

PONTUAÇÃO								
Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9
0,75	1,25	0,50	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25

Informações úteis:

Constante de Planck	h	$6,6261 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Faraday	F	96485 C.mol^{-1}
Velocidade da luz no vácuo	c	$2,9979 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	$1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante de Avogadro	N_A	$6,022110^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante dos gases	R	$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
CO_2 : $c_v / R = 3,466$; $\mu_{JT} = 1,11 \text{ K.atm}^{-1}$		Nitrogenio = $0,42 \text{ nm}$
$1\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$		

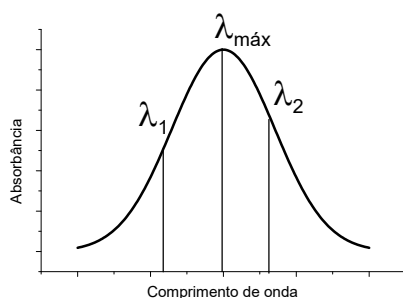
QUESTÃO 1

O modelo atômico de Bohr foi utilizado com bastante sucesso durante muito tempo conseguindo-se, de uma maneira ou outra, interpretar os dados de que se dispunha na época. Posteriormente, após 1926, com a resolução da equação de Schroedinger, desenvolveu-se o modelo do orbital atômico e, desta maneira, tanto os átomos quanto os íons e as moléculas foram reinterpretados, a partir de então, segundo essa teoria. Assim sendo, interprete, separadamente, cada uma das afirmações das alternativas abaixo, segundo o modelo atômico de Bohr e segundo o modelo do orbital atômico e faça comentários acerca destas comparações.

- Na distribuição eletrônica dos elementos do terceiro período, nenhum deles apresenta mais do que oito elétrons externos.
- Os elétrons mais externos do elemento de número atômico 24 não têm a mesma energia.

QUESTÃO 2

A figura abaixo representa um espectro característico de absorção de uma molécula na região do ultravioleta-visível.



- Quais as transições que são responsáveis por um espectro de absorção como o apresentado da figura acima? Represente essa transição através de um diagrama de energia.
- Explique porque a banda de absorção molecular é larga e não estreita, como ocorre no caso de espectro atômico.
- Explique porque a análise quantitativa por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-visível só é possível para soluções diluídas, geralmente de concentrações menores que $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Explique os dois principais motivos para que, na análise quantitativa, a curva de calibração seja obtida no comprimento de onda em que ocorre a máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e não em um comprimento de onda correspondente à subida ou descida da curva (como λ_1 ou λ_2).
- Faça um esboço das curvas de calibração obtidas em $\lambda_{\text{máx}}$ e em λ_1 .

QUESTÃO 3

Com relação às propriedades periódicas dos elementos responda:

- (a) De acordo com alguns valores calculados experimentalmente, pode-se afirmar que os raios atômicos e iônicos geralmente crescem de cima para baixo num grupo e decrescem da esquerda para a direita em um período. Sabemos também, que as nuvens eletrônicas não têm fronteiras bem definidas, então não podemos verdadeiramente falar de raio de um átomo ou de um íon. Entretanto, eles são calculados. Explique, detalhadamente, como estes raios são calculados.
- (b) A afinidade eletrônica geralmente cresce de baixo para cima num grupo ou família da Tabela Periódica. No entanto, afinidade eletrônica do flúor ($+328 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é menor do que a do cloro ($+349 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Explique.

QUESTÃO 4

O composto X, de fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Br}_2$, é opticamente inativo e, quando tratado com uma base forte, forma o hidrocarboneto Y, de fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$.

O composto Y, quando submetido a redução catalisada por platina, absorve dois mols de hidrogênio.

O composto Y reage com ozônio produzindo dois compostos distintos: Z, um aldeído de fórmula $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, e Glioxal, $(\text{CHO})_2$.

- (a) Escreva as equações químicas das reações citadas;
- (b) Identifique os compostos X, Y e Z;
- (c) Escreva a projeção de Fischer do composto X.

