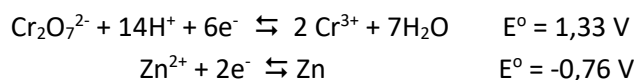
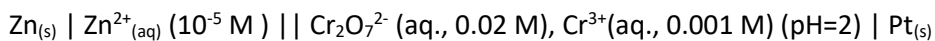
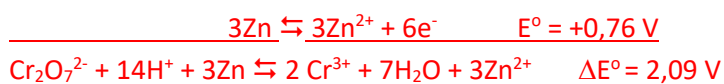


### 1ª Questão (10 pontos) obrigatória

A pilha de Alessandro Volta consistia em dois metais separados por panos umedecidos em um sal ou ácido fraco. Os discos de metal ficavam empilhados, por isso o nome pilha. Os primeiros metais usados por Volta foram a prata e o zinco. Considere a célula seguinte:



(a) Calcule a variação de potencial padrão desta célula a 25 °C. **(3 pontos)**

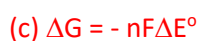


(b) Identifique o cátodo, o ânodo e o fluxo de elétrons. **(3 pontos)**



(c) Classifique essa célula como pilha ou eletrólise, calculando a variação da energia de Gibbs. **(4 pontos)**

Sabendo-se que  $F = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$  e  $\Delta G = -nF\Delta E^\circ$



$$\Delta G = -6 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 2,09 \text{ V}$$

$$\Delta G = -1.210 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta G < 0 \rightarrow \text{processo espontâneo} \rightarrow \text{pilha galvânica}$$

## 2ª Questão (10 pontos) obrigatória

Um analista deseja preparar 250,00 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Para esta finalidade, duas substâncias estão disponíveis no laboratório:

1. Reagente NaOH sólido (micropérolas) com uma pureza de 90 %;
2. Solução padronizada de NaOH 9,70 g L<sup>-1</sup>.

Pergunta-se:

**(a)** Realize os cálculos matemáticos necessários para o preparo da solução de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> a partir do sólido (substância 1). **(4 pontos)**

Como a solução de interesse será preparada a partir do NaOH<sub>(s)</sub>, a massa calculada abaixo deverá ser dissolvida em água:

$$m_{NaOH} = \frac{M_{NaOH} \cdot [NaOH] \cdot V_{solução}}{Pureza}$$

$$m_{NaOH} = \frac{40 \text{ g mol}^{-1} \times 0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L}}{0,90} = 0,11 \text{ g}$$

0,90

**(b)** Realize os cálculos matemáticos relativos ao preparo da solução de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> a partir da solução estoque (substância 2). **(4 pontos)**

Neste caso, a solução de interesse será preparada a partir de uma solução estoque mais concentrada, logo a solução de interesse (d) será preparada pela diluição da solução estoque (e), de acordo com os cálculos:

$$[NaOH]_e \cdot V_{NaOH_e} = [NaOH]_c \cdot V_{NaOH_c} \quad * \text{ 9,7 g L}^{-1} \text{ equivale a } 0,2425 \text{ mol L}^{-1},$$

$$0,2425 \text{ mol L}^{-1} \cdot V_{NaOH_e} = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 250,00 \text{ mL}$$

pois:

$$V_{NaOH_e} = 10,31 \text{ mL}$$

$$n_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} = \frac{9,7 \text{ g}}{40,0 \text{ g mol}^{-1}} =$$

$$0,2425 \text{ mol}$$

**(c)** Calcule o pOH e pH da solução de NaOH estoque e da solução de interesse **(2 pontos):**

Considerando que o NaOH é uma base forte, a  $[NaOH_{(aq)}] = [OH^-]$  (em mol L<sup>-1</sup>), tem-se os cálculos abaixo:

pOH e pH da solução estoque (concentrada):    pOH e pH da solução de interesse (diluída):

$$[\text{NaOH}] = 9,70 \text{ g L}^{-1} = 0,2425 \text{ mol L}^{-1}.$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,2425 = \mathbf{0,62}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,62 = \mathbf{13,38}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

