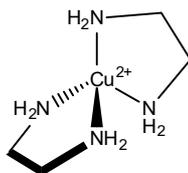


UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

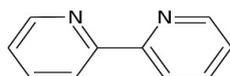
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – NÍVEL: DOUTORADO

ATENÇÃO: NÃO ASSINE OU IDENTIFIQUE ESTA PROVA OU AS FOLHAS QUE LHE FOREM ENTREGUES, USE APENAS SEU CPF.

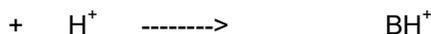
1. Para o composto abaixo, explique:



- a) O mesmo apresenta formas enantioméricas (isomerismo óptico)? Justifique sua resposta.
b) Como a espectroscopia FTIR poderia auxiliar na caracterização desse composto??
2. Calcule a energia reticular (ou de rede) para o composto SrBr_2 . Construa o correspondente ciclo de Born-Haber.
Dados: $\Delta H_f(\text{SrBr}_2) = +10,12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{atomização}}(\text{Sr}_{(s)} \rightarrow \text{Sr}_{(g)}) = +152,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{dissociação}}(\text{Br}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Br}_{(g)}) = +22400 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{vaporização}}(\text{Br}_{2(l)} \rightarrow \text{Br}_{2(g)}) = +29,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $1^{\text{a}}\text{EI}(\text{Sr}) = +549,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $2^{\text{a}}\text{EI}(\text{Sr}) = +1064,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{AE}(\text{Br}_{(g)} \rightarrow \text{Br}^{-}_{(g)}) = -328 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. {EI = *Energia de Ionização*; AE = *afinidade eletrônica*}.
3. As energias de interação do tipo (a) íon-dipolo e (a) dipolo induzido-dipolo instantâneo são dadas pelas equações:
- $$(a) E_{\text{int}} = -\frac{|Z^+|e\mu}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad E_{\text{ind}} = -\frac{2\mu\alpha}{r^6}$$
- a. Usando um exemplo hipotético, descreva cada um dos tipos de forças intermoleculares.
b. Qual é mais forte e por quê? De acordo com as equações qual parâmetro serviria para explicar isto.
4. A ligação covalente pode ser explicada a partir de uma série de teorias, dentre essas se destaca a teoria da ligação de valência. Explique a formação do composto SF_6 e PCl_5 , justifique.
5. Explique o efeito Jan-Teller utilizando como exemplo a quebra de degenerescência observada para uma caixa 3-D quando o caixa deixa de ser cúbica.
6. De acordo com a termodinâmica estatística, como pode ser interpretado(a), do ponto de vista microscópico: (i) a 3a. lei da termodinâmica; (ii) o calor; (ii) o trabalho.
7. Quantos mililitros de HNO_3 $0,246 \text{ mol L}^{-1}$ devem ser adicionados a 213 mL de uma solução de 2,2'-bipiridina a $0,00666 \text{ mol L}^{-1}$ para se obter um pH de 4,19. Dado $K_b = 2,17 \times 10^{-10}$.



2,2'-bipiridina (B)



8. 0,2795g de uma amostra de inseticida contendo apenas Lindano ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$) e DDT ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$) foi queimada numa corrente de oxigênio em um tubo de quartzo. Os produtos (CO_2 , H_2O e HCl) foram passados através de uma solução de NaHCO_3 . Após acidificação, o cloreto em solução produziu 0,7161g de AgCl . Calcule a percentagem de Lindano e DDT na amostra. Dado as massas atômicas C = 12,00 H = 1,00 Cl = 35,45 Ag = 107,87
9. Os compostos **A** e **B** são isômeros de fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Br}$. Ambos produzem o alceno **C** como um produto principal de eliminação, quando **A** e **B** são tratados com *terc*-butóxido de potássio em DMSO (Dimetil sulfóxido). A hidrogenação do alceno **C** dá 2,3,3,4-tetrametilpentano. Dê as estruturas dos compostos **A**, **B**, **C** e o mecanismo para a reação de eliminação?
10. a) Escreva a conformação mais estável para a 4-*t*-butil-ciclohexanona. b) Escreva o(s) produto(s) da reação da 4-*t*-butil-ciclohexanona com NaBH_4 em MeOH. c) Qual a relação isomérica entre os possíveis produtos formados?

