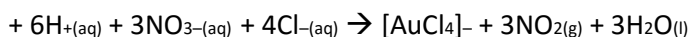
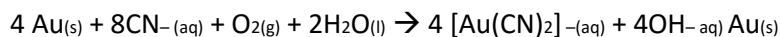


1) O ouro é um metal nobre não reagindo com agentes oxidantes fortes, como o ácido nítrico. Entretanto reage com água régia (mistura de ácido nítrico e clorídrico) bem como com íons cianeto na presença de oxigênio. As equações químicas balanceadas destas reações são:



Pergunta-se:

Dados: configuração eletrônica Au: $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$

a) Qual o estado de oxidação e *configuração d* do ouro em cada um dos compostos formados? **(3,0 pontos) Resp:**

Na primeira equação para o composto formado $[\text{Au(CN)}_2]^-$: Au^I ou (Au⁺); d¹⁰.

Na segunda equação para o composto formado $[\text{AuCl}_4]^-$: Au^{III} ou (Au³⁺); d⁸.

b) Qual a geometria dos ânions complexos de ouro? **(3,0 pontos) Resp:**

$[\text{Au(CN)}_2]^-$: geometria linear; $[\text{AuCl}_4]^-$:

geometria quadrado-planar.

c) Sabendo que um dos ânions complexos de ouro é amarelo e o outro é incolor, utilize a teoria do campo cristalino para justificar este fato. **(4,0 pontos) Resp:**

De acordo com a teoria do campo cristalino na presença do campo dos ligantes os orbitais d do íon metálico central desdobram-se em orbitais não degenerados. Normalmente, as cores dos complexos estão associadas à transições eletrônicas entre os orbitais d, de modo que para tais transições ocorrerem necessita-se de um conjunto de orbitais parcialmente preenchido. Nos casos apresentados, o ânion complexo $[\text{AuCl}_4]^-$ é colorido pois possui orbitais d parcialmente preenchidos (configuração d⁸) enquanto na espécie $[\text{Au(CN)}_2]^-$ os orbitais d encontram-se totalmente preenchidos (d¹⁰).

2) As substâncias amônia, nitrato e fosfato de amônio podem ser utilizadas como fertilizantes em áreas agrícolas. A partir dessa informação responda:

a) se numa amostra de água residual da irrigação dessa área foi detectada $[\text{OH}^-] = 5 \times 10^{-5}$ mol/L, qual o pH dessa amostra? (dado $\log 5 = 0,7$). **(3,0 pontos) Resp:**

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 5 \times 10^{-5} = 5 - \log 5 = 5 - 0,7 = 4,3 \text{ pH}$$

$$= 14 - \text{pOH} = 14 - 4,3 = 9,7$$

b) escreva a equação da reação de hidrólise do nitrato de amônio, explique porque este sal sofre hidrólise e sua solução aquosa tem pH ácido? **(3,0 pontos)**



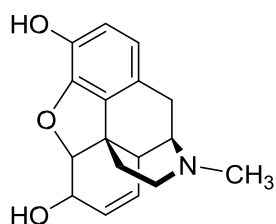
$\text{H}^+ (\text{aq})$ O sal sofre hidrólise porque é derivado de base fraca.

Seu pH será ácido ($\text{pH} < 7,0$) devido a liberação de H^+ durante a hidrólise conforme a equação.

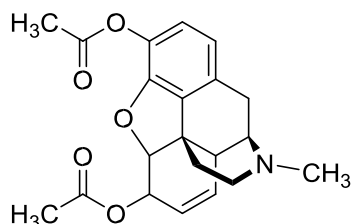
c) considerando que no pH do solo ocorre a predominância de fosfato na forma HPO_4^{2-} , e sabendo que este reage com íons prata formando um precipitado amarelo e produzindo íons hidrogênio. Escreva a equação balanceada dessa reação. **(4,0 pontos)**



3) Responda os itens abaixo, levando em conta as estruturas apresentadas para a morfina e heroína:



morfina



heroína

a) Entre a morfina e a heroína, qual apresenta maior ponto de fusão? Justifique. **(2,5 pontos)**