QUESTÃO 5

Um gás constitui o estado mais simples da matéria e representa um modelo excelente para abordagens de princípios termodinâmicos. Discuta os conceitos básicos de termodinâmica envolvidos (**o sistema, a fronteira, as vizinhanças, o estado inicial e final, as variáveis de estado, mudança de estado etc.**) Elabore um comentário fundamentado nas leis termodinâmicas e Calcule as quantidades: W , Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔG que se acham envolvidas na transformação descrita como segue:

Lata inteligente - VEJA, 03 de abril de 2002 - Suh Won-Gil, inventou uma latinha auto-refrigerante com características igual a qualquer outra. Ela funciona assim: dentro da lata, há uma serpentina oca, cheia de gás carbônico. No momento em que a embalagem é aberta, o gás é expelido rapidamente, esfriando a serpentina e, conseqüentemente a bebida. A temperatura cai de 30°C para 4°C em apenas quinze segundos. O gás não é prejudicial à camada de ozônio e, se vaziar para dentro da lata, não faz mal à saúde.

QUESTÃO 6

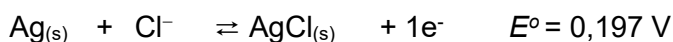
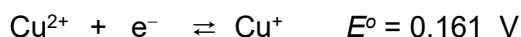
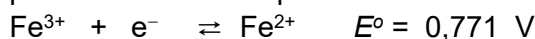
Um aluno de iniciação científica da UFPI obteve os complexos $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ em um de seus experimentos. Fazendo o espectro eletrônico destes complexos ele verificou que eles absorvem luz nos seguintes comprimentos de onda ($\lambda_{\text{máx}}$): 305 e 700 nm, respectivamente.

- Qual é o valor (em kJ mol^{-1}) do desdobramento do campo cristalino do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$?
- Qual é o complexo que apresenta o maior desdobramento do campo cristalino? Justifique sua resposta.
- Preencha o diagrama de níveis de energia, do complexo $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, levando-se em conta tanto às ligações σ quanto às ligações π .
- Qual é o valor da ordem de ligação σ e π entre o metal e cada um dos ligantes no complexo $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

QUESTÃO 7

A volumetria de oxi-redução envolve reação química que ocorre com transferência de elétrons entre o analito e o titulante. Considere uma titulação de 50,0 mL de uma solução de Fe^{3+} 0,025 mol L^{-1} por uma solução de Cu^+ 0,050 mol L^{-1} . Para detecção do ponto final foram usados eletrodos de Pt e de $\text{Ag} | \text{AgCl}$ saturado.

- Escreva a reação balanceada da titulação.
- Escreva duas equações de Nernst diferentes para a reação global da pilha.
- Calcular E para os seguintes volumes de Cu^+ adicionados: 1,0; 25,0 e 30,0 mL.
- O ponto final de uma titulação pode ser feitos por vários métodos. Descreva como podemos detectar o ponto final visualmente.

**QUESTÃO 8**

Pergunta como: a gasolina e a madeira são estáveis ao ar? a nossa concepção do dia a dia diz que sim, a termodinâmica diz que não, pois ambas reagem com o O_2 . Isso mostra que a termodinâmica fornece informações, mas não é o suficiente para uma conclusão completa deste simples fato. Esta “estabilidade” precisa de mais explicações.

- Descreva as leis fundamentais das velocidades de reação.
- Quais os métodos experimentais de determinação da velocidade de reação?
- Mostre que para uma reação química de ordem n o tempo de meia-vida é dado por:

