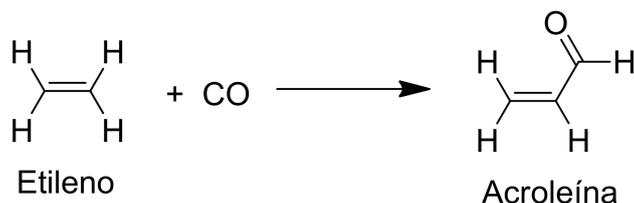


## CHAVES DE RESPOSTA

1- A acroleína, usada na fabricação de plásticos, pode ser obtida através da reação entre etileno e monóxido de carbono, conforme a equação abaixo:



Sabe-se que as ligações destas substâncias são formadas quando os orbitais híbridos dos átomos se superpõem. Baseado nesta teoria, responder as seguintes perguntas:

a) Indique qual é a ligação carbono-carbono mais forte na molécula de acroleína. Explique porque a ligação indicada na sua resposta é o mais forte? 0,5 pontos

O mais forte é a ligação dupla carbono-carbono (0,2p)

Os orbitais híbridos  $sp^2$  com maior o caráter  $s$  têm energia menor que os orbitais  $sp^3$  pois orbitais  $s$  têm menor energia do que orbitais  $p$  da mesma camada. Ligação  $\pi$  é formada entre átomos que já possuem ligação  $\sigma$  e se-forma através da sobreposição lateral de dois orbitais  $p$  perpendicular ao plano dos três orbitais  $sp^2$ . Os elétrons de ligação adicionais (interação  $p-p$ ) atraem os núcleos mais fortemente, e por isto, a ligação dupla é mais forte (0,3p)

b) Indique qual é a ligação carbono-carbono mais longa na molécula de acroleína. Explique porque a ligação indicada na sua resposta é mais longa? 0,5 pontos

A mais longa é a ligação simples carbono-carbono (0,2p)

Orbitais atômicos híbridos que são formados através de contribuição de um orbital atômico do tipo  $s$ , só podem se sobreporem frontalmente, levando a ligações  $\sigma$ . Não há uma combinação desta ligação  $\sigma$  com sobreposição lateral dois orbitais  $p$  puros. Sem os elétrons da ligação  $\pi$  adicional, a atração entre os núcleos é mais fraca, conseqüentemente ligação simples é mais longa (0,3p).

c) As moléculas de etileno e acroleína são apolares? Justifique sua resposta. 0,5 pontos

A molécula de etileno é apolar (0,1p).

A molécula de acroleína é polar (0,1p).

A eletronegatividade é a capacidade que o elemento possui de atrair os elétrons para si, sendo uma medida de polaridade (0,1p).

Etileno apolar, cargas elétricas estão distribuídas quase que uniformemente e a diferença de eletronegatividade é muito próxima de zero (0,1p).

Acroleína tem ligação polar (C=O) a diferença de eletronegatividade entre dois átomos é diferente de zero. Os pólos podem ser positivos ou negativos onde ocorre o acúmulo de carga elétrica (0,1p).

2- Responda a seguinte questão considerando que existem três substâncias diferentes, A, B e C com a fórmula  $C_5H_{12}$  e que apresentam pontos de ebulição de 36 °C, 27,9 °C e 9,45 °C, respectivamente. Atribua uma fórmula estrutural condensada OU nome sistemático condizente com as substâncias A e B e justifique a sua atribuição com base na teoria de ligações intermoleculares. 0,5 pontos

A =  $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$  ou Petano (0,1p)

B =  $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$  ou 2-Metilbutano (0,1p)

Forças de Van der Waals ou dipolo induzido (0,1p)

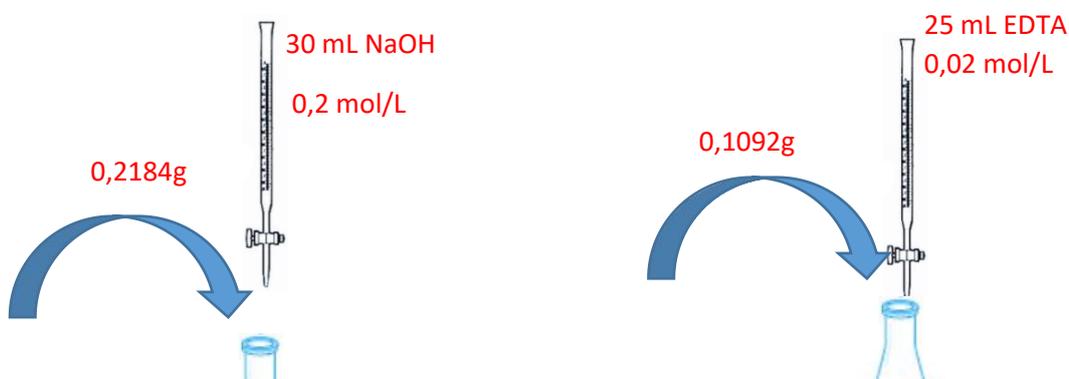
Forças de dipolo induzido dependem da superfície de contato. Quanto maior a superfície de contato entre as moléculas, maior é a indução que uma exerce sobre a outra e maior é a atração entre ambas (0,2p).