Resp: A morfina apresenta maior ponto de fusão. Analisando a estrutura da morfina é possível observar a presença de duas hidroxilas livres que possibilitam a formação de ligações intermoleculares do tipo “ligações de hidrogênio” que são intensas. Enquanto que na estrutura da heroína é possível observar que as hidroxilas foram acetiladas, perdendo assim a possibilidade da formação das ligações de hidrogênio. As ligações intermoleculares

presentes na heroína são principalmente do tipo dipolo permanente, que são de intensidade menor que as ligações de hidrogênio, por isso a heroína tem ponto de fusão menor que a morfina.

b) Quais são os grupos funcionais presentes nas estruturas da morfina e heroína? **(2,5 pontos)**

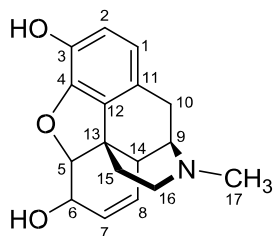
Resp:

Morfina: fenol, éter, álcool e amina; Heroína:

éster, éter, amina.

OBS: Ao total são cinco funções diferentes presentes nas duas estruturas. Sugestão de nota 0,5 para cada grupo funcional correto.

c) Identifique os carbonos assimétricos presentes na estrutura da morfina. **(2,5 pontos)**

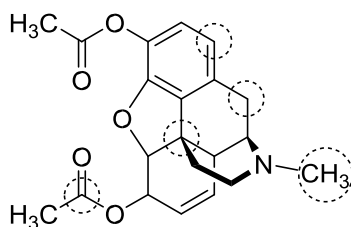


morfina

Resp: Os carbonos assimétricos são aqueles com as numerações: 5, 6, 9, 13 e 14, pois apresentam quatro substituintes diferentes.

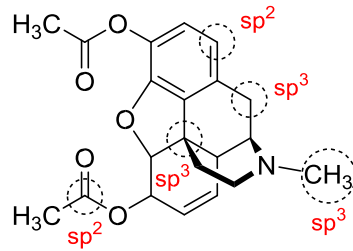
OBS: Sugestão de nota 0,5 para cada carbono indicado corretamente.

d) Indique ao lado de cada carbono circulado na heroína a hibridização correspondente. **(2,5 pontos)**



heroína

Resp:



heroína

OBS: Sugestão de nota 0,5 para cada hibridização informada corretamente.

4) Três mols de um gás ideal expande-se isotermicamente e reversivelmente de 90,0 até 300,0 L a 300 K.

a) Calcule ΔU_m . **(3,0 pontos)**

b) Calcule ΔS_m . **(3,0 pontos)**

c) Se a expansão é feita de uma forma irreversível, permitindo que o gás se expanda rapidamente no vácuo, determinar ΔU_m e ΔS_m . Justifique sua resposta. **(4,0 pontos)**

Dados: ΔU_m = Variação de energia interna molar

ΔS_m = Variação de entropia molar

$$\Delta U_m = q_m + w_m,$$

$$\Delta S_m = \frac{q_m}{T}$$

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

$$\text{Trabalho de expansão: } w = -nRT \ln \frac{V^f}{V_i}, \text{ sendo } w_m = -\frac{w}{n}$$

$$= -\frac{q}{n}$$

$$\text{Calor absorvido: } q = nRT \ln \frac{V^f}{V_i}, \text{ sendo } q_m = \frac{q}{n}$$

$$\ln 3,33 = 1,20$$

Respostas:

a) Pela 1ª Lei da termodinâmica, $\Delta U_m = 0$, para um sistema isolado.

Além disso, como q e w possuem sinais opostos, a equação $\Delta U_m = q_m + w_m$ resulta em $\Delta U_m = 0$.

$\Delta S_m = 0$.

b) Como $\Delta S_m = \frac{q_m}{T}$, basta calcular q_m primeiro:

$$\ln \frac{300L}{90L} q = 3 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}$$

$$q \approx 9.000 \text{ J} \approx 9,00 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_m = \frac{q_m}{T} = \frac{9.000 \text{ J}}{300 \text{ K}} \approx 30,0 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$$

c) A variação de energia interna continua sendo zero: $U_m = 0$.

