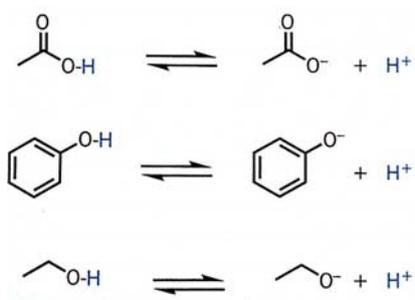
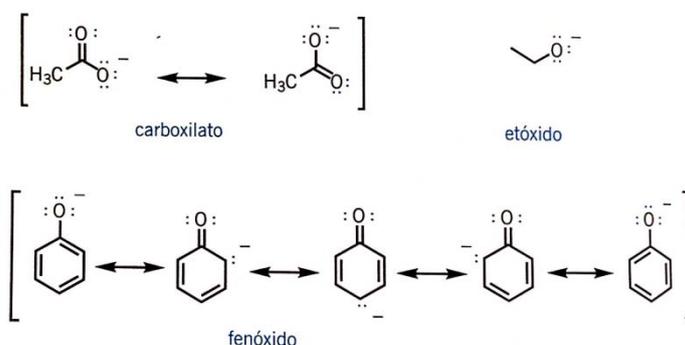


Questão 1. (X pontos) A acidez e a basicidade de compostos orgânicos podem ser influenciadas por diversos fatores, dentre os quais a ressonância, citada como um exemplo de fator intrínseco. No esquema abaixo, estão apresentadas reações de dissociação em fase gás de alguns compostos orgânicos.



A. Estabeleça uma ordem crescente de acidez desses compostos, justificando sua resposta.

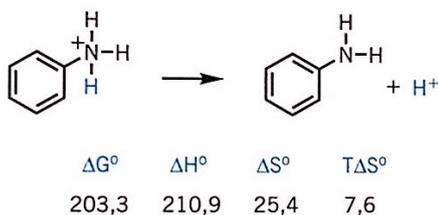
Expectativa de resposta: Ordem crescente de acidez = etanol < fenol < ácido acético. Essa ordem pode ser justificada pelo efeito intrínseco de ressonância causado pela carbonila (C=O) e pelo anel aromático, sobre a estabilização dos íons carboxilato e fenolato, em comparação ao íon etóxido. O acetato é mais estável do que o etóxido, pois duas estruturas canônicas de mesma energia podem ser escritas para este ânion, distribuindo a carga negativa entre dois átomos eletronegativos, enquanto no etóxido um único átomo de oxigênio porta a carga negativa. Por outro lado, o fenolato é mais estável do que o etóxido porque cinco estruturas canônicas podem ser escritas para este ânion. Entretanto, o fenolato é menos estável do que o carboxilato em razão de três das suas formas canônicas apresentarem carga negativa situada em átomos de carbono, resultando em menor contribuição das mesmas.



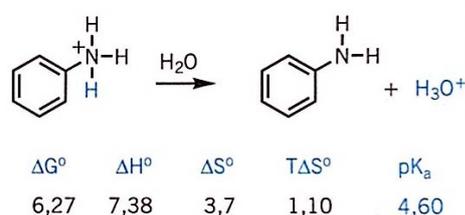
B. No esquema abaixo, há uma comparação da basicidade da anilina e da amônia na fase gás e em água. A partir dos dados termodinâmicos, explique a inversão de

basicidade que ocorre ao compararmos as dissociações da anilina e da amônia, enfatizando o efeito do solvente.

