



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

EXAME DE CAPACIDADE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PRIMEIRO SEMESTRE, 2015

NOME COMPLETO

INSTRUÇÕES

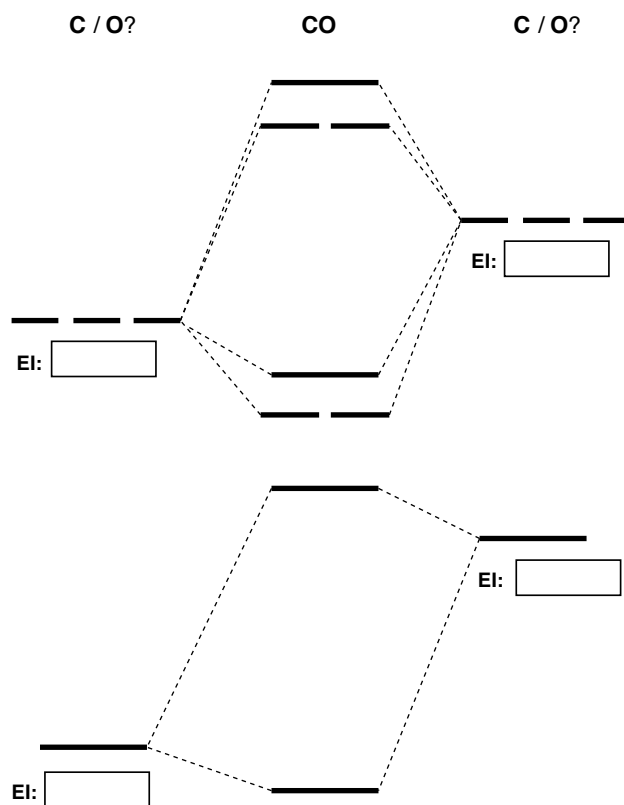
- Escreva seu nome de forma legível no espaço acima.
- É expressamente proibido assinar ou fazer qualquer anotação que permita a identificação do candidato nas demais folhas desta prova.
- Este caderno de questões deverá ser entregue na íntegra ao final da prova.
- Não remova o grampo.
- Responda cada questão à caneta e no espaço destinado a ela.
- Quando houver cálculos, apresente somente as etapas fundamentais para deixar clara sua resposta.
- O uso de calculadora é permitido. Não é permitido o uso de qualquer dispositivo eletrônico de telecomunicação (e.g., telefones celulares, *smartphones* e *tablets*).
- O verso de cada página poderá ser usado para rascunho. Qualquer informação anotada no rascunho será desconsiderada na correção.

1

O diagrama de energia ao lado foi preparado para representar parcialmente a distribuição eletrônica nos orbitais moleculares do monóxido de carbono. A tabela embaixo do diagrama apresenta as energias de ionização (EI) correspondentes aos orbitais de valência dos átomos de C e O. Dados: ${}_6\text{C}^{12}$ e ${}_8\text{O}^{16}$.

a) Complete os quadros de resposta com os valores das energias de ionização (EI) obtidos da tabela e distribua adequadamente os elétrons nos orbitais do C, O e CO. Escreva ao lado de cada orbital molecular do CO sua classificação (tipo).

NÃO EScreva NESSA ÁREA



Átomo	EI (kJ mol ⁻¹)
O	3116
	1524
C	1872
	1023

b) Escreva as duas estruturas de Lewis mais importantes do monóxido de carbono e indique *com a seta adequada* qual a relação entre elas.

1

NÃO ESCREVA NESTA ÁREA

c) Qual a ordem de ligação da molécula de CO no estado fundamental? Esta molécula é paramagnética ou diamagnética? Justifique sua resposta.

d) A diferença de eletronegatividade entre os átomos de C e O é grande. Entretanto, o momento de dipolo elétrico da molécula de monóxido de carbono é da ordem de apenas 0,1 D (debye). Explique este dado experimental.

