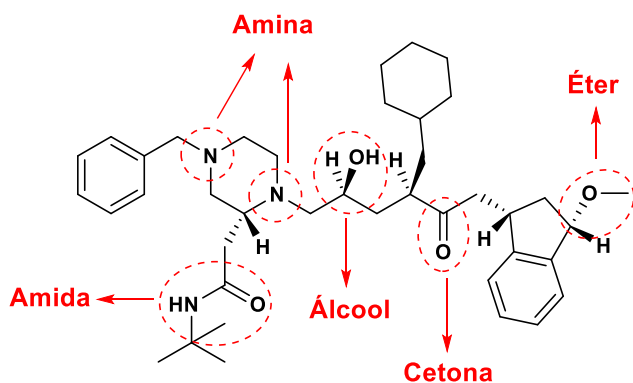


**1ª Questão (10 pontos) obrigatória**

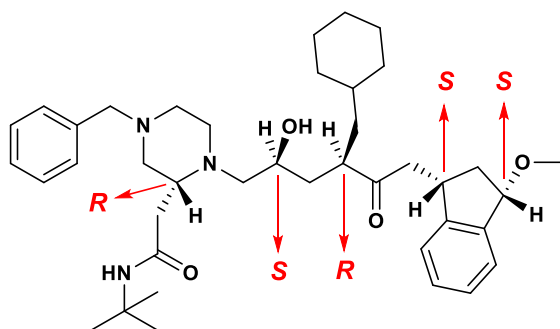
a) Circule todos os grupos funcionais heteroatômicos (grupos funcionais que não são hidrocarbonetos) dessa molécula e indique os respectivos nomes. (3,5 pontos)

Resposta:

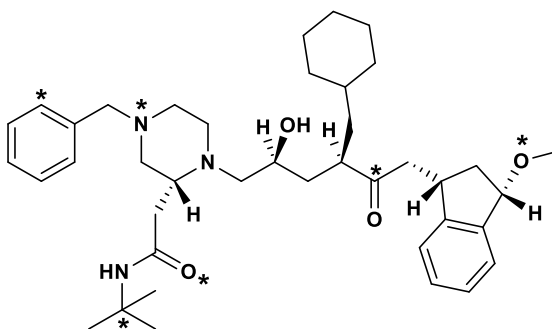


b) Atribua as designações *R* ou *S* para todos os carbonos estereogênicos dessa molécula. (3,5 pontos)

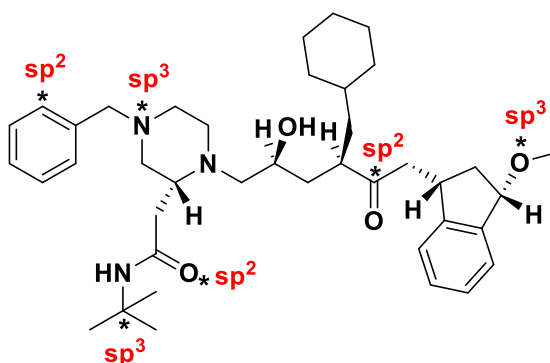
Resposta:



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:



Inverta a equação i):



Multiplique a equação iii) por 4:



Some as 3 equações e simplifique:



b) Calcule a entropia da reação da síntese do propano ( $\Delta S^\circ$ ) (2,5 pontos)

$$\mathbf{b) \Delta S_r^\circ = \Sigma n S_m^\circ(\text{produtos}) - \Sigma n S_m^\circ(\text{reagentes})}$$

$$\Delta S_r^\circ = (270,2 \text{ J. K. mol}^{-1}) - (3 \times 5,740 \text{ J. K. mol}^{-1} + 4 \times 130,68 \text{ J. K. mol}^{-1})$$

$$\Delta S_r^\circ = -269,74 \text{ J. K. mol}^{-1}$$

(c) Calcule a energia livre de Gibbs da reação ( $\Delta G^\circ$ ) à 298 K, dado: (2,5 pontos)

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

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

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

### 3ª Questão (10 pontos) obrigatória

a) pH = 7,40

$$pK_a = -\log K_a = 7,19$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$7,40 = 7,19 + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 1,59$$

b) NaCl – Neutro



c)

$$HNO_2 = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

$$7,1 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,05}$$

$$x = [H^+] = 5,95 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2,22$$

$$NaNO_2 = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_b = \frac{[HNO_2][OH^-]}{[NO_2^-]}$$

$$1,41 \times 10^{-11} = \frac{x^2}{0,05}$$

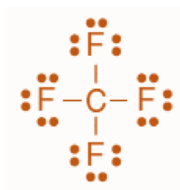
$$X = [OH^-] = 8,39 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pOH = 6,07$$

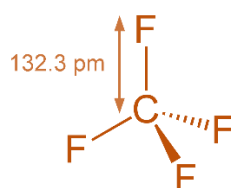
$$pH = 7,93$$

#### 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:  $H_a < H_b$

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?

