

Questão 1. O fosgênio foi utilizado na Primeira Guerra Mundial como um gás venenoso. Ele pode ser preparado pela ação da luz do sol em uma mistura de gases monóxido de carbono e cloro. O fosgênio tem a seguinte composição elementar em massa: 12,14% de C, 16,17% de O e 71,69% de Cl. Sua massa molar é $98,9 \text{ g mol}^{-1}$.

(a) Determine a fórmula molecular desse composto;

(b) Usando as entalpias médias de ligação estime a entalpia padrão formação do fosgênio gasoso a partir de $\text{CO}(\text{g})$ e $\text{Cl}_2(\text{g})$.

Dados:

$\Delta H^\circ_{\text{C-O}} = 358 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{\text{C=O}} = 799 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{\text{C=O}} = 1072 \text{ kJ mol}^{-1}$;

$\Delta H^\circ_{\text{Cl-Cl}} = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{C-Cl}} = 328 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Questão 2. Em um copo de isopor colocou-se 75,00 g de água em uma temperatura inicial de $25,00 \text{ }^\circ\text{C}$. Adicionou-se 1,60 g de NH_4NO_3 na mesma temperatura. Após a dissolução do sal a temperatura final foi de $23,34 \text{ }^\circ\text{C}$. Assuma que a solução possui uma capacidade calorífica de $4,18 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}\text{g}^{-1}$ e assumo que nenhuma perda de energia ocorreu no sistema:

(a) Explique se a reação de dissolução desse sal é exotérmica ou endotérmica.

(b) Calcule a variação de entalpia para a dissolução do NH_4NO_3 em J mol^{-1} .

Questão 3. Um aluno do curso de química estava estudando em um laboratório quando se deparou com uma solução incolor. Ele queria saber qual era essa solução, mas não havia rótulo. Andando pelo laboratório encontrou outras três soluções: A) NaCl , B) KNO_3 e C) NaOH . Então, utilizando seus conhecimentos adquiridos no curso de química geral ele reagiu a amostra problema com cada uma das soluções A, B e C e observou:

- A + Amostra Problema: precipitado branco
- B + Amostra Problema: não precipitou
- C + Amostra Problema: precipitado escuro

Com base nas observações o aluno ficou em dúvida em três possíveis alternativas para a Amostra Problema: i) BaCl_2 ; ii) AgNO_3 ou iii) KBr .

(a) Indique qual é a composição da Amostra Problema. Justifique.

(b) Escreva as reações químicas usadas para identificá-la.

Questão 4. Responda:

(a) A semi-célula A consiste de uma placa de cádmio mergulhada em uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , e a semi-célula B consiste de uma placa de cobre mergulhada em uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} . As duas semi-células foram conectadas, uma de cada vez, com uma semi-célula padrão de hidrogênio. Assim, mediu-se os potenciais:

Semi-célula A: $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- = \text{Cd}(\text{s})$ $\epsilon^0 = -0,40 \text{ V}$

Semi-célula B: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- = \text{Cu}(\text{s})$ $\epsilon^0 = +0,34 \text{ V}$

Usando as semi-células A e B, monte uma pilha com reação espontânea (escreva também a equação global) indique o fluxo de elétrons, o catodo, o anodo e calcule o potencial da pilha.

(b) O cobre metálico (Cu^0) pode ser dissolvido em HNO_3 concentrado, com desprendimento de $\text{NO}(\text{g})$, que é oxidado a $\text{NO}_2(\text{g})$. Com base nestas afirmações, responda a seguinte questão: Por que o cobre metálico é dissolvido em ácido nítrico concentrado e não em ácido clorídrico concentrado?

Dados:



Questão 5. Em uma aula sobre ligações covalentes, um aluno fazendo associação entre o lítio e hidrogênio no que se refere a existência de um elétron na camada de valência, pergunta para o professor se existe a molécula Li_2 , assim como existe a molécula H_2 . Ajude o professor:

(a) Explique, usando seus conceitos sobre ligação química, se é possível a existência da molécula de Li_2 .

(b) Experimentalmente como você verificaria se esta molécula existe ou não.

Questão 6. O butanoato de etila contribui para o odor característico do abacaxi. Sua fórmula molecular é $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

(a) Determine a massa de gás carbônico e de água que seria produzida na combustão completa de 1 mg da substância.