A variação de entropia também é nula, pois o trabalho de expansão contra o vácuo também é zero.

$$\Delta U_m = q_m + w_m$$

$$0 = 0 + q \Rightarrow q = 0$$

$$\Delta S_m = \frac{q_m}{T} = \frac{0}{300 \text{ K}} = 0$$

5) Um químico precisa preparar 100,00 mL de uma solução 0,100 mol/L de HCl a partir de um frasco do reagente contendo as informações: densidade = 1,19 g/mL, MM = 36,46 g/mol e o teor de 37%. Pede-se:

a) qual o volume de ácido necessário a ser retirado do frasco? **(3,0 pontos)**

$$\text{Resp: } M = (1000 \times d \times T) / \text{MM} = (1000 \times 1,19 \times 0,37) / 36,46 = 12,08 \text{ mol/L}$$

$$V = C' \times V' / C = 100 \times 0,100 / 12,08 = 0,83 \text{ mL}$$

b) qual o volume aproximado de NaOH $5,0 \times 10^{-2}$ mol/L seriam gastos na titulação de 10,00 mL da solução preparada de HCl? **(3,0 pontos)** Resp: $n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$ como $n = C \times V$ temos:

$$V_{\text{NaOH}} = C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} / C_{\text{NaOH}} = 0,100 \times 10,00 / 5,0 \times 10^{-2} = 20,00 \text{ mL}$$

c) qual o pH quando na titulação de 10,00 mL de HCl 0,100 mol/L forem adicionados 10,00 mL da base? (dado $\log 2,5 = 0,40$) **(4,0 pontos)**

Resp: $C_{\text{HCl exc.}} = C_a \times V_a - C_b \times V_b / V_a + V_b = 0,100 \times 10,00 - 5 \times 10^{-2} \times 10,00 / 20,00 = 2,5 \times 10^{-2}$
mol/L

$C_{\text{HCl exc.}} = [\text{H}^+] \text{ pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 2,5 \times 10^{-2} = 2$

$-0,40 = 1,60.$

6) A reação de decomposição do $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ resulta na formação de $\text{NO}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$. A partir dos dados experimentais a 318 K:

$[\text{N}_2\text{O}_5]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
0,10	$5,0 \times 10^{-5}$
0,20	$1,0 \times 10^{-4}$
0,40	$2,0 \times 10^{-4}$

Responda:

- Qual é a ordem dessa reação? Qual é a expressão da lei de velocidade? Justifique. **(4,0 pontos)**
- Escreva a equação balanceada dessa reação. **(3,0 pontos)**
- Calcule a constante de velocidade. **(3,0 pontos)** **Respostas:**

a) A maioria das reações de decomposição é de 1ª ordem. Além disso, quando a concentração de N_2O_5 duplica, a velocidade da reação duplica, e quando a concentração de N_2O_5 quadruplica a velocidade da reação quadruplica. Isto implica que a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração de reagentes, sendo de 1ª ordem com relação ao reagente e conseqüentemente de 1ª ordem global. Assim, a expressão da lei de velocidade será: $v = k$

$[\text{N}_2\text{O}_5]$.

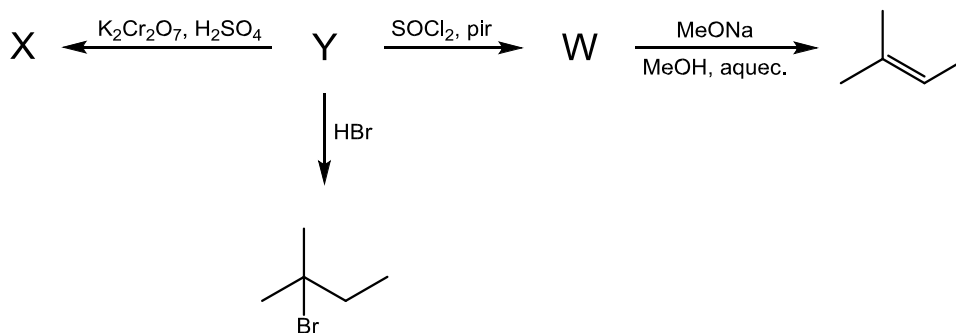
b) A reação global será: $2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

c) Para o cálculo da constante:

$$k = \frac{v}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3} \times \text{s}^{-1}}{0,10 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}} = \frac{1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3} \times \text{s}^{-1}}{0,20 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}}$$

