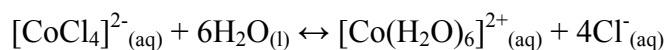


**PROBLEMA 1:** Complexos de cobalto são muito usados nos conhecidos “galinhos do tempo”, que são bibelôs que mudam de cor, ajudando a prever se irá chover ou se fará calor.



Fonte: <http://pir2.forumeiros.com/t19568-o-galinho-do-tempo>.

Quando o íon  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  está em solução aquosa, estabelece-se o seguinte equilíbrio químico:



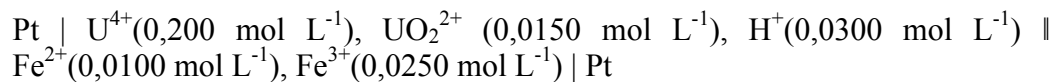
e este íon apresenta cor azul, sendo que o número de coordenação de seu cátion é 4 e sua geometria é tetraédrica. Já o íon  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  apresenta cor rosea, sendo que seu número de coordenação é igual a 6 e sua geometria é octaédrica. Se o tempo estiver seco, sem possibilidade de chuva, o equilíbrio se deslocará para o lado esquerdo da reação fazendo com que o galo fique azul. Quando há muita umidade no ar, o equilíbrio se deslocará para a direita e o galo ficará rosa. As variações de temperatura também influenciam na mudança de cor: se o tempo esquenta, o galinho fica azul; se esfria, fica rosado.

a) Para os complexos  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  e  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , indique o estado de oxidação do metal, sua configuração  $d^n$  e escreva seus nomes.

- b)** Com base na teoria do campo cristalino explique a diferença tão grande nas cores dos dois complexos de cobalto.
- c)** O valor de  $\Delta_o$  estimado a partir de medidas espectroscópicas para o complexo  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  é de  $13000 \text{ cm}^{-1}$ . Sabendo que a energia de emparelhamento (EP) é igual a  $19000 \text{ cm}^{-1}$  e que  $1 \text{ kJ mol}^{-1} = 83 \text{ cm}^{-1}$ , calcule a energia de estabilização do campo cristalino (EECC) em  $\text{kJ mol}^{-1}$  para esse complexo. O  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  é um complexo de spin alto ou baixo? Justifique.
- d)** O composto  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  absorve em  $310 \text{ nm}$  e apresenta cor amarelo claro. A energia de emparelhamento para este complexo é de  $21000 \text{ cm}^{-1}$ . Com base nesses valores estime a energia de estabilização do campo cristalino. O  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  é um complexo de spin alto ou baixo? Justifique.
- e)** Calcule o momento magnético dos complexos  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  e  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  usando a fórmula que envolve somente o spin. Explique o que aconteceria se amostras desses complexos fossem colocadas na presença de um campo magnético.

**PROBLEMA 2:** Relativo ao equilíbrio químico em solução aquosa, responda:

- a) Calcule o potencial da célula abaixo e indique qual reação ocorreria espontaneamente se a célula estivesse em curto-circuito.



Dados:

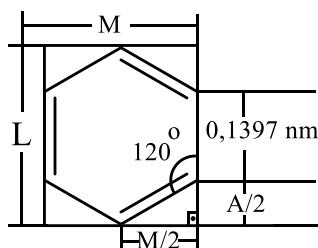
$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$$

$$E^0(\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}) = 0,334 \text{ V}$$

- b). Sais anfipróticos, os quais possuem ambas propriedades ácidas e básicas, são formados durante a titulação de neutralização de ácidos ou bases polifuncionais. Por exemplo, quando 1 mol de NaOH for adicionado a uma solução que contém 1 mol de ácido  $\text{H}_2\text{A}$ , é formado 1 mol de NaHA. Sendo assim, utilizando o tratamento sistemático do equilíbrio, derive uma expressão para o cálculo do pH de uma solução deste sal.
- c) O monohidrogenofosfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) é sal anfiprótico. Considerando o item b, calcule o pH de uma solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

$$\text{Dados: } K_{a2} = 6,32 \times 10^{-8}; K_{a3} = 4,5 \times 10^{-13} K_w = 1,0 \times 10^{-14}$$

**PROBLEMA 3:** Assuma que os seis elétrons  $\pi$  da molécula de benzeno ( $C_6H_6$ ) podem ser modelados como partículas em uma caixa bidimensional retangular, de lados  $M$  e  $L$ , conforme mostrado na figura abaixo. No benzeno, o comprimento de cada ligação carbono-carbono é igual a  $0,1397$  nm e cada ângulo de ligação é igual a  $120^\circ$ . Usando relações trigonométricas simples, é possível calcular  $M/2$  e  $A/2$  e, conseqüentemente, podem se encontrar os lados do retângulo,  $M$  e  $L$ .



