — 1 H 1,0										18 (0)					
2 (IIA)		Massa atômica — 1,0 H										17 (VIIA)					
1°	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17	18
2°	4	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	31	32	33	34	35	36
3°	19	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	51	52	53	54	55	56
4°	37	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	79	80	81	82	83	84
5°	55	57*	72	73	74	75	76	77	78	79	80	111	112	113	114	115	116
6°	87	89**	104	105	106	107	108	109	110	111	112	284	285	286	287	288	289
7°	Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Dh (268)	Sg (271)	Bh (272)	Hs (270)	Mt (276)	Ds (281)	Rg (280)	Cn (285)	Uut (284)	Flr (289)	Uup (293)	Uuq (294)	Uuq (294)	Uuo (294)
	1,0	6,9	9,0	10,8	12,0	14,0	14,0	15,0	16,0	16,0	17,0	27,0	28,1	31,0	32,1	35,5	39,9
	3	4	11	12	13	14	15	16	17	18	19	31	32	33	34	35	36
	Li	Be	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
	6,9	9,0	23,0	24,3	27,0	28,1	31,0	32,1	35,5	39,9	39,1	40,1	45,0	47,9	50,9	52,0	54,9
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
	23,0	24,3	27,0	28,1	31,0	32,1	35,5	39,9	39,1	40,1	45,0	47,9	50,9	52,0	54,9	55,8	58,9
	19	20	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh
	39,1	40,1	69,7	72,6	74,9	79,0	79,9	83,8	85,5	87,6	88,9	91,2	92,9	96,0	101,1	102,9	106,4
	37	38	49	50	51	52	53	54	55	56	57*	72	73	74	75	76	77
	Rb	Sr	In	Su	Sb	Te	I	Xe	Ra	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir
	85,5	87,6	114,8	118,7	121,8	127,6	126,9	131,3	132,9	137,3	138,9	178,5	180,9	183,8	186,2	190,2	192,2
	55	56	81	82	83	84	85	86	87	88	89**	104	105	106	107	108	109
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt
	132,9	137,3	204,4	207,2	209,0	(209)	(210)	(222)	(223)	(226)	(227)	(267)	(268)	(271)	(272)	(270)	(276)
	87	88	113	114	115	116	118	118	118	118	118	118	118	118	118	118	118
	Fr	Ra	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Lu	Yb	Lu
	(223)	(226)	232,0	237	244	243	247	247	251	252	257	258	259	262	262	262	262

Adaptada da Tabela Periódica da IUPAC/versão 2007 Acesso: [http://www.iupac.org/reports/periodic\\_table/](http://www.iupac.org/reports/periodic_table/)