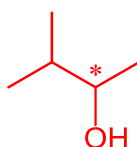
$$k = \frac{2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3} \times \text{s}^{-1}}{0,40 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

7) A partir do esquema abaixo:



Responda:

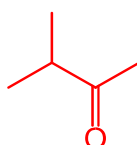
a) Sabendo que Y é quiral e que tem a fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, proponha uma estrutura condizente com o esquema para este composto. **(3,0 pontos) Resp:**



Y é o álcool acima (3-metilbutan-2-ol), que apresenta um carbono assimétrico (*), justificando assim a quiralidade deste composto. Para obtenção do 2-bromo-2-metilbutano é preciso que aconteça uma reação do tipo $\text{S}_{\text{N}}1$ com rearranjo do hidrogênio para obtenção do carbocátion terciário (mais estável que o secundário) e subsequente ataque do íon brometo a este carbono.

OBS: Sugestão de nota 3,0 para a estrutura correta, o texto acima é para auxiliar na correção.

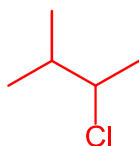
b) Sabendo que X tem a fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ e que a reação a partir de Y é uma oxidação semelhante a que acontece no teste do bafômetro, qual é a estrutura de X? **(3,0 pontos) Resp:**



X é a cetona acima (3-metilbutan-2-ona), obtida por uma reação de oxidação utilizando $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$, mesmo reagente utilizado em alguns testes do bafômetro. Para que ocorra este tipo de reação é necessário que o álcool seja 1^ª ou 2^ª. Atendendo ao item a), X só pode ser obtido a partir daquele álcool (2^ª).

OBS: Sugestão de nota 3,0 para a estrutura correta, o texto acima é para auxiliar na correção.

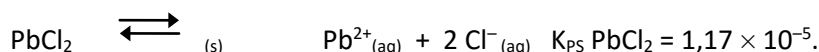
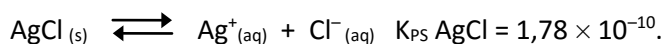
c) Sabendo que W tem a fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ e que a reação a partir de Y é uma substituição nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$), qual é a estrutura de W? **(4,0 pontos) Resp:**



W é o haleto de alquila acima (2-cloro-3-metilbutano), obtido da reação entre o álcool 2ª (3metilbutan-2-ol) e o cloreto de tionila (SOCl_2). Esta reação só ocorre com álcoois 1ª ou 2ª e substitui a hidroxila por um átomo de cloro através de um mecanismo do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$. Na reação seguinte entre o haleto de alquila e MeONa/MeOH com aquecimento (eliminação do tipo $\text{E}2$), o alceno trissubstituído é formado.

OBS: Sugestão de nota 4,0 para a estrutura correta, o texto acima é para auxiliar na correção.

8) As reações de precipitação de sais pouco solúveis são utilizadas em Química Analítica como método de identificação de íons, tais como Ag^+ e Pb^{2+} . Baseando-se nisso responda:



a) a uma solução contendo Ag^+ 0,010 mol/L e Pb^{2+} 0,100 mol/L adiciona-se lentamente uma solução de NaCl 0,300 mol/L. Qual íon precipita primeiro? Justifique sua resposta apresentando os cálculos necessários. (dado $(1,17)^{1/2} = 1,08$) **(3,0 pontos)**