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

$$10^{-25} = 0,01 [S^{2-}]$$

$$[S^{2-}] = 10^{-23} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{ps} = [Zn^{2+}][S^{2-}]$$

$$1,6 \times 10^{-20} = 0,01 [S^{2-}]$$

$$[S^{2-}] = 1,6 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$$

**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)**

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

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

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

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

$$1,1 \times 10^{-21} = [H^+]^2 \cdot 10^{-20} / 0,1$$

$$[H^+] = 0,011 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1,95$$

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

(3 pontos)

O pH necessário para outro íon precipitar

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

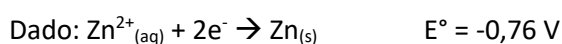
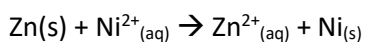
$$1,1 \times 10^{-21} = [H^+]^2 \cdot 1,6 \times 10^{-18} / 0,1$$

$$[H^+] = 6,87 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4,16$$

### 7ª Questão (10 pontos) eletiva

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



$$\text{a) } E_{\text{cel}}^\circ = E_{\text{cat}}^\circ - E_{\text{ano}}^\circ \quad \rightarrow \quad E_{\text{cel}}^\circ = -0,28 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 0,48 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times (96485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 0,48 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -92,63 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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 ( $E = E^\circ - \frac{0,025693 V}{n} \ln Q$ ), calcule o potencial da célula à 25°C quando:

**b) [Ni<sup>2+</sup>] = 3,00 mol L<sup>-1</sup> e [Zn<sup>2+</sup>] = 0,100 mol L<sup>-1</sup>; (3 pontos)**

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

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

$$E = 0,48 V - \frac{0,025693 V}{2} \ln \frac{0,1 \text{ mol. L}^{-1}}{3,0 \text{ mol. L}^{-1}}$$

$$E = 0,53 V$$

**c) [Ni<sup>2+</sup>] = 0,200 mol L<sup>-1</sup> e [Zn<sup>2+</sup>] = 0,900 mol L<sup>-1</sup>. (3 pontos)**

$$E = 0,48 V - \frac{0,025693 V}{2} \ln \frac{0,9 \text{ mol. L}^{-1}}{0,2 \text{ mol. L}^{-1}}$$

$$E = 0,46 V$$

### 8ª Questão (10 pontos) eletiva

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

No P.E:

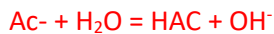
$$nOH^- = nHAC$$

$$0,05000 \cdot V = 0,02000 \cdot 25$$

$$V = 10,00 \text{ mL}$$

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

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



$$K_b = \frac{[HAC][OH^-]}{[Ac^-]}$$

$$5,71 \times 10^{-11} = x^2 / 0,01428$$

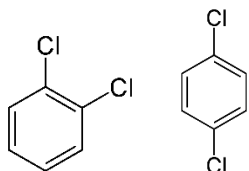
$$x = 2,86 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pOH = 5,54$$

$$pH = 8,45$$



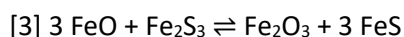
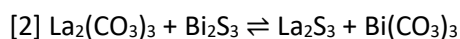
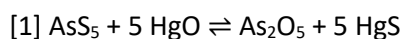




No *o*-dicloro-benzeno a posição do cloro gera um momento de dipolo maior, como consequência uma interação intermolecular mais intensa, aumentando o ponto de ebulição.

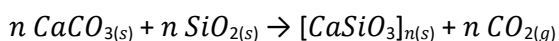
### 10ª Questão (10 pontos) eletiva

(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)**



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)**



Identifique o ácido de Lewis mais forte entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CO}_2$  e justifique.

O  $\text{SiO}_2$  é mais ácido que o  $\text{CO}_2$ . 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.