$$t_{1/2} = k/a^{n-1}$$

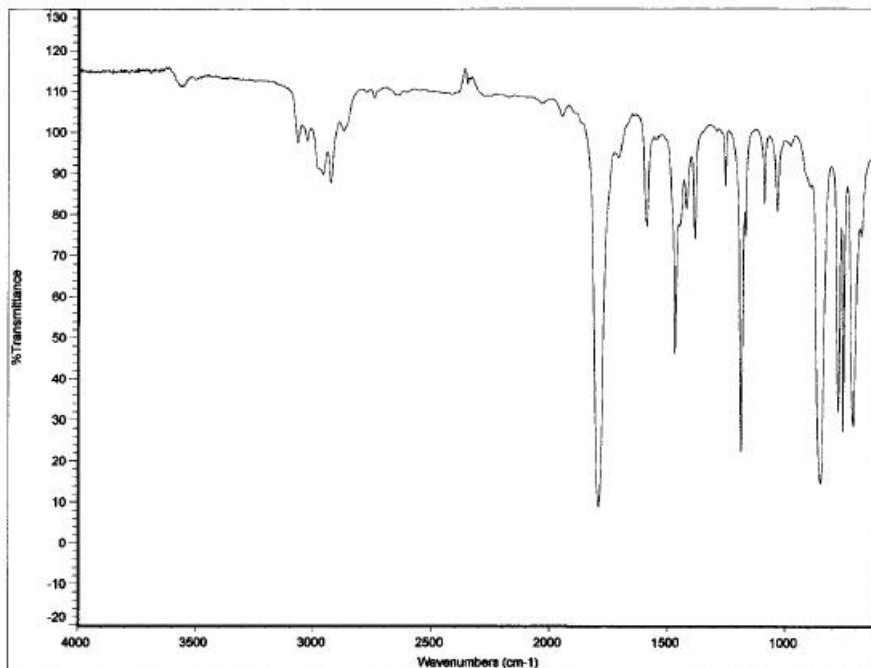
- Faça uma comparação entre a teoria das colisões e do estado de transição. A densidade de colisões $Z = 5 \times 10^{34} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$, do nitrogênio gasoso a temperatura ambiente é expresso por:

$$Z_{AA} = (4kT/m)^{1/2} N_A^2 [A]^2$$

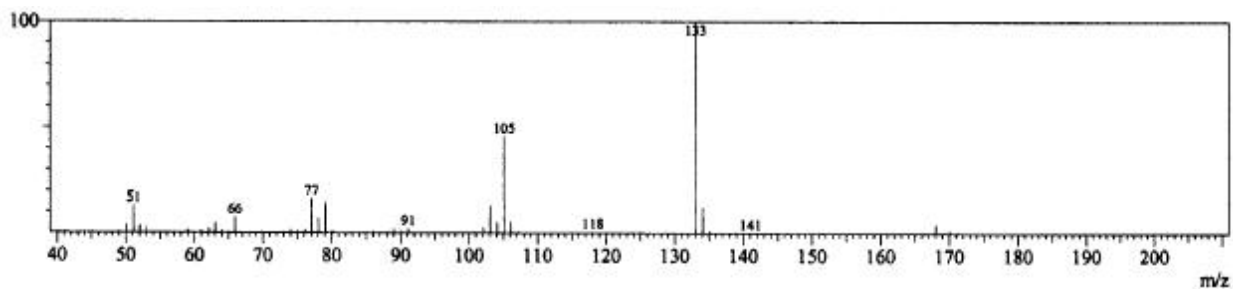
Quantos moles de colisões por segundo por metro cúbico?

QUESTÃO 9

Os espectros de Infravermelho (IV) e de Massas (EM) de um **derivado do ácido benzóico** são mostrados abaixo:



Principais absorções do IV: 1791, 1467, 1186, 851, 774, 711 cm^{-1} .



Principais picos do EM*: $m/z = 170$ (1,13%); 168 (3,91%); 133 (100%), 105 (60%)

* abundâncias relativas entre parênteses

Resposta:

- Sugira uma estrutura para o composto consistente com estes dados;
- O que indica a absorção em 1791 cm^{-1} , no IV?
- O que indica a presença dos picos em m/z 170 e 168, no EM?
- Proponha estruturas para os fragmentos correspondentes aos picos $m/z=105$ e $m/z=133$.

Questão _____

Código: