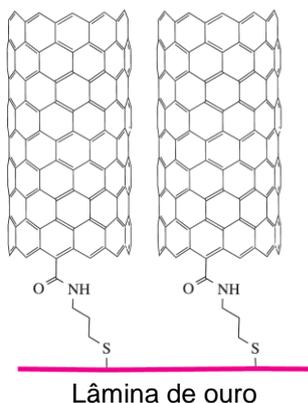


CÓDIGO DA(O) CANDIDATA(O): \_\_\_\_\_

**Questão 3A.** Faça o que se pede em cada um dos itens a seguir.

a) **Explique** como o ácido nítrico pode atuar como um composto anfotérico. **Limite** sua resposta ao máximo de **10 linhas**.

c) A conexão de nanotubos de carbono a superfícies é uma etapa importante na preparação de novos materiais com potencial uso em dispositivos eletrônicos. Derivados contendo enxofre podem ser utilizados para ancorar estes compostos de carbono em superfícies de alguns metais, por exemplo, o ouro, como representado a seguir. Em relação a esses materiais, **explique por que** este tipo de ancoragem, usando enxofre, funciona melhor com Au, Pt, Re e Os do que com metais do primeiro período de transição. **Limite** sua resposta ao máximo de **10 linhas**.

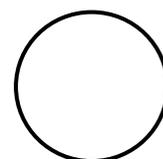
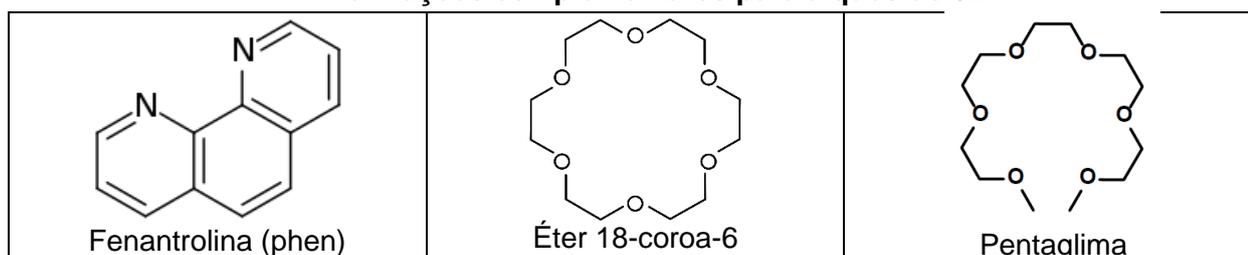


c) Considerando as informações contidas na tabela abaixo, **indique** qual é o ácido mais forte e **justifique** a sua resposta. Uma análise do valor de  $K_a$  (ou  $pK_a$ ) não será aceita como resposta. **Limite** sua resposta ao máximo de **10 linhas**.

Íon	Raio iônico (Å)	$pK_a$
$Al^{3+}$	0,54	5,0
$Fe^{3+}$	0,55	2,2

d) **Explique por que**  $PH_3$  pode atuar como base ou ácido de Lewis, enquanto  $NH_3$  só pode atuar como base de Lewis. **Limite** sua resposta ao máximo de **10 linhas**.

**Informações complementares para a questão 3B**



**Questão 3B.** Faça o que se pede em cada um dos itens a seguir.

a) As constantes de formação sequenciais para os complexos  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  (com  $n = 1$  a 5), em solução aquosa, são  $\log K_1 = 4,15$ ;  $\log K_2 = 3,50$ ;  $\log K_3 = 2,89$ ;  $\log K_4 = 2,13$  e  $\log K_5 = -0,5$ .

**Explique** esta tendência geral e, especificamente, a razão do valor de  $K_5$  ser tão baixo para este sistema em particular. **Limite** sua resposta ao máximo de **10 linhas**.

b) Apesar da semelhança estrutural entre os pares de ligantes  $\text{NH}_3/\text{en}$  e pentaglîma/éter 18-corôa-6, as contribuições termodinâmicas para a formação e/ou estabilidade de complexos com estes pares são bastante diferentes, conforme apresentado na tabela a seguir. **Explique** os efeitos típicos de Química Inorgânica que justificam a seguinte constatação: a diferença de estabilidade entre os complexos  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  e  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  são predominantemente de caráter entrópico, enquanto a estabilidade adicional do complexo  $[\text{Na}(18\text{-corôa-6})]^+$  frente ao complexo  $[\text{Na}(\text{pentaglîma})]^+$  é primariamente de caráter entálpico. **Limite** sua resposta ao máximo de **10 linhas**.

