

1. Uma solução contém uma mistura de sais de íons Mg^{+2} e Fe^{+3} , ambos de concentração 0,01 M. Sabendo-se que as constantes dos produto solubilidade (Kps) dos hidróxidos de Mg^{+2} e Fe^{+3} são $5,9 \times 10^{-12}$ e $1,5 \times 10^{-36}$, respectivamente, calcule a faixa a concentração de íons hidroxila (OH^-) que permitiria a separação desta mistura de cátions, através da precipitação de um dos hidróxidos, enquanto o outro íon permanece em solução, com um simples ajuste do pH do meio.

Resposta: $1,22 \times 10^{-12} < [\text{OH}^-] < 2,43 \times 10^{-5}$ ou $2,43 \times 10^{-5} > [\text{OH}^-] > 1,22 \times 10^{-12}$

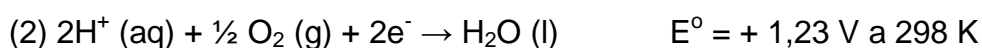
2. A constante termodinâmica (K_a) para a ionização do ácido acético em condições ambiente tem o valor de $1,76 \times 10^{-5}$. O vinagre é uma solução de ácido acético que contém 4,500g de ácido acético para cada 100,0 ml de solução (4,5 % (m/V)). Com base nestas informações, calcule o pH da solução comercial de vinagre? $\text{CH}_3\text{COOH} = 60,052 \text{ g mol}^{-1}$

Resposta = 2,44

3. Considerando o modelo do gás ideal, justifique porque a entalpia de mistura (ΔH_{mis}) é zero para quaisquer dois gases em quaisquer composições.

Resposta: Uma vez que o modelo do gás ideal implica em unidades pontuais que não interagem entre si, isso implica que não pode haver troca de calor entre moléculas gasosas vizinhas, o que justifica $\Delta H_{\text{mis}} = 0$ para qualquer mistura gasosa.

4. Dadas as seguintes semirreações de redução:



Pede-se:

a. Escreva a reação global de uma célula que opera espontaneamente;

Resposta: $\text{Fe (s)} + 2\text{H}^+ \text{ (aq)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$

b. Calcule o potencial da célula à temperatura especificada;

Resposta: $E^\circ = + 1,67 \text{ V}$ a 298 K

c. Especifique as espécies químicas formadas no cátodo e no ânodo da célula;

Resposta: O ânodo da célula é um eletrodo de Fe e forma-se íon Fe^{2+} . A composição do cátodo não está especificada, mas ele é o polo responsável pela reação de redução de oxigênio, formando água.

5. A luz próxima ao meio da região ultravioleta do espectro de radiação eletromagnética tem uma frequência de $2,73 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$. A luz amarela próxima ao meio da região visível do espectro tem uma frequência de $5,26 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Calcule o comprimento de onda que corresponde a cada uma dessas duas frequências de luz. Dados: $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

a. luz ultravioleta = $2,30 \times 10^2 \text{ Å}$; luz amarela = $6,80 \times 10^3 \text{ Å}$

b. luz ultravioleta = $1,40 \times 10^2 \text{ Å}$; luz amarela = $5,50 \times 10^3 \text{ Å}$

c. luz ultravioleta = $1,10 \times 10^2 \text{ Å}$; luz amarela = $5,70 \times 10^3 \text{ Å}$

d. luz ultravioleta = $2,20 \times 10^2 \text{ Å}$; luz amarela = $6,50 \times 10^3 \text{ Å}$

e. luz ultravioleta = $1,80 \times 10^2 \text{ Å}$; luz amarela = $5,90 \times 10^3 \text{ Å}$

Resposta: c. luz ultravioleta = $1,10 \times 10^2 \text{ Å}$; luz amarela = $5,70 \times 10^3 \text{ Å}$

Resolução:

Luz ultravioleta: $\lambda = c/\nu = (3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} / 2,73 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}) = 1,10 \times 10^{-8} \text{ m}$

Converter para Angstrom: $\lambda = 1,10 \times 10^{-8} \text{ m} \times (1 \text{ Å} / 1 \times 10^{-10} \text{ m}) = 1,10 \times 10^2 \text{ Å}$

Luz amarela: $\lambda = c/\nu = (3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} / 5,26 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 5,70 \times 10^{-7} \text{ m}$

Converter para Angstrom: $\lambda = 5,70 \times 10^{-7} \text{ m} \times (1 \text{ \AA} / 1 \times 10^{-10} \text{ m}) = 5,70 \times 10^3 \text{ \AA}$

6. Organize os seguintes íons em ordem crescente de raio iônico: (a) Ca^{2+} , K^+ , Al^{3+} . Justifique a sua resposta.