- a) Calcule os comprimentos dos lados da caixa retangular,  $L$  e  $M$ , em metros. (Use os seguintes valores:  $\text{Sin } 60^\circ = 0,8660$ ;  $\text{Cos } 60^\circ = 0,5$  e  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ )
- b) Desenhe o diagrama de níveis de energia para os seis elétrons  $\pi$  da molécula de benzeno, colocando os elétrons em cada nível, indicando os níveis HOMO e LUMO. Indique, no diagrama, a transição HOMO  $\rightarrow$  LUMO. A ordem crescente de energia é  $E_{11}$ ,  $E_{21}$ ,  $E_{12}$  e  $E_{22}$ . (Lembre-se que deve haver no máximo dois elétrons em cada nível de energia, com spins opostos)
- c) A partir da equação da energia (dada abaixo) para cada nível da partícula na caixa bidimensional retangular, calcule, em Joule, os valores das energias  $E_{11}$ ,  $E_{21}$ ,  $E_{12}$  e  $E_{22}$ , onde  $h = 6,62608 \times 10^{-34} \text{ Js}$  é a constante de Planck,  $m = 9,10939 \times 10^{-31} \text{ kg}$  é a massa do elétron,  $n_L = 1, 2, 3, 4, \dots$  e  $n_M = 1, 2, 3, 4, \dots$

$$E_{n_L, n_M} = n_L^2 \left( \frac{h^2}{2mL^2} \right) + n_M^2 \left( \frac{h^2}{2mM^2} \right)$$

- d) Calcule, em Joule, a diferença de energia  $\Delta E$  entre os níveis LUMO e HOMO.
- e) Calcule, em  $s^{-1}$ , a frequência,  $\nu$ , correspondente à transição HOMO  $\rightarrow$  LUMO, através da relação de Planck  $\Delta E = h\nu$ .
- f) Calcule, em metros, o comprimento de onda,  $\lambda$ , correspondente à transição HOMO  $\rightarrow$  LUMO. Use a relação  $\lambda\nu = c$ , onde  $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  é a velocidade da luz no vácuo.

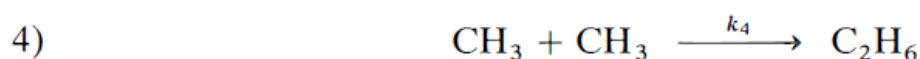
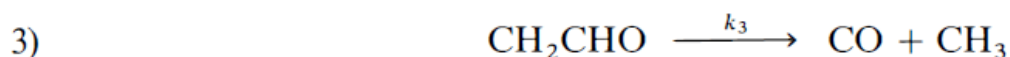
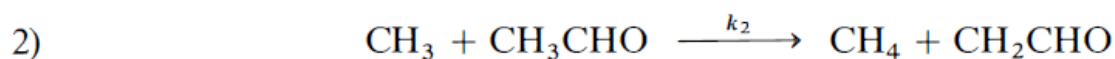
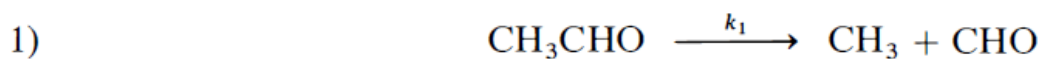
**PROBLEMA 4:** Os estudos em cinética química, em geral, envolvem medidas experimentais de algumas propriedades de um sistema reacional que estejam diretamente ligadas às concentrações das espécies que participam da reação. A modificação no tempo, destas propriedades, permite o estabelecimento de relações matemáticas utilizadas, entre outras aplicações, na previsão de produtos formados e(ou) consumo de reagentes. Neste contexto, vários aspectos devem ser sempre trazidos em mente, tais como, a ordem da reação, a ocorrência de reações em etapas, os mecanismos das reações, a influência da temperatura e da pressão, entre outros. Dependendo da ordem das reações, temos diferentes relações matemáticas (leis de velocidade integradas) que podem ser aplicadas.

No que diz respeito à influência da temperatura na velocidade da reação (mais precisamente na velocidade específica ou constante de velocidade) uma ferramenta importante é a equação de Arrhenius ( $k = A \cdot e^{(-E_a/RT)}$ ), onde  $k$  = constante de velocidade;  $A$  = fator pré-exponencial ou fator de frequência;  $E_a$  = energia de ativação para a reação relativa a  $k$ ;  $R$  = constante dos gases ideais de valor  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; e  $T$  = temperatura absoluta).