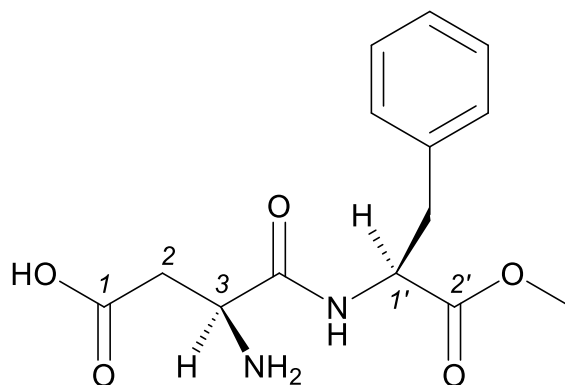
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,01 = \mathbf{2,00}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,00 = \mathbf{12,00}$$

### 3ª Questão (10 pontos) obrigatória

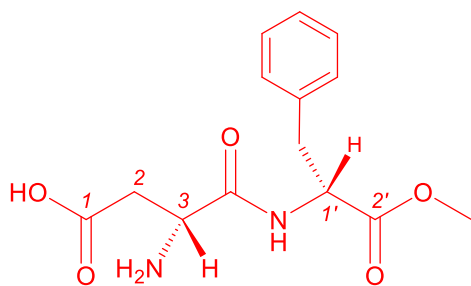
O (S,S)-Aspartame, representado pela estrutura química abaixo, é um adoçante sintético que se caracteriza por ser de baixa caloria e por apresentar um alto poder adoçante. Sua estrutura química se caracteriza por ser derivada de dois aminoácidos e por apresentar dois carbonos assimétricos. Interessantemente, o estereoisômero S,S (S,S indica a configuração dos carbonos quirais 3 e 1', destacados na estrutura química do Aspartame) possui sabor doce, enquanto que o estereoisômero R,R é amargo.



(S,S)-Aspartame ou (3S,1'S)-Aspartame

a) Represente a estrutura química tridimensional para o estereoisômero de sabor amargo R,R-Aspartame. (4 pontos)

(a)



R,R-Aspartame

b) Além dos estereoisômeros S,S e R,R, quantos outros estereoisômeros podem ser gerados para o Aspartame? (3 pontos)

(b) 2

c) Quais são os grupos funcionais presentes na estrutura química do Aspartame? (3 pontos)

(c) Ácido carboxílico, amina, amida e éster.

#### 4ª Questão (10 pontos) obrigatória

**A)** Identifique a força intermolecular para cada molécula, faça a previsão de qual dos membros dos seguintes pares de substâncias terá o maior ponto de ebulição e explique sua resposta:

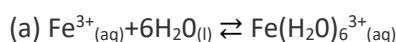
(a) O<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub>, (b) SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, (c) HF e HI. **(3 pontos)**

**(a)** Ambos Cl<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> são apolares e possuem apenas forças de dispersão. O Cl<sub>2</sub> possui uma massa maior e portanto maior P.E.

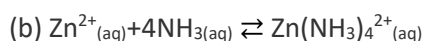
**(b)** O SO<sub>2</sub> é uma molécula polar com forças dipolo-dipolo mais fortes que as forças de dispersão, que é o caso da molécula apolar CO<sub>2</sub>. Portanto o SO<sub>2</sub> possui maior P.E.

**(c)** Ambas as moléculas são polares e possuem forças dipolo-dipolo, a diferenciação se dá pela capacidade do HF em formar ligações de hidrogênio, e como consequência possui maior P.E.

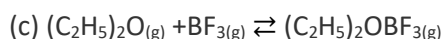
**B)** (a) Identifique o ácido e a base de Lewis nas seguintes reações: **(3 pontos)**



Fe<sup>3+</sup> é o ácido de Lewis e a H<sub>2</sub>O a base de Lewis.

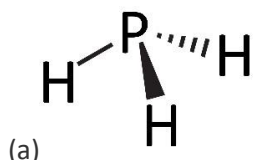


Zn<sup>2+</sup> é o ácido de Lewis e a NH<sub>3</sub> a base de Lewis.

