1ª Questão (10 pontos) obrigatória

a) Circule todos os grupos funcionais heteroatômicos (grupos funcionais que não são hidrocarbonetos) dessa molécula e indique os respectivos nomes. (3,5 pontos)

Resposta:

b) Atribua as designações R ou S para todos os carbonos estereogênicos dessa molécula. (3,5 pontos)

Resposta:

c) Indique a hibridização dos átomos destacados com * na estrutura abaixo: (3 pontos)

Resposta:

2ª Questão (10 pontos) obrigatória

Resposta

a) Multiplique a equação ii) por 3:

$$3C(grafite) + 3O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g)$$
 $\Delta H^{\circ} = 3x(-394 \text{ kJ}) = -1182 \text{ kJ}$

Inverta a equação i):

$$3 CO_2(g) + 4 H_2O(I) \rightarrow C_3H_8(g) + 5 O_2(g)$$
 $\Delta H^\circ = (-1)x(-2220 \text{ kJ}) = 2220 \text{ kJ}$

Multiplique a equação iii) por 4:

$$4 H_2(g) + 2 O_2(g) \rightarrow 4 H_2O(I)$$
 $\Delta H^{\circ} = 4x(-286 \text{ kJ}) = -1144 \text{ kJ}$

Some as 3 equações e simplifique:

3 C(grafite) + 4
$$H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$$
 $\Delta H^{\circ} = -1182 \text{ kJ} + 2220 \text{ kJ} - 1144 \text{kJ} = -106 \text{ kJ}$

b) Calcule a entropia da reação da síntese do propano (ΔS°) (2,5 pontos)

b)
$$\Delta S_r^o = \Sigma n S_m^o (produtos) - \Sigma n S_m^o (reagentes)$$

$$\Delta S_r^o = (270.2 \text{ J. K. mol}^{-1}) - (3x5.740 \text{ J. K. mol}^{-1} + 4x130.68 \text{ J. K. mol}^{-1})$$

$$\Delta S_r^o = -269.74 \text{ J. K. mol}^{-1}$$

(c) Calcule a energia livre de Gibbs da reação (ΔG°) à 298 K, dado: (2,5 pontos)

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

c)
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = (-106 \times 10^{3} \text{ J.mol}^{-1}) - (298 \text{ K}) \times (-269,74 \text{ J. K.mol}^{-1})$$

 $\Delta G^{\circ} = -25,61 \times 10^{3} \text{ J.mol}^{-1} = -25,61 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3ª Questão (10 pontos) obrigatória

b) NaCl – Neutro
$$NH4Cl - \acute{A}cido ----- NH_4 + + H_2O = NH_3 + H_3O^+$$

$$NaAc - B\acute{a}sico ---- Ac- + H_2O = HAc + OH^-$$

c) $HNO_2 = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ $Ka = [H^+][NO_2^-] / [HNO_2]$ $7.1 \times 10^{-4} = x^2 / 0.05$ $x = [H^+] = 5.95 \times 10^{-3}$ pH = 2.22

NaNO₂ = 0,05 mol L⁻¹

Kb = [HNO₂][OH-] / [NO₂-]

1,41x10⁻¹¹ = x^2 / 0,05

X = [OH-] = 8,39x10⁻⁷ mol L⁻¹

pOH = 6,07

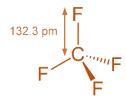
pH = 7,93

4ª Questão (10 pontos) obrigatória

(a) Desenhe a estrutura de Lewis. (2,5 pontos)



(b) Prediga a geometria da molécula. (2,5 pontos)



Tetraédrica

(c) Especifique o tipo de ligação existente entre os átomos. Justifique. (2,5 pontos)

Cada ligação é covalente polar. Os átomos têm diferença na eletronegatividade.

(d) Classifique a molécula como iônica, polar ou apolar. Justifique. (2,5 pontos)

A molécula é apolar. O momento de dipolo resultante é nulo.