Resposta: $\text{Al}^{3+} < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+$

Justificativa: Ca^{2+} e K^+ são isoeletrônicos (18 elétrons cada) com uma configuração eletrônica da camada externa de $3s^2 3p^6$. Como Ca^{2+} tem uma carga nuclear maior (20) do que K (19), Ca^{2+} retém seus 18 elétrons com mais força, e Ca^{2+} é menor do que K^+ . Al^{3+} tem elétrons apenas na segunda camada principal (configuração eletrônica da camada externa de $2s^2 2p^6$), então é menor do que qualquer um dos outros dois íons.

Planejamento:

Alguns pares de íons são isoeletrônicos, então podemos comparar seus tamanhos com base nas cargas nucleares. Outras comparações podem ser feitas com base na camada ocupada mais externa (maior valor de n).

Resolução:

(a) Ca^{2+} e K^+ são isoeletrônicos (18 elétrons cada) com uma configuração eletrônica da camada externa de $3s^2 3p^6$. Como Ca^{2+} tem uma carga nuclear maior (20) do que K (19), Ca^{2+} retém seus 18 elétrons com mais força, e Ca^{2+} é menor do que K^+ . Al^{3+} tem elétrons apenas na segunda camada principal (configuração eletrônica da camada externa de $2s^2 2p^6$), então é menor do que qualquer um dos outros dois íons.

7. Preveja as estabilidades e as ordens de ligação dos íons (a) O^{2+} e (b) O^{2-} .

a.) O^{2-} (ordem de ligação = 1,5) é mais estável do que o O^{2+} (ordem de ligação 2,0)

b.) O^{2+} (ordem de ligação = 2,5) é mais estável do que o O^{2-} (ordem de ligação 1,5)

c.) O^{2-} (ordem de ligação = 2,0) é mais estável do que o O^{2+} (ordem de ligação 1,5)

d.) O^{2+} (ordem de ligação = 1,5) é mais estável do que o O^{2-} (ordem de ligação 0,5)

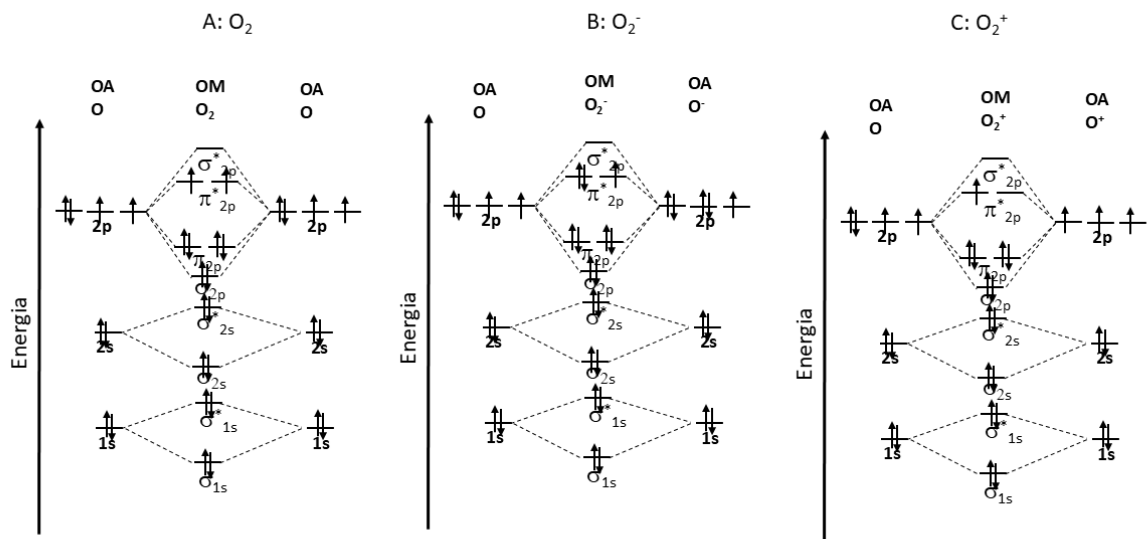
e.) O^{2-} (ordem de ligação = 1,0) é mais estável do que o O^{2+} (ordem de ligação 1,5)