2

NÃO ESCREVA NESTA ÁREA

Em temperatura ambiente e pressão constante, foi preparada uma solução hidroalcoólica misturando-se 40 mL de etanol puro e 60 mL de água pura. Contudo, o volume final obtido foi menor do que 100 mL, ou seja, o volume final da solução é menor do que a soma dos volumes de seus componentes. Considerando que nenhuma reação ocorreu entre as duas substâncias, responda às questões abaixo.

a) A partir dos volumes molares (V_m) da água e do etanol a 25 °C e considerando os volumes destas substâncias usados para preparar a solução, apresente a estrutura do complexo água-etanol médio formado por quatro moléculas. Caso seja necessário, arredonde os valores calculados para os primeiros números inteiros. Suponha que a interação entre a água e o etanol tenha preferência sobre as interações água-água e etanol-etanol. Dados: $V_m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $V_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 59 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

b) Em temperatura ambiente, a densidade da água é igual a 0,997 g/mL, a do etanol é 0,789 g/mL. Todavia, a densidade de uma mistura 50% (m/m) etanol/água é 0,909 g/mL. Usando esses dados, mostre qual o percentual de contração de volume para uma mistura 50% (m/m) de etanol e água.

3

NÃO ESCREVA NESTA ÁREA

Deseja-se preparar uma solução tampão com $\text{pH} = 5,0$ e concentração total igual a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. O laboratório dispõe das soluções indicadas na tabela ao lado.

a) Existem três combinações possíveis de duas das soluções apresentadas na tabela para preparar o tampão desejado. Indique quais são elas apresentando os equilíbrios pertinentes e justifique sua escolha a partir do conceito de solução tampão.

Ácido, base ou sal	K_1	Conc. (mol L^{-1})
HCl	-	0,50
NaOH	-	0,50
Ácido Fórmico	$K_a = 1,0 \times 10^{-4}$	0,50
Ácido Acético	$K_a = 1,7 \times 10^{-5}$	0,50
Ácido Bórico	$K_a = 6,4 \times 10^{-10}$	0,50
Ácido Fosfórico	$K_{a1} = 2,2 \times 10^{-2}$ $K_{a2} = 1,6 \times 10^{-7}$ $K_{a3} = 1,0 \times 10^{-12}$	0,50
Acetato de sódio	$K_h = 5,7 \times 10^{-10}$	0,50
Borato de sódio	$K_h = 1,6 \times 10^{-5}$	0,50
Formiato de sódio	$K_h = 1,0 \times 10^{-10}$	0,50

K_a = constante de dissociação do ácido.
 K_h = constante de hidrólise do sal.

b) Qual seria a proporção entre as concentrações de ácido e da base conjugada para preparar o tampão desejado?

3

NÃO ESCREVA NESTA ÁREA

c) Como proceder para preparar 1,0 L dessa solução tampão? Mostre todos os cálculos para uma das combinações propostas no *item 3a*.

A tabela abaixo apresenta dados termodinâmicos para a dissociação de ácidos etanóicos a 298 K.

d) Complete a tabela (dados obtidos de: Calder e Barton, *J. Chem. Educ.* **48**: 338 (1971)).

Dados: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

	Ác. acético	Ác. cloroacético	Ác. dicloroacético	Ác. tricloroacético
$\Delta_r H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	-0.57	-4.69	-0.42	4.18
$T\Delta_r S^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	-27.49		-7.49	
$\Delta_r G^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	26.92	16.40	7.07	1.69
$\text{p}K_a$	4.7	2.9	1.2	

e) Apresente uma explicação para a grande diferença de acidez observada entre o ácido acético e ácido tricloroacético baseada na estabilidade relativa ácido/base conjugada. Mostre as estruturas/equações químicas pertinentes.

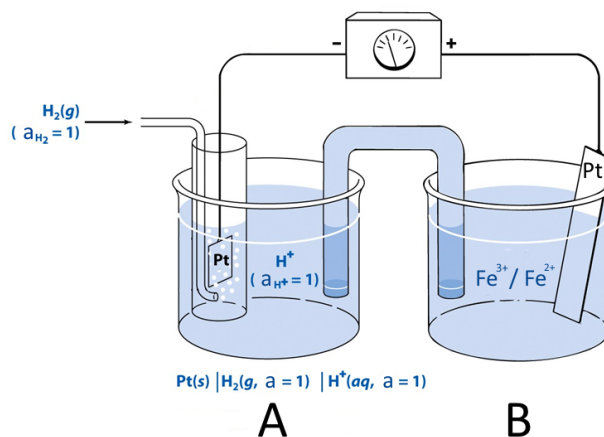
f) Considerando os valores de $\Delta_r H^0$ e $T\Delta_r S^0$ apresentados na tabela, você diria que a sua explicação do item 3e para a diferença de acidez está correta? Justifique a sua resposta.

4

NÃO ESCREVA NESTA ÁREA

Um tampão redox contém um agente oxidante e o agente redutor conjugado no reservatório B da célula galvânica apresentada abaixo.