(b) Qual seria o volume de O_2 na CNTP necessário para produzir a combustão completa de 1 mg da substância?

Questão 7. Dada uma reação do tipo

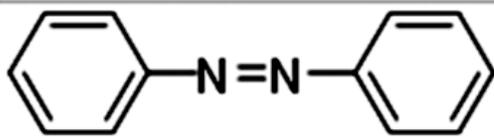
$$R = 2P$$

A reação direta apresenta energia de ativação $E_a = 2,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e constante de velocidade $k_a = 0,01 \text{ s}^{-1}$ e a reação inversa apresenta energia de ativação $E_b = 4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e constante de velocidade $k_b = 0,01 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

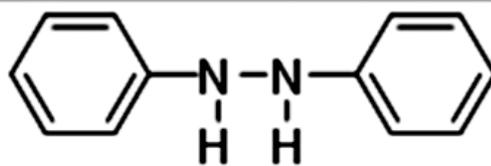
(a) Considerando estas informações sugira qual deverá ser o sentido espontâneo da reação?

(b) Qual deve ser a lei de velocidade da reação direta e qual a lei da velocidade da reação inversa?

Questão 8. Compostos azo são corantes orgânicos usados entre outras aplicações para tingir tecidos. Muitas dessas substâncias são derivadas do azobenzeno $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$.



Azobenzeno



Hidrazobenzeno

(a) Qual é a hibridização do átomo de nitrogênio em cada uma das seguintes substâncias?

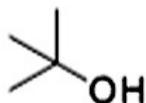
(b) O azobenzeno é conhecido por apresentar maior deslocalização de seus elétrons $\text{\textcircled{7}}$ que o hidrazobenzeno. Apresente uma explicação para essa afirmação baseando-se nos orbitais atômicos não hibridizados e nos ângulos de ligação N-N-C em cada uma das substâncias.

Questão 9. Em um tampão ácido, a razão entre a base conjugada e o ácido é 1. Sabendo-se que o pKa deste ácido é 5,2, encontre:

(a) O pH de uma solução contendo 500 mL deste tampão.

(b) Qual seria o impacto da diluição da solução tampão sobre este valor de pH e sobre sua capacidade tamponante?

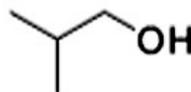
Questão 10. Considere os seguintes álcoois saturados de quatro carbonos:



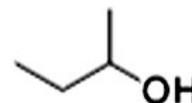
tert-butanol
p.f. 25 °C
p.e. 82 °C



butanol
p.f. -89 °C
p.e. 118 °C



isobutanol
p.f. -102 °C
p.e. 108 °C



sec-butanol
p.f. -115 °C
p.e. 99 °C

(a) Estabeleça uma relação entre a estrutura e o ponto de ebulição para a série.

(b) Coloque-os em ordem crescente de nucleofilicidade.

Questão 11. Na tabela a seguir são apresentadas algumas propriedades de alguns elementos químicos:

Elemento	Número atômico	Raio atômico (pm)	Energia de ionização (kJ mol ⁻¹)
K	19	227	418,8

Na	11	186	495,8
Ga	31	122	578,8
Ca	20	197	589,8

(a) Explique a ordem crescente de energia de ionização observada na tabela, destacando os efeitos envolvidos.

(b) Na tabela a seguir são apresentados os valores de temperatura de fusão de alguns compostos formados a partir destes elementos:

Composto	Temperatura de fusão (°C)
CaF ₂	1418
NaF	993
KF	858

Como você explica essas diferenças de temperatura de fusão?

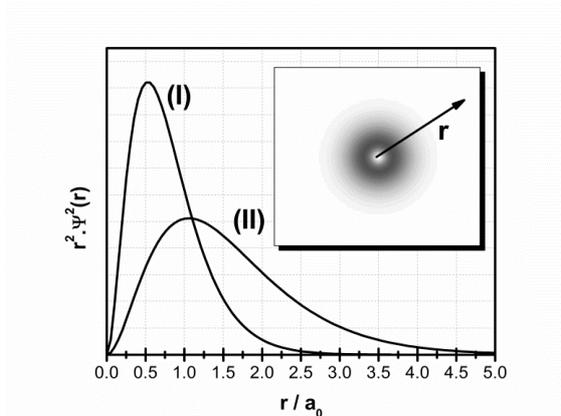
Questão 12. A substituição de átomos de H por Cl no ácido acético altera a sua acidez.