Resposta correta: (b.) O^{2+} (ordem de ligação = 2,5) é mais estável do que o O^{2-} (ordem de ligação 1,5)

Resolução:

Configuração eletrônica do O: $1s^2, 2s^2, 2p^4$

Diagramas de Orbitais Moleculares



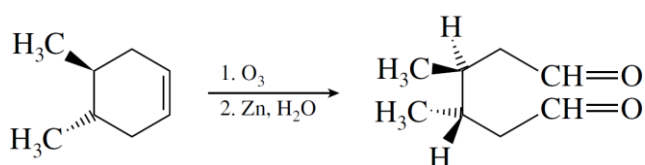
Ordem de ligação = $(n^\circ \text{ elétrons nos orbitais ligantes} - n^\circ \text{ de elétrons nos orbitais antiligantes}) / 2$

$$\text{Ordem de ligação do O}_2 = (10 - 6) / 2 = 4/2 = 2$$

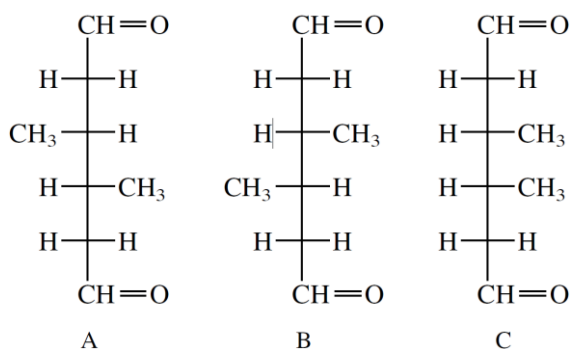
$$\text{Ordem de ligação do O}_2^- = (10 - 7) / 2 = 3/2 = 1,5$$

$$\text{Ordem de ligação do O}_2^+ = (10 - 5) / 2 = 5/2 = 2,5$$

8. O composto *trans*-4,5-dimetilciclo-hexeno, com a configuração a seguir, sofre ozonólise conforme reação abaixo:



As estruturas A, B e C são três possíveis formas estereoisoméricas do produto da reação:



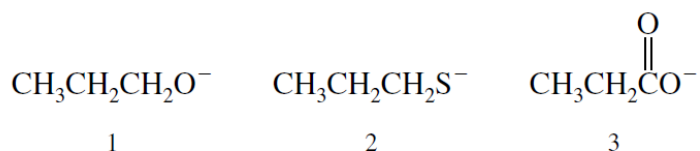
- i) Quais dos compostos A, B e/ou C são quirais?
- ii) Qual o produto formado na reação?
- iii) Qual o produto formado se os grupos metila fossem *cis* entre si, no alceno inicial?

Assinale a opção correta com relação às possibilidades de produtos formados

- a) i. Estruturas A e C são quirais; ii. Composto C é produto da reação; iii. Composto A seria formado.
- b) i. Estrutura C é quiral; ii. Composto A é o produto da reação; iii. Composto B seria formado.
- c) i. Estruturas A e B são quirais; ii. Composto A é o produto da reação. iii. Composto C seria formado.
- d) i. Todas as estruturas são quirais. Composto B é o produto da reação; iii. Composto A seria formado.
- e) i. Estruturas A e B são quirais; ii. Composto B é o produto da reação; iii. Composto C seria formado.

Resposta: E

9. Classifique as seguintes espécies em ordem decrescente de nucleofilicidade em um solvente polar prótico (mais nucleofílico --> menos nucleofílico):



- (a) $3 > 1 > 2$ (b) $2 > 3 > 1$ (c) $1 > 3 > 2$ (d) $2 > 1 > 3$

a) $3 > 1 > 2$

b) $2 > 1 > 3$

c) $2 > 3 > 1$

d) $1 > 3 > 2$

e) $1 > 2 > 3$

Resposta: B

10. A reação de (*R*)-1-cloro-3-metilpentano com iodeto de sódio em acetona produzirá 1-iodo-3-metilpentano que é:

- a) *R*
- b) Meso
- c) *S*
- d) Uma mistura de *R* e *S*
- e) Nenhuma das alternativas

Resposta: A