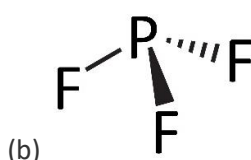


BF<sub>3</sub> é o ácido de Lewis e a (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O a base de Lewis.

(B) Classifique cada composto em ácido ou base de Lewis e identifique entre os pares (a) e (b), bem como (c) e (d) qual o mais forte. Explique. **(4 pontos)**

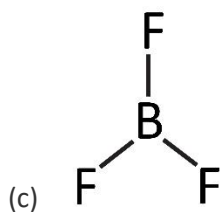


Base de Lewis

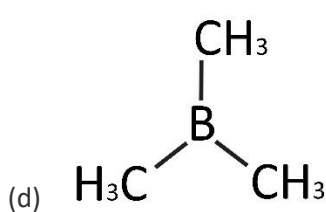


Base de Lewis

(O fósforo possui um par de elétrons para doar). A mais forte é o PH<sub>3</sub>, pois no PF<sub>3</sub> os átomos de flúor atraem densidade eletrônica, deixando o par de elétrons menos disponível.



Ácido de Lewis



Ácido de Lewis

O boro está deficiente em elétrons, e portanto é um receptor. O ácido mais forte é o BF<sub>3</sub>, pois os átomos de flúor atraem densidade eletrônica, deixando a molécula mais deficiente e mais disponível para recepção do par de elétrons.

### 5ª Questão (10 pontos) eletiva

Uma das maneiras mais empregadas para a detecção do ponto final em titulações de precipitação é através da formação de um precipitado colorido. Por exemplo, pode-se determinar a concentração de ânions cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) através de sua titulação com uma solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) na presença do indicador cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) em pH neutro. Neste procedimento, conhecido como método de Mohr, forma-se inicialmente o precipitado de cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ), e, após o consumo de todo o cloreto na solução, o primeiro excesso de ânions prata forma o cromato de prata ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ), um precipitado vermelho que indica o ponto final da titulação. Diante do exposto, responda:

DADOS: 1.  $K_{ps\text{AgCl}} = 1,8 \times 10^{-10}$ ; 2.  $K_{ps\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,1 \times 10^{-12}$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

(a) Considerando o equilíbrio de precipitação e as informações dadas, calcule a solubilidade do  $\text{AgCl}$  e do  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (4 pontos)

#### Solubilidade (S) do $\text{AgCl}$



$$[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = K_{ps\text{AgCl}}$$

$$S \cdot S = K_{ps\text{AgCl}}$$

$$S^2 = K_{ps\text{AgCl}}$$

$$S = \sqrt{K_{ps\text{AgCl}}} = 1,34 \times 10^{-5}$$

#### Solubilidade (S) do $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$



$$2 S^2 \cdot S = K_{ps\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$$

$$4 S^3 = K_{ps\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{4}} = 6,50 \times 10^{-5}$$

(b) Em uma solução que contém uma concentração equimolar de  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  e  $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$  ( $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de cada), calcule a concentração mínima de  $\text{Ag}^+$  que deve ser adicionada para formar cada precipitado ( $\text{AgCl}$  e  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ). (4 pontos)

#### $[\text{Ag}^+]$ mínima para formação do $\text{AgCl(s)}$



$$[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = K_{ps\text{AgCl}}$$

#### $[\text{Ag}^+]$ mínima para a formação do $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$



$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{ps\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$$

$$[Ag^+] \cdot 2 \times 10^{-3} = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = 9,00 \times 10^{-8}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{k_{ps}Ag_2CrO_4}{[CrO_4^{2-}]}}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1,1 \times 10^{-12}}{2 \times 10^{-3}}} = 2,34 \times 10^{-5}$$

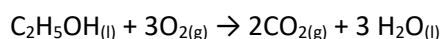
c) Utilizando os valores calculados nos itens anteriores (a e/ou b), explique por que em uma solução contendo mistura de  $Cl^-_{(aq)}$  e  $CrO_4^{2-}_{(aq)}$ , preferencialmente forma-se o precipitado AgCl ao adicionar  $Ag^+_{(aq)}$  na mistura. **(2 pontos)**

