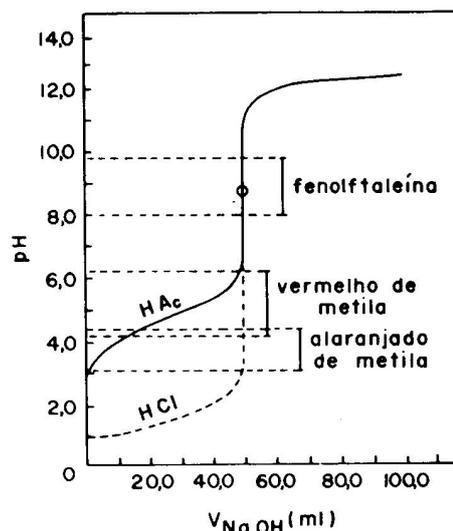


QUESTÃO_1 As curvas abaixo correspondem à titulação de 50,00 mL de HCl a 0,1000 mol.L⁻¹ com NaOH a 0,1000 mol.L⁻¹, e à titulação de 50,00 mL de ácido acético (HAc) a 0,1000 mol.L⁻¹ com NaOH a 0,1000 mol.L⁻¹ (K_w = 10⁻¹⁴; K_{aHAc} = 1,8.10⁻⁵).

- Calcule o pH no ponto de equivalência para a titulação de HCl com NaOH.
- Calcule o pH no ponto de equivalência para a titulação de HAc com NaOH.
- Explique como é feita a escolha do indicador que leva a erro desprezível na determinação do ponto final.
- Baseado em sua explicação e nas curvas acima, quais os indicadores podem ser utilizados para a análise de cada ácido?



QUESTÃO_2 Muitos constantes de equilíbrio na literatura foram calculadas usando o estado padrão para pressão no valor de 1 atm (1,01325 bar). Mostre que:

- a correspondente constante de equilíbrio com a pressão padrão de **1 bar** pode ser calculada usando a expressão $K(\text{bar}) = K(\text{atm}) \cdot (1,01325)^{\sum \nu_i}$, onde ν_i são os números estequiométricos dos reagentes gasosos;
- a correspondente energia de formação de Gibbs será calculada segundo a expressão $\Delta_f G_i^\circ(\text{bar}) = \Delta_f G_i^\circ(\text{atm}) - (0,109 \times 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \cdot T \cdot \sum \nu_i$, onde ν_i são os números estequiométricos dos reagentes e produtos gasosos na reação de formação;
- Com base nas informações fornecidas, calcule o $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$ para reação da decomposição de carbonato de cálcio a 1000 K, supondo a capacidade calorífica a pressão constante ($\Delta_r C_p^\circ$), independente da temperatura.

Pressão do CO₂(g) em equilíbrio com CaCO₃(s) e CaO(s) a várias temperaturas

t/ °C	500	600	700	800	897	1000	1100	1200
P _{CO₂} /P ^o	9,2x10 ⁻⁵	2,39x10 ⁻³	2,88x10 ⁻²	0,2217	0,987	3,820	11,35	28,31

Dados termodinâmicos a 298,15 K e 1 bar

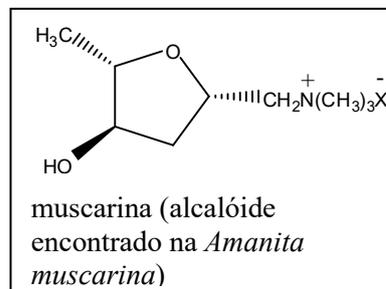
Substância	$\Delta_f G^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f H^\circ$ kJ mol ⁻¹	\bar{S}° J.K ⁻¹ mol ⁻¹	\bar{C}_p° J.K ⁻¹ mol ⁻¹
CO ₂ (g)	-393,509	-394,359	213,74	37,11
CaO(s)	-635,09	-604,03	39,75	42,80
CaCO ₃ (s)	-1206,92	-1128,79	92,9	81,88

QUESTÃO_3 Com base no íon fulminato, representado por CNO⁻:

- Ilustre três estruturas de Lewis possíveis.
- Encontre as cargas formais dos átomos de cada uma das estruturas anteriores e preveja a estrutura mais razoável.
- Os sais HgCNO e AgCNO são reconhecidamente explosivos (instáveis). Qual a razão desta instabilidade?

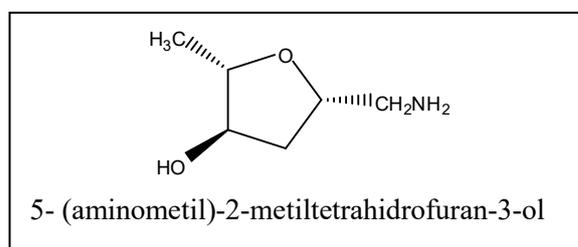
QUESTÃO 4 Em outubro de 1929, em um chalé afastado em Devonshire (Inglaterra), George Harrison um micologista amador de meia idade morreu rapidamente após ingerir uma sopa de cogumelo que ele preparou de *Amanita rubenses*, coletada na vizinhança da floresta de Cinco Acres. Suponha que a causa da morte tenha sido o envenenamento por muscarina, um alcalóide de propriedades tóxicas e alucinogênicas, encontrado na *Amanita muscaria*. Você é Sir James Lubbock, analista do departamento de polícia e foi convidado a resolver um problema crucial à investigação:

- I) Se *Amanita muscaria* mortal foi encontrada acidentalmente na mistura da inócua, mas muito similar *Amanita rubenses*.
- II) Ou se uma dose letal de muscarina sintética (adquirida de um laboratório em Londres) foi colocada deliberadamente à sopa de cogumelos - talvez pelo amante da linda Sra. Harrison.