**Tabela.** Contribuições termodinâmicas para estabilidade de alguns complexos de  $\text{NH}_3$ , en, éter 18-corôa-6 e pentaglîma  $[\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OCH}_3]$

Sistema	$\log \beta_n$	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	9,3	-51,8	-100	-163
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	18,1	-101,8 (-50,0) <sup>a</sup>	-117 (-17) <sup>a</sup>	-42 (121) <sup>a</sup>
$[\text{Na}(\text{pentaglîma})]^+$	1,44	-8,0	-16,7	-29
$[\text{Na}(18\text{-corôa-6})]^+$	4,36	-24,3 (-16,3) <sup>b</sup>	-35,1 (-18,4) <sup>b</sup>	-33 (-4) <sup>b</sup>

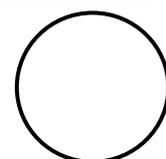
$\Delta G$  e  $\Delta H$  são expressas em  $\text{kJ mol}^{-1}$ , enquanto mudanças em  $\Delta S$  são expressas em  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

<sup>a</sup> Diferença em relação ao sistema  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

<sup>b</sup> Diferença em relação ao sistema  $[\text{Na}(\text{pentaglîma})]^+$ .

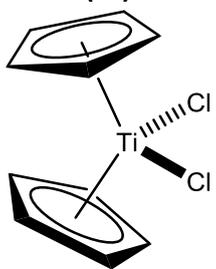
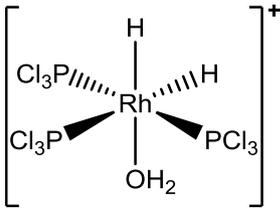
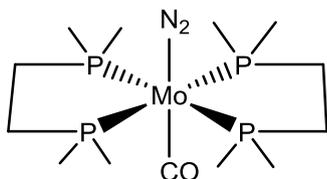
c) As constantes de estabilidade sequenciais  $\log K_1$ ,  $\log K_2$  e  $\log K_3$  para o sistema  $[\text{Fe}(\text{phen})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}]^{2+}(\text{aq})$  são, respectivamente, 4,2; 3,7 e 9,3. Considerando a Teoria de Campo Cristalino (TCC), **explique por que** o valor de  $K_3$  neste sistema é consideravelmente maior que  $K_1$  e  $K_2$ , justificando a elevada estabilidade do complexo  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}(\text{aq})$ . **Limite** sua resposta ao máximo de **10 linhas**.

d) O complexo brometo de trans-diaquabis(*N,N*-dietiletilenodiamina)níquel(II) (azul e paramagnético) quando aquecido libera duas moléculas de água gerando a espécie brometo de bis(*N,N*-dietiletilenodiamina)níquel(II) (laranja e diamagnético). Considerando a TCC, **explique** a mudança de coloração e o comportamento magnético dos complexos. **Limite** sua resposta ao máximo de **10 linhas**. Diagramas de energia podem ser usados para complementar a sua resposta. *N,N*-dietiletilenodiamina:  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$



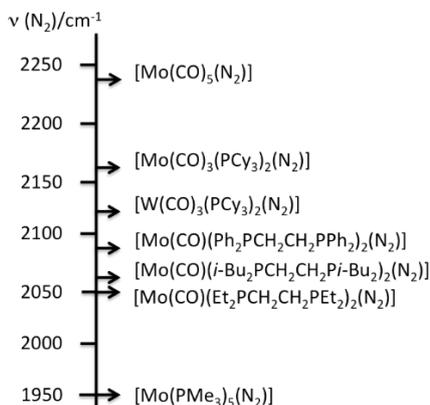
**Questão 3C:** Faça o que se pede em cada um dos itens a seguir.

a) **Complete** o quadro a seguir. Para cada um dos compostos organometálicos apresentados abaixo, **apresente** a configuração eletrônica simplificada do centro metálico (caso seja um íon, apresente a configuração do íon), o número de oxidação do centro metálico e a respectiva contagem de elétrons.

(1)	(2)	(3)	(4)
			
<b>Configuração eletrônica</b>			
<b>Número de oxidação do centro metálico</b>			
<b>Contagem de elétrons</b>			

b) Considere o organometálico **(4)** do item anterior. **Desenhe** e **identifique** todos os possíveis isômeros. *Obs: Para fins de determinação de isômeros, ignore os grupos metilas ligados ao fósforo.*

c) A molécula de  $N_2$  é isoeletrônica do CO e do  $CN^-$  e pode atuar como ligante em alguns complexos. A figura abaixo mostra a região onde o estiramento N–N aparece no espectro Raman de alguns complexos com esse ligante. Sabendo que estiramento N–N na molécula livre aparece em  $2744\text{ cm}^{-1}$ , **explique por que** o estiramento no complexo  $[Mo(CO)_5(N_2)]$  aparece em aproximadamente  $2240\text{ cm}^{-1}$  e do complexo  $[Mo(PMe_3)_5(N_2)]$  aparece aproximadamente  $1950\text{ cm}^{-1}$ . **Limite sua resposta a 10 linhas.**



d) Apesar de ser isoeletrônica do CO e  $CN^-$ , dois ligantes de campo muito forte, o  $N_2$  é um ligante fraco. Isso se deve as diferentes formas como esses ligantes interagem com o centro metálico. **Complete** o quadro abaixo **desenhando** os orbitais de fronteira HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) das moléculas de CO e  $N_2$ .

CO – HOMO	$N_2$ – HOMO
	<p>N      N</p>
CO – LUMO	$N_2$ – LUMO
<p>C      O</p>	<p>N      N</p>