5ª Questão (10 pontos) eletiva

a) Coloque os hidrogênios assinalados (a e b) em ordem crescente de acidez. Justifique sua resposta.
 (5 pontos)

Resposta:

Ordem crescente de acidez: Ha < Hb

A acidez de um hidrogênio está diretamente relacionada com a estabilidade da base conjugada. Quanto mais estável for a base conjugada, mais ácido será o hidrogênio. O H_a é menos ácido porque sua base conjugada apresenta uma carga negativa no nitrogênio, que não pode ser estabilizada por efeitos indutivos ou por efeitos de ressonância. O H_b é mais ácido que H_a, pois além da carga negativa na base conjugada ser estabilizada por ressonância com os carbonos do anel aromático, essa carga está em um átomo de oxigênio, que por ser mais eletronegativo que o nitrogênio, tem maior capacidade de suportar e estabilizar essa carga.

b) Alguns grupos funcionais nitrogenados apresentam caráter básico devido a presença de um par de elétrons não ligantes no átomo de nitrogênio. Qual dos dois nitrogênios assinalados (1 e 2) na estrutura da Serotonina é o mais básico. Justifique sua resposta. **(5 pontos)**

Resposta:

O nitrogênio 2 é o mais básico.

A basicidade está diretamente relacionada com a disponibilidade eletrônica em um átomo. Nesse caso, quanto mais disponível estiver o par de elétrons não ligante, maior será sua basicidade. O par de elétrons não ligante do nitrogênio 1 está em ressonância com os carbonos do anel aromático, enquanto que o par de elétrons do nitrogênio 2 não sofre nenhum efeito que o deixe menos disponível, por isso o nitrogênio 2 é mais básico que o nitrogênio 1.

6ª Questão (10 pontos) eletiva

(a) Qual íon precipitará primeiro como sulfeto? (4 pontos)

Qual íon precipitará primeiro?

```
K_{ps} = [Cd^{2+}][S^{2-}]
10^{-25} = 0.01 [S^{2-}]
[S^{2-}] = 10^{-23} \text{ mol L}^{-1}
Kps = [Zn^{2+}][S^{2-}]
1.6x10^{-20} = 0.01[S^{2-}]
[S^{2-}] = 1.6x10^{-18} \text{ mol L}^{-1}
```

Portanto, o primeiro a precipitar é o CdS

(b) Qual o pH necessário para que a concentração deste íon se reduza a 0,1% da inicial?

(3 pontos)

```
K_{ps} = [Cd^{2+}][S^{2-}]

10^{-25} = 10^{-5} [S^{2-}]

[S^{2-}] = 10^{-20} \text{ mol } L^{-1}
```

Ka =
$$[H^+]^2[S^{2-}] / [H_2S]$$

 $1,1 \times 10^{-21} = [H^+]^2 . 10^{-20} / 0,1$
 $[H^+] = 0,011 \text{ mol } L^{-1}$
pH = 1,95

(c) Qual o pH para que o outro íon comece a precipitar?

(3 pontos)

O pH necessário para outro íon precipitar

$$K_a = [H^+]^2[S^{2-}] / [H_2S]$$

 $1,1x10^{-21} = [H^+]^2 . 1,6x10^{-18} / 0,1$
 $[H^+] = 6,87x10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

$$pH = 4,16$$

7ª Questão (10 pontos) eletiva

a) Calcule o potencial (E°), energia livre de Gibbs (Δ G°) da seguinte célula sob condições padrão e identifique ânodo, cátodo e fluxo de elétrons : (4 pontos)

$$Zn(s) + Ni^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Ni_{(s)}$$

$$Dado: Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Zn_{(s)} \qquad E^{\circ} = -0.76 \text{ V}$$

$$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Ni_{(s)} \qquad E^{\circ} = -0.28 \text{ V}$$

$$a) E^{o}_{cel} = E^{o}_{cat} - E^{o}_{ano} \qquad \rightarrow \qquad E^{o}_{cel} = -0.28 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 0.48 \text{ V}$$

$$\Delta G^{o} = -nFE^{\circ} = -2x(96485.3 \text{ C. mol}^{-1})x0.48V$$

$$\Delta G^{o} = -92.63 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Zn é o ânodo

Ni é o cátodo

O fluxo de elétrons vai do Zn (ânodo) para o Ni (cátodo).