a) Você tem disponível uma solução de muscarina que você isolou da sopa ingerida pelo defunto (Mr George Harrison) e um laboratório bem equipado (para 1929) e 10 minutos. Diga o que você pode fazer para dar uma resposta definitiva à questão: Mr Harrison foi envenenado acidentalmente ou de propósito? Quantos estereocentros há na molécula de muscarina?

b) Comente sobre afirmação a seguir e demonstre, através de equação química, a formação da muscarina a partir do 5-(aminometil)-2-metiltetrahydrofurano e o haleto correspondente, com respectivo mecanismo. A muscarina pode ser classificada como um sal de amônio quaternário. Sais de amônio quaternário podem ser formados pela reação S_N1 de uma alquilamina secundária com um haleto de alquila. Nessa reação de substituição nucleofílica, a presença de água no meio reacional diminui sua velocidade porque envolve uma mudança no nucleófilo iônico e o substrato neutro.

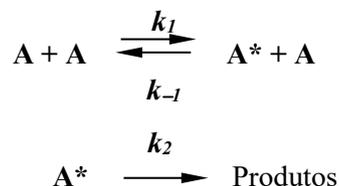


c) Qual o produto formado pela reação da muscarina com Ag_2O/H_2O , seguido de aquecimento (Eliminação de Hoffman). Sugira um nome (nomenclatura sistemática) para esse produto, incluindo a estereoquímica R, S.

QUESTÃO 5 A construção do diagrama de orbitais moleculares para a substância monóxido de nitrogênio (NO) fornece informações interessantes com respeito às diversas reatividades. Construa o citado diagrama e responda os seguintes itens:

- O óxido nítrico (NO) comporta-se como uma espécie diamagnética ou paramagnética?
- Quais são os orbitais de fronteira?
- Os sítios de reatividade para uma dada espécie estão relacionados com os orbitais de fronteira. Há alguma relação entre estes orbitais e as energias de ionização e de afinidade eletrônica?
- Quais as ordens de ligação para as seguintes espécies: NO, NO^+ e NO^- ?
- Qual, entre as espécies acima, possui a ligação mais curta? Explique.

QUESTÃO 6 A interpretação qualitativa para reações unimoleculares em fase gasosa, a baixas e altas pressões é dada pela teoria de Lindemann:



onde A^* são moléculas ativadas por colisão, e k_1 , k_{-1} , k_2 , são as constantes de velocidades específicas.

a) Formule a lei de velocidade para este mecanismo; b) Explique, sob o ponto de vista da pressão, a mudança do comportamento cinético de 1ª ordem para uma cinética de 2ª ordem; c) Esboce graficamente a constante de velocidade específica versus a concentração de A, ressaltando a região onde predomina 1ª e 2ª ordem.

QUESTÃO_7 Dados espectrométricos (IV e RMN ^{13}C) de três isômeros (“A”, “B” e “C”), cujo íon molecular $\text{M}^+ 72$ (segundo espectro de massas de alta resolução), são apresentados a seguir:

- Composto “A”: IV, 1.730 cm^{-1} ; RMN ^{13}C , 13.3, 15.7, 45.7 e 201.6 ppm.
- Composto “B”: IV, 3.200 cm^{-1} ; RMN ^{13}C , 36.9, 61.3, 117.2 e 134.7 ppm.
- Composto “C”: IV, nenhum pico exceto absorções na região CH e impressão digital; RMN ^{13}C , 25.8 e 67.9 ppm.

O composto “A” reage com NaBH_4 / etanol, produzindo o composto “D”. O composto “B” reage com H_2 , Pd/C 10% em etanol, produzindo o mesmo composto “D”. O composto “C” não reage com nenhum dos reagentes acima.

- a) Sugira uma estrutura para cada isômero, e para o composto “D”, com base nos dados apresentados, explicando sua dedução. O composto “D”: IV, 3200 cm^{-1} ; RMN ^{13}C , 15.2, 20.3, 36.0 e 62.9 ppm.
- b) O composto “A” sofre uma clivagem característica no espectro de massa chamado rearranjo de McLafferty. Demonstre a formação desse fragmento.
- c) Suponha que você está em um laboratório executando a hidrogenação catalítica acima. Como você poderia usar o EM para determinar quando a reação terminou?

QUESTÃO_8 A análise espectrofotométrica baseia-se na absorção de radiação por moléculas na região que compreende do ultravioleta-vísivel.

Parte I: Espectro de absorção

- a) Por que o espectro de absorção molecular apresenta-se na forma de banda larga visto que a transição eletrônica ocorre em um único comprimento de onda? Faça um esboço de um diagrama de absorção de energia para complementar sua explicação.

Parte II: A análise quantitativa normalmente é realizada através de curva de calibração.

- b) Explique como esta curva é construída e como se calcula a concentração das amostras.
- c) Por que para a determinação da concentração da amostra só é possível realizar-se uma interpolação na curva de calibração e não uma extrapolação?

QUESTÃO_9 O íon complexo (aduto) $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$ pode ser obtido em meio aquoso através da reação entre o íon aqua-complexo $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$ e o íon cianeto (CN^-). Com relação a este processo:

- a) Ilustre a formação das ligações σ (sigma) e π (pi) para formação do íon cianeto, utilizando apenas o recobrimento linear dos orbitais atômicos p (interação p-p) que devem possuir energia e simetria adequada.
- b) Encontre a energia de estabilização de campo ligante (EECL) em função apenas do parâmetro de desdobramento do campo ligante ($\Delta = 10Dq$) para os íons complexos $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$ e $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$.
- c) Discuta os fatores que podem influenciar o valor numérico de Δ .
- d) Há distorção de Jahn-Teller para o íon complexo formado? Explique