Conforme calculado no item (a), a solubilidade do AgCl é  $1,34 \times 10^{-5}$  e a do  $Ag_2CrO_4$  é  $6,5 \times 10^{-5}$ . Logo, como a solubilidade do AgCl é aproximadamente cinco vezes menor, ocorre a precipitação seletiva preferencial de  $Ag^+$  na forma de AgCl. Pelo item b, a conclusão é a mesma, pois a concentração de  $Ag^+$  necessária para a formação do AgCl é 260 vezes menor do que a necessária para formar o  $Ag_2CrO_4$  ( $9,00 \times 10^{-8}$  vs  $2,34 \times 10^{-5}$ , respectivamente) na solução equimolar dos ânions. Conforme observado no método de Mohr, ocorre a precipitação seletiva de  $Ag^+$  inicialmente na forma de AgCl, sendo formado o  $Ag_2CrO_4$  apenas após a total precipitação do AgCl.

### 6ª Questão (10 pontos) eletiva

Para que a queima do combustível ocorra dentro dos padrões técnicos e a expansão dos gases produza a pressão e o trabalho desejados, é necessário que a massa de combustível injetada no motor de um carro seja misturada a uma quantidade de ar. Forma-se assim a mistura combustível-ar, cuja dosagem é feita pela injeção eletrônica ou pelo carburador.

Calcule o valor de  $\Delta H_r^\circ$  (3 pontos),  $\Delta S_r^\circ$  (3 pontos) e  $\Delta G_r^\circ$  (4 pontos) para a reação abaixo a 25 °C:



Dados:

Espécie	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S_f^\circ$ (J/K·mol)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$	-277,7	160,7
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,1
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,5	213,7
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-285,8	69,1

$$\Delta H_r^\circ = n\Delta H_p^\circ - n\Delta H_R^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = [2\Delta H_{\text{CO}_2}^\circ + 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ] - [\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}}^\circ + 3\Delta H_{\text{O}_2}^\circ]$$

$$\Delta H_r^\circ = [2(-393,5) + 3(-285,8)] - [-277,7 + 0]$$

$$\Delta H_r^\circ = -1644,4 + 277,7 = -1366,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = n\Delta S_p^\circ - n\Delta S_R^\circ$$

$$\Delta S_r^\circ = [2\Delta S_{\text{CO}_2}^\circ + 3\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ] - [\Delta S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}}^\circ + 3\Delta S_{\text{O}_2}^\circ]$$

$$\Delta S_r^\circ = [2(213,7) + 3(69,1)] - [160,7 + 3(205,1)]$$

$$\Delta S_r^\circ = 634,7 - 776 = -141,3 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

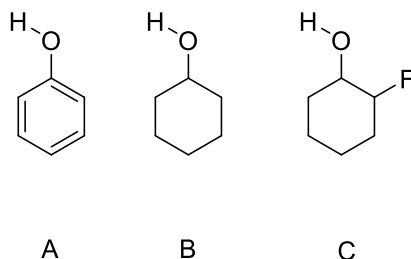
$$\Delta G_r^\circ = -1366700 \text{ J/mol} - 298 \text{ K} \times (-141,3) \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta G_r^\circ = -1366700 + 42107,4 = -1324,6 \text{ kJ/mol}$$

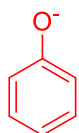


### 7ª Questão (10 pontos) eletiva

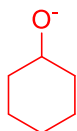
Álcoois e fenóis são grupos funcionais presentes em estruturas químicas de diversas moléculas com distintas propriedades, como fármacos, produtos naturais e suplementos alimentares. Uma das características desse grupo funcional é a acidez do hidrogênio da hidroxila. Considerando os três compostos hidroxilados abaixo (A, B e C), responda:



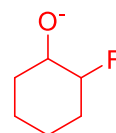
a) Represente as estruturas das bases conjugadas dos compostos A, B e C, após a remoção dos hidrogênios mais ácidos de cada uma dessas moléculas. (3 pontos)