Resp:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} = K_{\text{PS}} \text{AgCl} / [\text{Ag}^+] = 1,78 \times 10^{-10} / 0,010 = 1,78 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{PbCl}_2} = (K_{\text{PS}} \text{PbCl}_2 / [\text{Pb}^{2+}])^{1/2} = (1,17 \times 10^{-5} / 0,100)^{1/2} = 1,08 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Portanto, como $[\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} < [\text{Cl}^-]_{\text{PbCl}_2}$, precipita primeiro o AgCl .

b) qual a solubilidade molar do AgCl ? (dado $(1,78)^{1/2} = 1,33$) **(3,0 pontos) Resp:**

$$K_{\text{PS}} \text{AgCl} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s \times s = s^2$$

$$s = (K_{\text{PS}} \text{AgCl})^{1/2} = (1,78 \times 10^{-10})^{1/2} = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

c) quantos gramas de precipitado são formados quando 15,00 mL de NaCl 0,100 mol/L e 60,00 mL de AgNO_3 0,025 mol/L são misturados, considerando um rendimento da reação de 80%.

(dado MM AgCl = 143,40 g/mol) **(4,0 pontos) Resp:**

$V_{\text{final}} = 75,00 \text{ mL}$ e $n = V \times C/V_{\text{final}}$, temos: $n_{\text{NaCl}} =$

$15,00 \times 0,100/75,00 = 0,02 \text{ mols NaCl}$ $n_{\text{AgNO}_3} =$

$60,00 \times 0,025/75,00 = 0,02 \text{ mols AgNO}_3$

Daí 0,02 mols de NaCl reagem com 0,02 mols de AgNO₃ e produzem 0,02 mols de AgCl.

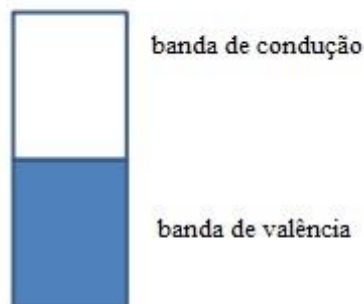
1 mol AgCl = 143,40 g → 0,02 mol AgCl = 2,868 g 2,868

g = 100% → 80% = 2,29 g de precipitado.

9) Grande parte dos elementos da tabela periódica são metais, sendo caracterizados pelo seu brilho, maleabilidade, ductibilidade, condutividade elétrica e térmica. A ligação metálica pode ser explicada simplificada pelo modelo do mar de elétrons ou de maneira mais satisfatória pela teoria de bandas.

a) Utilize a teoria de bandas para explicar a condutividade elétrica do potássio. Configuração eletrônica: [Ar]4s¹ **(4,0 pontos)**

Resp: Cada átomo contribui com um orbital de valência (no caso do potássio, orbital 4s) e um elétron de valência. Em uma amostra do metal supondo a existência de N átomos serão N orbitais 4s formando uma banda com N orbitais moleculares, sendo metade com característica ligante e metade com caráter antiligante. Assim, como cada um dos N átomos fornece um elétron de valência, N elétrons devem ser acomodados nos orbitais, sendo os orbitais ligantes (menor energia) ocupados primeiro. Deste modo, metade dos orbitais da banda estarão ocupados e metade vazios, formando a banda de valência e a banda de condução, respectivamente.



Como nos metais não há separação de energia entre a banda de valência e a banda de condução, pouca energia é necessária para que os elétrons movam-se da banda de condução para a banda de valência, conduzindo corrente elétrica.

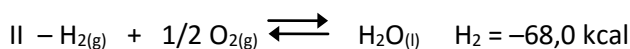
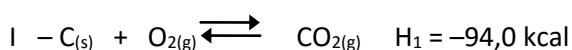
b) Qual o efeito do aumento da temperatura na condutividade elétrica de metais? Explique. **(3,0 pontos)**

Resp: O aumento da temperatura leva a diminuição da condutividade elétrica em um metal devido ao aumento das vibrações atômicas com conseqüente aumento das colisões entre elétrons.

c) O que diferencia um material semicondutor de um condutor? **(3,0 pontos)**

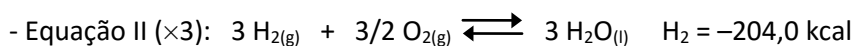
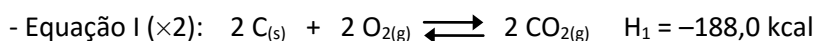
Resp: Em um semicondutor a banda de valência está separada da banda de condução por um "band gap". Esta diferença de energia precisa ser superada para que o material se torne condutor, deste modo, para um semicondutor a condutividade elétrica aumenta com a temperatura.