- a) Calcule o potencial da célula galvânica quando esta contém 5 mmol de Fe^{3+} e 15 mmol de Fe^{2+} .



- b) Considerando que a reação eletroquímica entre Fe^{3+} e Fe^{2+} é rápida e reversível, que tipo de reação eletroquímica vai ocorrer na superfície do eletrodo de Pt se uma diferença de potencial externa de 1,0 V for aplicada na cela eletroquímica apresentada no item 4a? Apresente e justifique todas as suposições usadas para solucionar o problema.

5

NÃO ESCREVA NESTA ÁREA

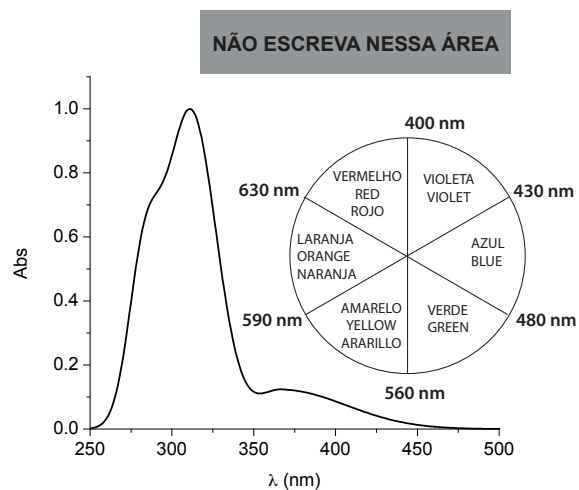
As análises de três compostos contendo platina, amônia e cloreto forneceram as seguintes composições: $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (composto **1**), $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ (composto **2**) e $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (composto **3**).

a) O número de íons Cl^- em solução por fórmula unitária dos compostos **1**, **2** e **3** é, respectivamente, dois, um e zero. Em todos os compostos, a platina possui número de coordenação 4. Os compostos **1** e **2** não apresentam isomeria, mas o composto **3** tem dois isômeros possíveis. Considerando essas informações, desenhe a estrutura de todos os compostos de platina, incluindo os isômeros.

b) Sabe-se que a solubilidade em água de um dos isômeros do composto **3** é 2,53 g/L enquanto a do outro isômero é 0,37 g/L. Identifique o isômero mais solúvel, justificando a sua resposta.

5

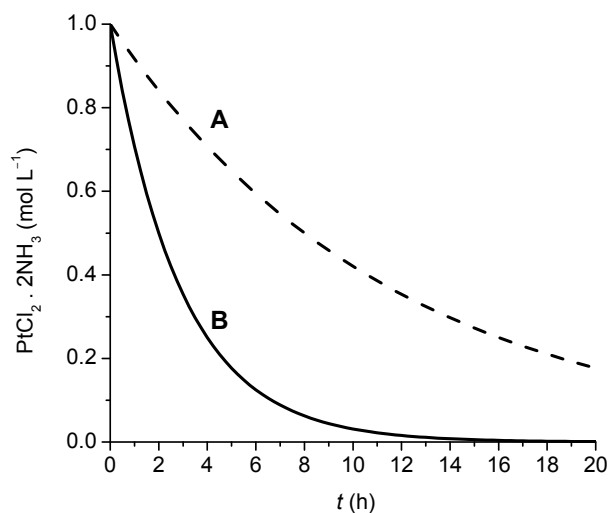
c) Ao lado é apresentado o espectro de absorção normalizada (Abs) de um isômero de $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. A *roda de cores* (disco de Newton) permite fazer relações aproximadas entre cores absorvidas e cores observadas, de modo que as cores complementares são mostradas em lados opostos da roda. Usando o disco de Newton, indique qual a cor do complexo. Justifique.



6

As curvas cinéticas de solvólise de um dos isômeros de $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ em água e em solução aquosa de NaCl (saturada) são apresentadas ao lado.

a) Identifique qual curva cinética mostra a reação em água e qual mostra a reação em NaCl(aq). Justifique sua resposta.



b) Determine os tempos de meia-vida de $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ nas condições A e B. Explique sucintamente seu raciocínio.

6

NÃO ESCREVA NESSA ÁREA

c) Determine a ordem das reações A e B. Explique sucintamente seu raciocínio.

d) Calcule as constantes de velocidade para a solvólise de $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ nas condições A e B. Dados: leis de velocidade integradas para reações de ordem 0, 1 e 2 são: $[A] = [A]_0 - kt$, $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ e $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$, respectivamente.