Base conjugada de A



Base conjugada de B



Base conjugada de C

b) Coloque os compostos hidroxilados A, B e C em ordem crescente de acidez. Justifique sua resposta. (4 pontos)

Ordem crescente de acidez:  $B < C < A$

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 composto B é o menos ácido, pois não tem nenhum efeito que estabilize sua base conjugada. O composto C é mais ácido que B, pois a carga negativa de sua base conjugada é estabilizada por efeito indutivo de retirada de elétrons realizado pelo flúor, por ser muito eletronegativo. O composto A é mais ácido que C, pois a carga negativa de sua base conjugada é estabilizada por ressonância com o anel aromático, e o efeito de ressonância tem um potencial estabilizante maior que o efeito indutivo observado no composto C.

c) Dê o nome sistemático para os compostos A, B, e C. (3 pontos)

A: hidroxibenzeno ou fenol

B: cicloexanol

C: 2-fluor-1-cicloexanol ou 2-fluorcicloexan-1-ol

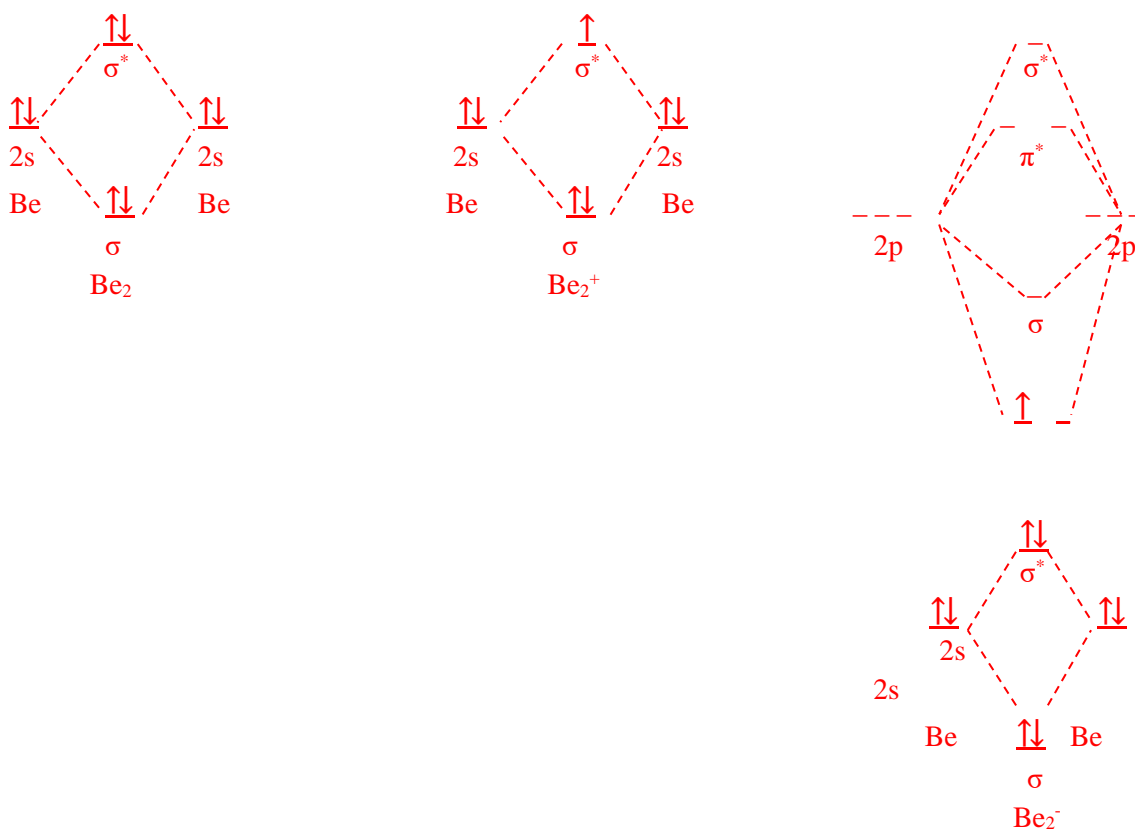
**8ª Questão (10 pontos) eletiva**

Além de ser amplamente aplicado na produção de ligas metálicas, o berílio é encontrado também em aeronaves, moedas e na produção de molas.