10) O álcool etílico e a gasolina são utilizados no abastecimento de veículos leves, como carros e motos, sendo que o álcool surgiu na década de 1970 visando diminuir a dependência por combustíveis derivados do petróleo, diminuir a emissão de gases de efeito estufa e, ainda, gerar emprego e renda no campo. Considerando a gasolina representada apenas por isoctano (C₈H₁₈) e as seguintes equações termoquímicas, responda:



Dado: calor de combustão do isoctano a 25 °C = 1.320,0 kcal/mol; massa específica do álcool etílico = 0,75 g/mL; massa específica do isoctano = 0,80 g/mL; MM(C₂H₆O) = 46,0 g/mol e MM(C₈H₁₈) = 114,0 g/mol.

a) Aplicando a lei de Hess determine o calor de combustão do álcool etílico. **(4,0 pontos) Resp:**



- Equação III (inverte): $C_2H_6O_{(l)} + 2 C_{(s)} + 3 H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow H_3 = +74,0 \text{ kcal}$

- Global: $C_2H_6O_{(l)} + 3 O_{2(g)} \rightarrow 2 CO_{2(g)} + 3 H_2O_{(l)} \quad H = -318,0 \text{ kcal}$ Portanto, o calor de combustão do álcool etílico = $-318,0 \text{ kcal/mol}$.

b) Qual o volume de álcool etílico que produzirá, por combustão completa, a mesma quantidade de energia que um litro de gasolina? **(3,0 pontos) Resp:**

Em 1 L de gasolina temos: $d = m/V \rightarrow m = d \times V = 0,80 \times 1000 = 800 \text{ g}$.

1 mol $C_8H_{18} \rightarrow 114,0 \text{ g} \text{ ----- } 1.320,0 \text{ kcal}$ 1 L

gasolina $\rightarrow 800,0 \text{ g} \text{ ----- } x = 9.263,0 \text{ kcal}$

Cálculo da massa de álcool etílico:

1 mol $C_2H_6O \rightarrow 46,0 \text{ g} \text{ ----- } 318,0 \text{ kcal}$

m ----- 9.263,0 kcal

$m = 1.340,0 \text{ g } C_2H_6O$.

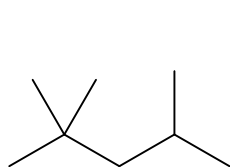
Cálculo do volume de álcool etílico:

$d = m/V \rightarrow V = m/d = 1.340/0,75 = 1.787,0 \text{ mL}$ ou $1,79 \text{ L}$

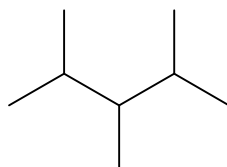
c) Sabendo que isoctano é o nome comum atribuído ao 2,2,4-trimetilpentano (IUPAC), proponha a fórmula estrutural para este composto. Utilizando a cadeia principal do isoctano e modificando apenas as posições dos substituintes é possível desenhar outros 2 isômeros.

Quais são as estruturas destes isômeros? **(3,0 pontos, sendo 1,0 ponto para cada estrutura**

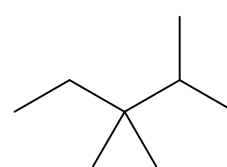
correta) Resp:



isooctano



isômero 1



isômero 2

A cadeia principal do isooctano é composta por 5 átomos de carbono (linear). Modificando apenas as posições dos substituintes (metilas) é possível desenhar apenas outros 2 isômeros isômero 1 (2,3,4-trimetilpentano) e o isômero 2 (2,3,3-trimetilpentano).