Utilizando a equação de Nernst ($E=E^{\circ}-\frac{0,025693\,V}{n}lnQ$), calcule o potencial da célula à 25°C quando:

b) $[Ni^{2+}] = 3,00 \text{ mol } L^{-1} \text{ e } [Zn^{2+}] = 0,100 \text{ mol } L^{-1};$ (3 pontos)

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,025693 \, V}{n} \ln Q$$

$$E = 0.48 V - \frac{0.025693 V}{2} ln \frac{0.1 \ mol. \ L^{-1}}{3.0 \ mol. \ L^{-1}}$$

$$E = 0.53 V$$

c) $[Ni^{2+}] = 0.200 \text{ mol } L^{-1} \text{ e } [Zn^{2+}] = 0.900 \text{ mol } L^{-1}$. (3 pontos)

$$E = 0.48 V - \frac{0.025693 V}{2} ln \frac{0.9 \ mol. \ L^{-1}}{0.2 \ mol. \ L^{-1}}$$

$$E = 0.46 V$$

8ª Questão (10 pontos) eletiva

(a) Qual o volume necessário para alcançar o ponto de equivalência? (4 pontos)

No P.E:

nOH- = nHAC

0,05000 . V = 0,02000 . 25

V = 10,00 mL

(b) Qual o valor de pH no ponto de equivalência? (4 pontos)

No P.E = Presença majoritária de íons Acetato = hidrólise

$$Ac- + H_2O = HAC + OH^-$$

$$Kb = [HAc][OH-] / [Ac-]$$

$$5.71 \times 10^{-11} = x^2 / 0.01428$$

 $x = 2,86x10^{-8} \text{ mol } L^{-1}$

$$pOH = 5,54$$

$$pH = 8,45$$

(c) Considerando o valor de pH encontrado no ponto de equivalência e analisando a tabela de indicadores abaixo, escreva e justifique um indicador adequado para titulação do procedimento.

(2 pontos)

(O pH encontrado no ponto de equivalência foi de 8,45, portanto, um indicador adequado neste procedimento seria com pH de viragem em torno deste valor. Analisando a tabela fornecida, os possíveis indicadores seriam a Timolftaleina ou Vermelho Fenol.

9ª Questão (10 pontos) eletiva

(a) Para cada par de substâncias, identifique a principal força intermolecular e escolha a substância com maior ponto de ebulição. Explique sua resposta. (6 pontos)

(i) CH₃NH₂ ou CH₃F

CH₃NH₂: ligação de hidrogênio. Esse tipo de interação é mais forte que a dipolo-dipolo e portanto leva a um maior ponto de ebulição.

CH₃F: dipolo-dipolo

(ii) CH₃OH ou CH₃CH₂OH

CH₃OH: ligação de hidrogênio

CH₃CH₂OH: ligação de hidrogênio. Apesar de ambos os compostos formarem ligações de hidrogênio o etanol possui maior massa e consequentemente maior ponto de ebulição.

Hexano: forças de dispersão (dipolo instantâneo-dipolo induzido). Maior área de contato= maior ponto de ebulição.

2,2 dimetil-butano: forças de dispersão (dipolo instantâneo-dipolo induzido)

(b) Qual composto terá o ponto de ebulição mais alto, o *p*-dicloro-benzeno ou o *o*-dicloro-benzeno? Explique sua resposta. **(4 pontos)**

No *o*-dicloro-benzeno a posição do cloro gera um momento de dipolo maior, como consequência uma interação intermolecular mais intensa, aumentando o ponto de ebulição.

10ª Questão (10 pontos) eletiva

- (a) Considerando a teoria sobre ácidos e bases duros e moles, nas reações abaixo, prediga se a constante de equilíbrio será maior ou menor do que 1 (justifique sua resposta). (6 pontos)
- [1] $AsS_5 + 5 HgO \rightleftharpoons As_2O_5 + 5 HgS$
- [2] $La_2(CO_3)_3 + Bi_2S_3 \rightleftharpoons La_2S_3 + Bi(CO_3)_3$
- [3] 3 FeO + Fe₂S₃ \rightleftharpoons Fe₂O₃ + 3 FeS

Nas equações [1] e [3] os produtos são favorecidos, dando constantes maiores que 1. Para a equação [2], os reagentes são favorecidos, e a constante deve ser menor que 1. A teoria de Pearson de ácidos e bases duros e moles explica: serão mais estáveis os compostos entre ácidos e bases duros-duros e moles-moles.

(b) Considere a reação de formação de metasilicatos a partir de carbonatos: (4 pontos)

$$n CaCO_{3(s)} + n SiO_{2(s)} \rightarrow [CaSiO_3]_{n(s)} + n CO_{2(g)}$$

Identifique o ácido de Lewis mais forte entre SiO₂ e CO₂ e justifique.

O SiO_2 é mais ácido que o CO_2 . Nesta reação o átomo de silício aceita um átomo adicional de oxigênio e o átomo de carbono perde um átomo de oxigênio. Carbono é mole e, portanto, tem menor tendência de se ligar ao oxigênio (duro) que o silício.