3- A reação do (R)-2-bromohexano com hidróxido de sódio, a 25 °C, forneceu como produto principal, um composto A enantiomericamente puro e resultante de uma substituição nucleofílica  $SN_2$ . Um composto minoritário B, resultante de uma eliminação E2 também foi obtido nessas condições. Dê o nome sistemático dos produtos A e B, identifique a estereoquímica de cada produto e justifique a sua proposta. 0,5 pontos

(S)-2-hexanol (0,15p) ou 2-hexanol (0,1p) e Inversão de Walden (0,1p)

trans-2-hexeno (0,15p) ou trans-hex-2-eno (0,15p) ou hexeno (0,1p) e Regra de Saitzev (0,1p)

4- Um medicamento contém MgO,  $NaHCO_3$  e impurezas inertes. Considere que uma amostra de 0,2184 g desse fármaco foi dissolvida em 20,00 mL de HCl 0,5000 mol/L -1, aquecido à ebulição para retirar o gás carbônico da solução e o excesso de HCl, que não reagiu, foi titulado com 30,00 mL de NaOH 0,2000 mol/L, na presença do indicador. Paralelamente, uma outra amostra de 0,1092 g desse medicamento, após dissolução com HCl, teve o pH ajustado para 10,0, com uma solução tampão, e titulado com 25,00 mL de EDTA 0,02000 mol/L, na presença do indicador. Calcule a percentagem de MgO,  $NaHCO_3$  e materiais inertes na amostra. Favor fazer todos os cálculos neste formulário. Os candidatos que só colocarem os valores finais, terão a nota diminuída. 2,5 pontos





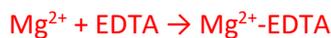
$$n(\text{HCl total}) = n(\text{HCl reagiu com MgO}) + n(\text{HCl reagiu com NaHCO}_3) + n(\text{HCl reagiu com NaOH})$$

$$n(\text{HCl total}) = 2n(\text{MgO}) + n(\text{NaHCO}_3) + n(\text{NaOH})$$

$$(20 \times 0,5) = 2n(\text{MgO}) + n(\text{NaHCO}_3) + (30 \times 0,2)$$

$$2n(\text{MgO}) + n(\text{NaHCO}_3) = 10 - 6$$

$$2n(\text{MgO}) + n(\text{NaHCO}_3) = 4 \text{ mmol}$$



$$n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = (0,02 \times 25)$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{MgO}) = 0,5 \text{ mmol}$$

$$n = \frac{m}{MM} \quad 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol} = \frac{m}{40,3044 \text{ g/mol}} \quad m = 0,02015 \text{ g}$$

$$0,1092 \text{ g} \text{ ----- } 100\%$$

$$0,02015 \text{ g} \text{ ----- } x \quad x = 18,45\%$$

$$0,1092 \text{ g amostra} \text{ ----- } 0,5 \text{ mmol}$$

$$0,2184 \text{ g amostra} \text{ ----- } x' \quad x' = 1 \text{ mmol}$$

$$2n(\text{MgO}) + n(\text{NaHCO}_3) = 4 \text{ mmol} \quad \text{e} \quad 2n(\text{Mg}^{2+}) = 2n(\text{MgO}) = 2 \times 1 \text{ mmol}$$

$$n(\text{NaHCO}_3) = 4 - 2,0 \quad n(\text{NaHCO}_3) = 2,0 \text{ mmol}$$

$$n = \frac{m}{MM} \quad 2,0 \times 10^{-3} = \frac{m}{84,00706 \text{ g/mol}} \quad m = 0,1680 \text{ g}$$

$$0,2184 \text{ g} \text{ ----- } 100\%$$

$$0,1680 \text{ g} \text{ ----- } y \quad y = 76,93\%$$

\*Cada resposta marcada, encontrada, vale aproximadamente 0,27

5- Considere as seguintes moléculas e responda: (i)  $\text{BF}_3$ ; (ii)  $\text{PF}_5$ .

a) Qual a geometria molecular das moléculas? 0,5 pontos

(i) Trigonal plano, (ii) Bipiramidal ou bipirâmide trigonal.

b) Qual a hibridização do átomo central para cada uma das espécies? 0,5 pontos

sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>d

6- Considere a reação ácido-base em meio aquoso entre 0,8 mols de NaOH e 0,6 mols de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Responda:

a) Qual dos reagentes é limitante? 0,5 pontos

NaOH

b) Qual nome do sal formado? 0,5 pontos

Sulfato de sódio

c) Quantos mols de água (H<sub>2</sub>O) são formados devido a ocorrência da reação? 0,5 pontos

0,8 mols

7- (a) Considere as afirmativas abaixo em relação às leis da termodinâmica e suas consequências e identifique a afirmativa incorreta. 0,4 pontos

( ) De acordo com a Lei Zero da Termodinâmica, dois sistemas estão em equilíbrio térmico quando suas temperaturas são iguais.