Quando tratamos de mecanismos complexos, a aproximação do estado estacionário, aplicada a intermediários (por exemplo, radicais ou espécies muito reativas), é a ferramenta útil para a simplificação do modelo matemático procurado. Duas coisas são claras sobre a aproximação do estado estacionário. Primeiro, é óbvio que ela não é exatamente correta e segundo, para que ela seja aplicável, ela deve ser aproximadamente correta. O reconhecido sucesso de tal aproximação mostra que em muitos casos (muitos mesmo) a consideração é válida e, portanto, o estudo da mesma é bastante importante.

De acordo com o que estudamos sobre cinética química, responda os itens abaixo:

a) O mecanismo de Rice-Herzfeld para a decomposição térmica do acetaldeído é:



Usando o tratamento do estado estacionário para os radicais intermediários  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2\text{CHO}$ , mostre que a velocidade de formação do metano é de ordem  $3/2$  com relação ao  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Indique todos os passos do seu cálculo claramente.

b) As energias de ativação para as reações elementares acima são  $E_1 = 320 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_2 = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_3 = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$ , e  $E_4 = 0$ . Calcule a energia de ativação global para a formação do metano. Indique todos os passos do seu cálculo claramente.

c) Urânio-238 sofre decaimento radioativo através de uma série de etapas, resultando na produção de chumbo-206. Em certa rocha há 0,228 g de  $^{206}\text{Pb}$  por grama de  $^{238}\text{U}$ . Se assumirmos que todo o  $^{206}\text{Pb}$  teve sua origem no  $^{238}\text{U}$ , quanto tempo se passou desde a formação inicial da rocha? A constante de decaimento para o  $^{238}\text{U}$  é  $1,54 \times 10^{-10} \text{ anos}^{-1}$ ; Este isótopo tem a vida mais longa na série dos elementos radioativos que produz ao final  $^{206}\text{Pb}$ . Indique todos os passos do seu cálculo claramente..

d) Explique claramente o que é uma reação considerada de *pseudo*-primeira ordem.

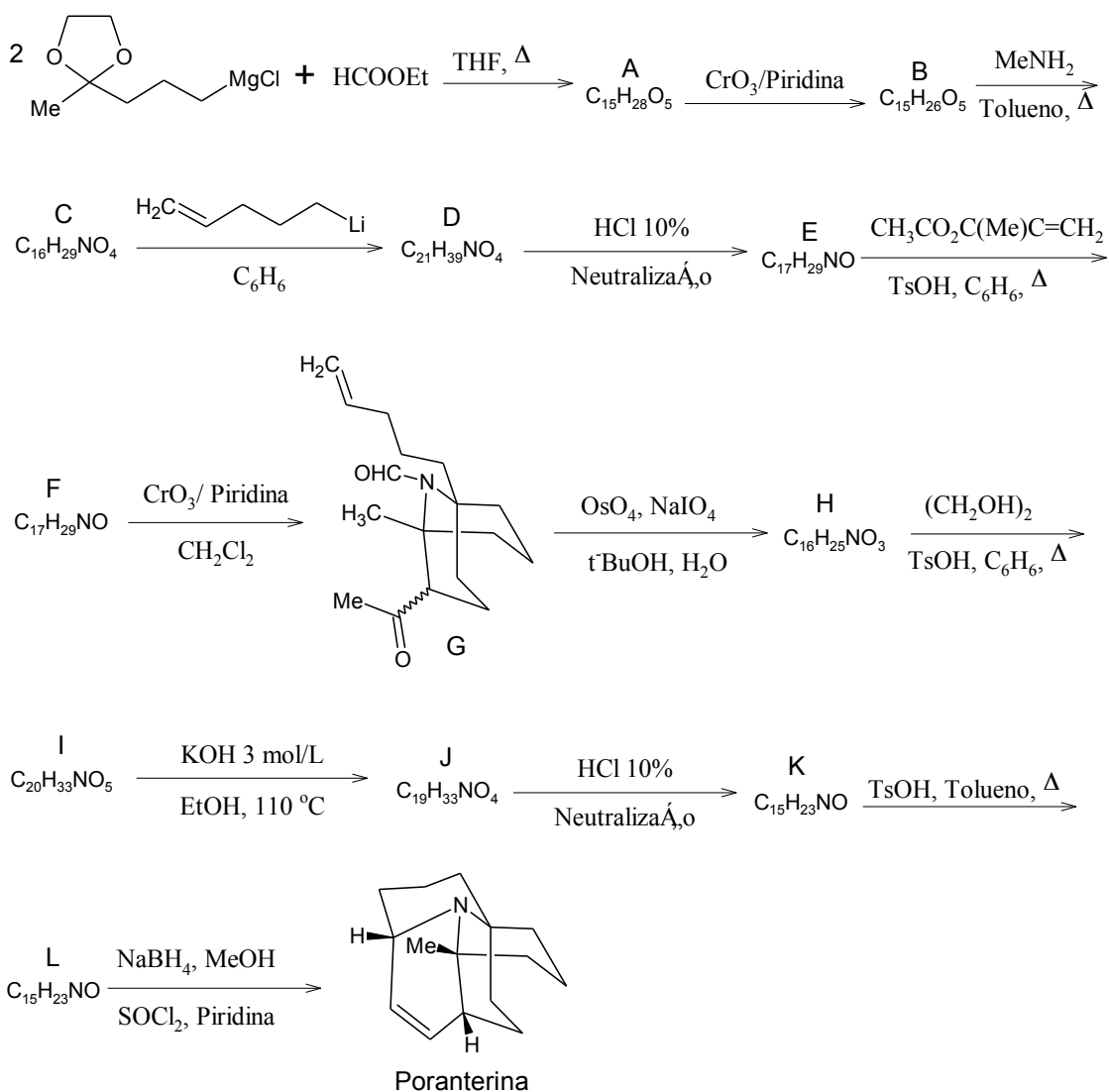
**PROBLEMA 5:** A tabela seguinte apresenta a energia livre de formação de Gibbs para o  $\text{Cl(g)}$  a varias temperaturas:

T/K	$\Delta G^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$
100	115,190
1000	65,049
3000	-56,430

Com base nessas informações responda.

- a) Calcular a constante de equilíbrio  $K_p$  para a reação:  $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}(\text{g})$  a cada uma das temperaturas.
- b) Calcular a entalpia,  $\Delta H^\circ$  neste intervalo de temperatura.
- c) Calcular a entropia,  $\Delta S^\circ$  por unidade de reação a cada temperatura.
- d) um grama de cloro ocupa  $1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ,  $1,114575 \times 10^5 \text{ Pa}$  e  $1700 \text{ K}$ . Quais os valores de  $K_p$ ,  $K_x$  e  $K_C$  para a reação  $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}(\text{g})$ , supondo comportamento ideal?
- e) O grau de dissociação do cloro a  $1600 \text{ K}$  e  $1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$  é  $0,071$ . Quais os valores de  $K_p$ ,  $K_x$  e  $K_C$  para a reação  $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{g})$ , supondo comportamento ideal?
- f) Uma célula eletroquímica dada por:  $\text{Pb}/\text{PbCl}_2(\text{s})/\text{KCl}_2(\text{m})/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\ell)$  tem fem de  $0,5357 \text{ V}$  a  $25^\circ\text{C}$  e aumenta com a temperatura na razão de  $1,45 \times 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$ .
- f1) escreva a reação de eletrodo e a reação total
- f2) Calcule as propriedades termodinâmicas  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $Q_{\text{rev}}$

**PROBLEMA 6:** O prêmio Nobel de química E. J. Corey (E. J. Corey ; Richard D. Balanson. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 6516–6517) usou um conjunto de reações nas etapas de síntese do alcalóide poranterina. A síntese da poranterina ocorre de acordo com as seguintes etapas:



Sobre a síntese da poranterina,

a) Escreva as estruturas dos intermediários de síntese do alcalóide poranterina (de A a F e de H a L).

b) Mostre o mecanismo de reação de H para I.



**PROBLEMA 7:** A expansão da região de  $\delta$  9,8 e 3,0 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  de um composto com fórmula molecular  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$  é mostrada a seguir. Nenhum outro sinal aparece no espectro completo. Além das bandas de estiramento C-H, características deste composto, existe no espectro na região do infravermelho (IV) uma banda forte em  $1661\text{ cm}^{-1}$ , juntamente com duas bandas fracas em  $2720$  e  $2842\text{ cm}^{-1}$ . Responda as questões que seguem:

- a) A qual tipo de ligação do composto deve ser atribuída o duplete em  $2720$  e  $2842\text{ cm}^{-1}$  bem como a banda forte em  $1661\text{ cm}^{-1}$  do espectro IV.
- b) O que sugere a posição da banda em  $1661\text{ cm}^{-1}$  que se encontra deslocada para a região de menor número de onda?
- c) Indique o número de hidrogênios correspondente a cada sinal do espectro de RMN  $^1\text{H}$ .
- d) Qual é a estrutura do composto?
- e) Faça a atribuição de cada sinal do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ao respectivo hidrogênio da estrutura do composto.
- f) Justifique a diferença de deslocamento químico para os hidrogênios atribuídos aos sinais em  $\delta$  6,70 e 7,75 do espectro de RMN  $^1\text{H}$ .
- g) Com base na estrutura do composto indique o número de sinais esperado no seu espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ .
- h) Quantos sinais seriam esperados no espectro DEPT  $135^\circ$  e  $90^\circ$ ?