**(a)** Desenhe os diagramas de orbitais moleculares para os compostos  $\text{Be}_2$ ,  $\text{Be}_2^+$  e  $\text{Be}_2^-$  **(4 pontos)**,

**(b)** determine a ordem de ligação **(3 pontos)** e o caráter magnético das espécies formadas **(3 pontos)**.

(a)



(b)  $OL = \frac{\#e^- \text{ orbitais ligantes} - \#e^- \text{ orbitais antiligantes}}{2}$

$\text{Be}_2$ : 0

,  $\text{Be}_2^+$ : 1/2

$\text{Be}_2^-$ : 1/2

(c)  $\text{Be}_2$ : sem ligação

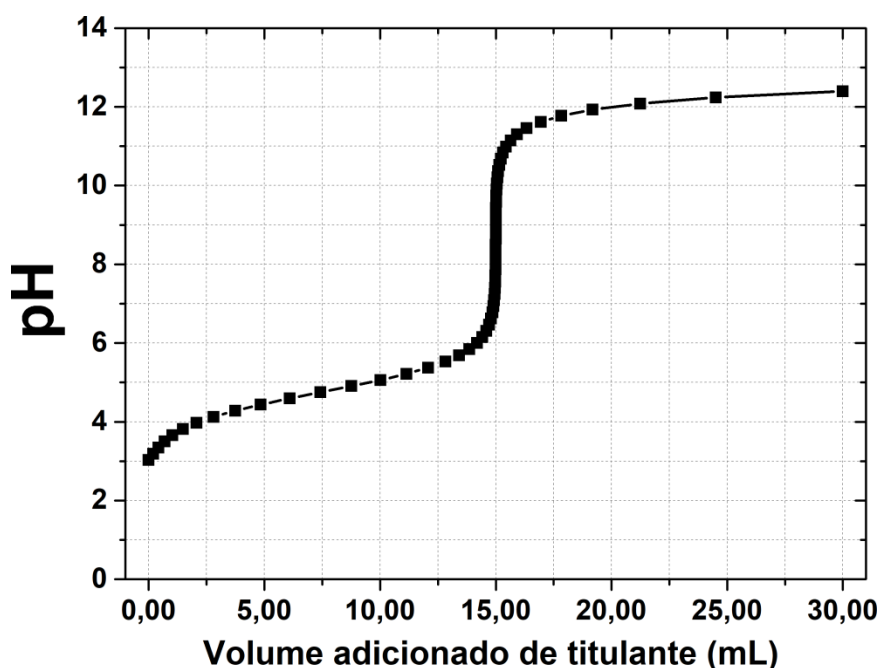
,  $\text{Be}_2^+$ : paramagnético

$\text{Be}_2^-$ : paramagnético

### 9ª Questão (10 pontos) eletiva

Em um laboratório, foi observado um frasco contendo a seguinte informação “solução ácida”. Para identificar de qual ácido se tratava e qual a concentração referida, o analista executou o seguinte procedimento:

1. Adicionou 30,00 mL da solução a ser avaliada em um erlenmeyer;
2. Inseriu um eletrodo de pH nesta solução amostra;
3. Esta amostra foi titulada com uma solução de NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> (Titulante);
4. O pH foi então registrado após adicionar cada gota do titulante, sendo gerada a curva de titulação abaixo:



Considerando que no laboratório só havia disponíveis os ácidos: acético (CH<sub>3</sub>COOH, K<sub>a</sub> = 1,8 x 10<sup>-5</sup>), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; K<sub>a1</sub> = 7,5 x 10<sup>-3</sup>; K<sub>a2</sub> = 6,2 x 10<sup>-8</sup>; K<sub>a3</sub> = 4,8 x 10<sup>-13</sup>) e ácido clorídrico (HCl, ácido forte: K<sub>a</sub> >>> 1), e que na amostra havia apenas um ácido (e não uma mistura de ácidos), responda:

(a) Qual ácido estava presente na solução amostra? Justifique a resposta. (4 pontos)

Avaliando o perfil da curva titulação conclui-se que na solução amostra se trata de um ácido monoprotônico (apenas uma região de inflexão) e um ácido fraco (pH > 7 no ponto de equivalência, devido à hidrólise básica do ânion). **Dentre os ácidos do laboratório, o único que se adequa ao perfil desta curva é o ácido acético.**

**(b)** Calcule a concentração do ácido na solução amostra. **(4 pontos)**

Considerando que: O ácido acético (HAc) é um ácido monoprotico; Foram gastos 15,00 mL de solução de NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> no ponto de equivalência (PE), de acordo com o gráfico e que a estequiometria entre as substâncias que participam desta titulação tem uma proporção 1:1 (1 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>(aq.)</sub> + OH<sup>-</sup><sub>(aq.)</sub> → 2 H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>);

No ponto de equivalência (PE) tem-se que:

$$n_{\text{HAc}}(\text{início}) = n_{\text{OH}}(\text{ad. PE})$$

$$[\text{HAc}] \cdot V_{\text{HAc}} = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$[\text{HAc}] \cdot 30,00 \text{ mL} = 0,10 \text{ mol L}^{-1} \cdot 15,00 \text{ mL}$$

$$[\text{HAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$$

**(c)** Caso esta titulação fosse realizada com um indicador colorimétrico ao invés do eletrodo de pH, qual dos três indicadores de pH da tabela 1 forneceria o menor erro de titulação? Justifique **(2 pontos)**.

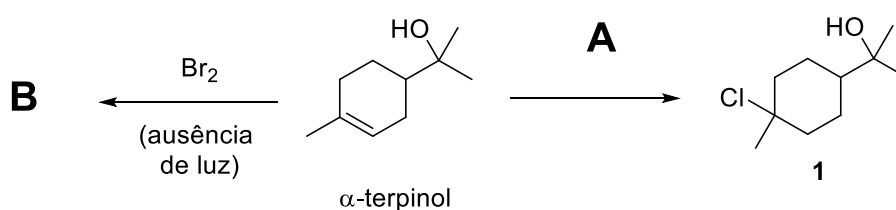
Tabela 1. Alguns indicadores de pH colorimétricos e respectivas faixas de viragem

<b>Indicador</b>	<b>Faixa de viragem</b>
<i>Xiloftaleína</i>	9,0 – 10,0
<i>Nitramina</i>	10,8 – 13,0
<i>Alaranjado de metila</i>	3,1 – 4,4

**(c)** Considerando que um indicador colorimétrico fornece um baixo erro apresenta mudança de cor em uma faixa de viragem próxima ao pH do ponto de equivalência em uma titulação, a xiloftaleína apresentaria o menor erro, pois a primeira mudança de cor seria observada em pH 9,0, um pH muito próximo ao pH do PE (≈ 8,5).

### 10ª Questão (10 pontos) eletiva

O  $\alpha$ -terpinol é um mono terpeno de odor agradável, encontrado em uma grande variedade de óleos essenciais e com ampla aplicação industrial. A presença da dupla ligação na estrutura do  $\alpha$ -terpinol permite realizar as seguintes transformações químicas nessa molécula:

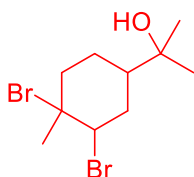


Na figura acima, A é um reagente que reage com o  $\alpha$ -terpinol e forma o produto 1, e B é o produto gerado da reação do  $\alpha$ -terpinol com bromo ( $\text{Br}_2$ ).

a) Qual é a estrutura química do reagente A (3,5 pontos) e do produto B (3,5 pontos)?

A: HCl;

B:



b) Indique a hibridação dos carbonos e oxigênio destacados abaixo na estrutura do  $\alpha$ -terpinol. (3 pontos)