ATENÇÃO: NÃO ASSINE OU IDENTIFIQUE ESTA PROVA OU AS FOLHAS QUE LHE FOREM ENTREGUES, USE APENAS SEU CPF.

- Admitindo-se uma solução aquosa contendo íons Fe^{3+} (preparada a partir do FeCl_3), explique:
 - Qual o composto formado nessa solução e a causa de cor do mesmo?
 - Mediante a *Lei de Beer-Lambert*, quais as variáveis que determinarão a magnitude da absorvância do soluto em questão?
- Segundo a teoria RPECV (VSEPR), escreva para cada um dos compostos PCl_4F e BrIF suas respectivas: (a) Fórmula estrutural e (b) hibridização sugeridas segundo a disposição espacial das ligações e dos pares eletrônicos. Dados: P ($Z = 15$), Br ($Z = 35$).
- A partir dos compostos, NaOH , KOH e RbOH ; determine como o efeito de polarizabilidade dos cátions influencia na basicidade do composto.
- Com base nas propriedades gerais, específicas e químicas dos compostos abaixo, determine:
 - Diamante
 - Grafite
 - NaCl
 - SiO_2
 - Ordem crescente de ponto de fusão.
 - Que o tipo de ligação você propõe para os sistemas apresentados, fundamente sua resposta a partir do item a, explique.
- Considere o processo de vaporização do dissulfureto de carbono e atenda à seguinte tabela de dados termodinâmicos para $T = 298,15 \text{ K}$.
 - Calcule o valor de $\Delta_{\text{vap}}G^\circ$, para $T = 298,15 \text{ K}$, e indique qual dos estados de CS_2 é mais estável a esta temperatura.
 - Estime o valor da temperatura de vaporização de CS_2 à pressão de 1 bar. Compare com o valor experimental ($T_{\text{vap}}^\circ = 319 \text{ K}$) e comente.

Propriedade	CS_2 (l)	CS_2 (g)
$\Delta_{\text{vap}}H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	+89.70	+117.36
$S_m^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	+151.34	+237.84

- Quando a velocidade da reação $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ foi estudada, foi encontrado que quando se dobrava apenas a concentração de O_2 , a velocidade dobrava e quando se dobrava apenas a concentração de NO a velocidade quadruplicava. Qual do mecanismo abaixo está de acordo com estas observações? Explique suas razões.

Etapa 1: $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3$ e sua inversa (ambas rápidas, equilíbrio)

Etapa 2: $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$ (lenta)

Etapa 1: $\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2$ (lenta)

Etapa 2: $\text{O}_2 + \text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ (rápida)

Etapa 3: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$ (rápida)

- Uma amostra pesando 0,2025 g, consistindo apenas de BaCl_2 e KCl , requer 20,25 mL de AgNO_3 0,1200 mol/L para a precipitação quantitativa do cloreto. Calcule a percentagem de Ba e K na amostra. Dado as u.m.a (u): Ba = 137,32; K = 39,09; Cl = 35,45; Ag = 107,87; N = 14,00; O = 15,99
- Uma alíquota de 50,00 mL de NaCN é titulada com o HCl 0,1000 mol/L. Diga qual o pH após a adição a) 10 mL de HCl b) 25 mL de HCl . Dado $K_a = 6,2 \times 10^{-10}$. Você utilizaria um indicador com uma faixa de transição ácida ou básica? Justifique sua resposta. Mostre os pares ácido-base conjugados para essa titulação.
- A solução **A** foi preparada por dissolução de acetato de potássio em metanol. Solução **B** foi preparada por adição de metóxido de potássio em ácido acético. A reação de iodeto de metila; quer com a solução **A** ou solução **B** produz o mesmo produto principal. Explique e dê o mecanismo da reação.
- Em 1995, mais de 2,5 bilhões de quilos de (1-metiletil)benzeno (ou cumeno), um importante intermediário na produção de fenol, foram sintetizados nos Estados Unidos a partir de propeno e benzeno na presença de ácido fosfórico. Escreva um mecanismo para a sua formação nesta reação.