(a) Explique a tendência observada na acidez da série apresentada.

Ácido	K _a (25 °C)
CH ₃ COOH	1,8 x 10 ⁻⁵
CH ₂ ClCOOH	1,4 x 10 ⁻³
CHCl ₂ COOH	3,3 x 10 ⁻²
Cl ₃ CCOOH	2,0 x 10 ⁻¹

(b) Calcule o pH de uma solução 0,01 mol L⁻¹ do ácido mais fraco e do ácido mais forte.

Questão 13. Na figura a seguir são apresentadas as funções de distribuição radiais dos orbitais 1s para dois sistemas (I e II) contendo apenas um elétron. (a₀ = 52,9 pm)



(a) Qual destes sistemas (I ou II) apresenta maior energia de ionização? Justifique sua resposta.

(b) Os sistemas apresentados na figura correspondem ao H e He⁺. Qual das curvas está associada ao orbital 1s do He⁺? Justifique sua resposta.

Questão 14. (a) Considere a tabela abaixo contendo os valores de K_{ps} para halogenetos de prata. O que poderia explicar a diferença de solubilidade em água desses compostos?

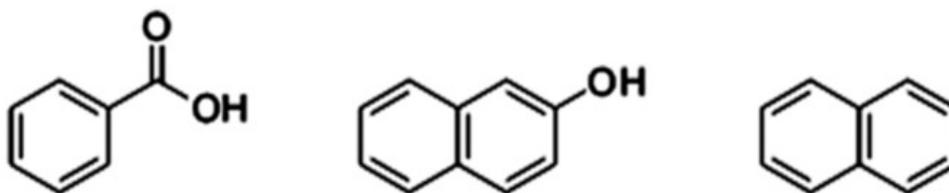
Halogeneto de prata	K _{ps}
AgF	Solúvel em água
AgCl	1 x 10 ⁻¹⁰
AgBr	5 x 10 ⁻¹³
AgI	2 x 10 ⁻¹⁶

(b) A entalpia de rede (ΔH_L) de um sólido não pode ser medida diretamente, por isso, necessitamos utilizar um ciclo termodinâmico chamado de ciclo de *Born-Haber*. Esse ciclo relaciona a entalpia de rede com outros dados termodinâmicos. Com base no ciclo termodinâmico de Born-Haber, calcule a energia reticular do NaCl(s) e apresente o ciclo completo.

Dados:

ΔH_{formação}: -411 kJ mol⁻¹; ΔH_{vaporização-Na}: 108 kJ mol⁻¹; ΔH_{dissociação-Cl-Cl}: 242 kJ mol⁻¹;
ΔH_{ionização-Na}: 502 kJ mol⁻¹; ΔH_{Afinidade Eletrônica-Cl}: -354 kJ mol⁻¹.

Questão 15. Suponha que você dispõe de uma mistura composta por quantidades equimolares de beta-naftol, ácido benzóico e naftaleno em éter dietílico.



(a) Proponha um método para separar de forma eficiente esta mistura, considerando que você dispõe no laboratório de solução aquosa de NaHCO₃ e solução aquosa de NaOH. Para facilitar a visualização, faça um diagrama de blocos (ou fluxograma).

(b) Justifique o método proposto indicando as reações químicas.

Questão 16. A temperatura de ebulição dos éteres se assemelha à dos alcanos de massa molecular (MM) semelhante, mas difere significativamente em relação aos álcoois que apresentam mesma MM. Ao se comparar a solubilidade em água, observa-

se que os éteres e álcoois de MM semelhantes apresentam solubilidades comparáveis, sendo os alcanos de MM semelhante insolúveis. Observe os dados na tabela abaixo.

	Composto	MM	Solubilidade g/100 mL de água
A	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	74	7,5
B	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$	72	Insolúvel
C	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{CH}_2\text{OH}$	74	9

(a) Explique porque os compostos **A** e **C** apresentam solubilidades próximas, em água, e porque o composto **B** é insolúvel nesse solvente.

(b) Dentre os compostos acima, qual deve apresentar o maior ponto de ebulição? Justifique sua resposta.