( ) A Primeira Lei da Termodinâmica garante a existência de uma grandeza denominada energia, a qual se mantém constante no Universo, independentemente de qualquer processo termodinâmico que ocorra neste.

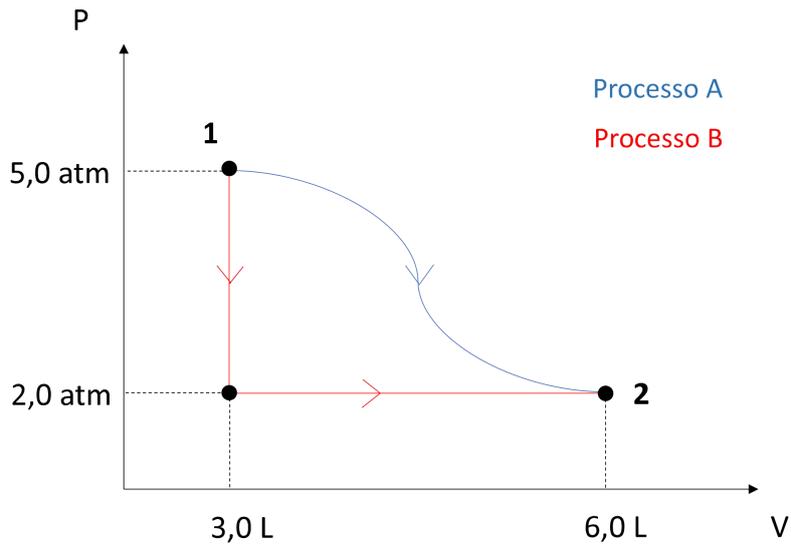
(■) Para que dois sistemas em temperaturas diferentes, separados por paredes rígidas e não adiabáticas, alcancem o equilíbrio térmico, energia na forma de trabalho deve fluir do sistema de temperatura maior para o sistema de temperatura menor.

( ) De acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica, a entropia do Universo sempre aumenta em um processo irreversível.

(b) Reescreva a sentença identificada, corrigindo-a: 0,6 pontos

Para que dois sistemas em temperaturas diferentes, separados por paredes rígidas e não adiabáticas, alcancem o equilíbrio térmico, energia na forma de **CALOR** deve fluir do sistema de temperatura maior para o sistema de temperatura menor até que suas temperaturas se igualem.

8- 1,00 mol de um gás ideal é submetido a dois processos termodinâmicos reversíveis distintos (A e B) para ser levado do estado 1 ao estado 2, conforme ilustrado no diagrama P-V abaixo (processos indicados pelas linhas em vermelho e azul).



Com base no diagrama e considerando que apenas trabalho de expansão/compressão está envolvido:

- a)** Calcule  $w$ , em Joules, para o processo B (linha vermelha no diagrama). Use  $1 \text{ atm}\cdot\text{L} \approx 101,3 \text{ J}$  e indique todos os cálculos e considerações pertinentes. 0,5 pontos

O processo B consiste em duas etapas: um resfriamento isocórico reversível e uma expansão isobárica reversível. Na etapa de resfriamento isocórico reversível não ocorre variação de volume do sistema e, portanto,  $w_{(B1)} = 0 \text{ J}$ . Para a etapa de expansão isobárica reversível  $w_{(B2)} = -P\Delta V = -2,0 \text{ atm} \times (6,0 \text{ L} - 3,0 \text{ L}) = -6,0 \text{ atm}\cdot\text{L} = -6,0 \times 101,3 \text{ J} = -607,8 \text{ J}$ . Logo,  $w_{(B)} = w_{(B1)} + w_{(B2)} = (0 - 607,8) \text{ J} = -607,8 \text{ J}$

- b)** Em qual dos dois processos, A ou B, a energia na forma de trabalho envolvida, em módulo, é maior? Explique. 0,5 pontos

Em um diagrama P-V, a energia na forma de trabalho envolvida em um processo pode ser obtida pela área do gráfico abaixo curva que liga os estados inicial e final do processo. No diagrama em questão, a curva que representa o processo A (azul) está acima da curva que representa o processo B (vermelho), de modo que a área abaixo do gráfico que representa o processo A é maior que a área do gráfico que representa o processo B. Portanto, a energia na forma de trabalho envolvida no processo A é maior.

- c)** Compare a variação de energia interna do sistema nos processos A e B. É maior no processo A, maior no processo B ou igual nos dois processos? Explique sua resposta. 0,5 pontos

Como a energia interna é uma função de estado, a variação de energia interna de um sistema, quando este sofre um processo termodinâmico, independe do caminho que leva o sistema do estado inicial ao estado final. Portanto, para ambos os processos, A e B, a variação de energia interna do sistema é a mesma.