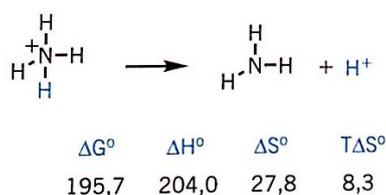
dissociação na fase gás



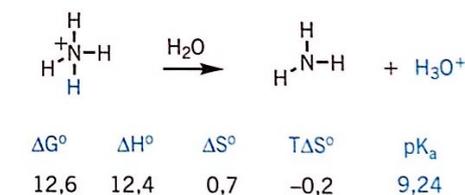
dissociação em água



dissociação na fase gás



dissociação em água



Expectativa de resposta: A partir dos dados obtidos na fase gás, pode ser observado que a anilina é intrinsecamente mais básica do que a amônia, pois os elétrons do anel aromático, que são altamente polarizáveis, ajudam a estabilizar a carga positiva do nitrogênio no íon anilínio. Por outro lado, a água como solvente, não só diminui as entalpias das duas reações, como também altera a ordem de acidez. Em meio aquoso, é a dissociação do anilínio que possui o menor valor de ΔG° . Assim, a menor basicidade da anilina em relação à amônia em fase aquosa origina-se do efeito do solvente. Em água, o amônio é mais solvatado que o anilínio, devido ao maior número de hidrogênios solvatáveis por ligações de hidrogênio (4H no amônio e 3H no anilínio), bem como o maior impedimento estérico que o anel aromático causa ao nitrogênio, dificultando a sua solvatação. Do ponto de vista entálpico, os dados mostram que o amônio é mais solvatado e, por isso, o seu ΔH° é mais influenciado pelo solvente (amônio solvatado mais estável entalpicamente desfavorece a dissociação). O termo entrópico também favorece a dissociação do anilínio sobre o amônio, pois sendo este cátion bem mais estável, requer menos solvatação, aumentando assim a entropia dos reagentes em comparação à entropia dos produtos (íon hidrônio mais solvatado do que o íon anilínio).

Questão 2. (X pontos) As reações de oxirredução estão presentes em diversos processos eletroquímicos. A corrosão, por exemplo, é responsável pela deterioração de grande parte dos materiais metálicos existentes. Os metais sofrem reações de oxidação, na presença de agentes oxidantes que, por sua vez, sofrem redução. As reações redox ocorrem em sistemas denominados células ou pilhas, que podem operar de maneira espontânea ou não espontânea, produzindo a energia correspondente. A energia de uma célula, em condição não padrão, pode ser estimada pela equação de Nernst a 25 °C, que pode ser escrita de forma simplificada, conforme a equação abaixo:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[P]^p}{[R]^r}$$

Considere uma célula eletroquímica construída a partir de eletrodos de platina, imersos em diferentes eletrólitos: no compartimento 1, o eletrólito é constituído de uma solução aquosa contendo $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0756 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{3+}] = 0,176 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto no compartimento 2, a solução aquosa contém $[\text{Ce}^{4+}] = 0,0376 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Ce}^{3+}] = 0,0987 \text{ mol L}^{-1}$.

A. Indique quais eletrodos são o catodo e o anodo dessa célula.

Expectativa de resposta: O catodo é a platina em contato com a solução contendo íons Cério e o anodo será aquela em contato com a solução contendo íons ferro. Tal resultado pode ser obtido apenas pela consulta da tabela de potenciais.

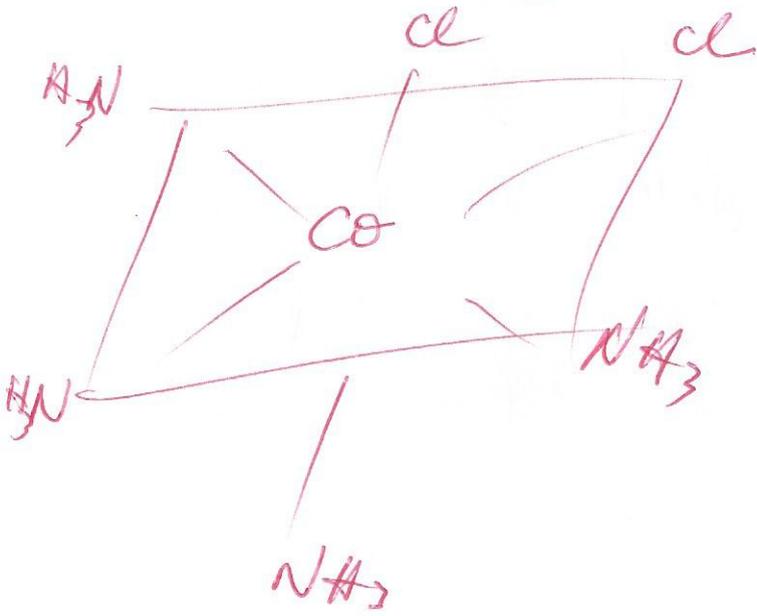
B. Estime o potencial (Volt) dessa célula, a 25 °C.

Expectativa de resposta: Usando a equação de Nernst e substituindo os valores das incógnitas, o potencial (E) da célula será estimado em 0,79 V. Sendo: $E^{\circ} = 1,61 - (0,77) = 0,84 \text{ V}$; $n = 1$; $[P] = [\text{Fe}^{3+}] [\text{Ce}^{3+}] = 0,176 \times 0,0987 = 0,0174 \text{ mol L}^{-1}$; $[R] = [\text{Fe}^{2+}] [\text{Ce}^{4+}] = 0,0756 \times 0,0376 = 0,0028 \text{ mol L}^{-1}$.

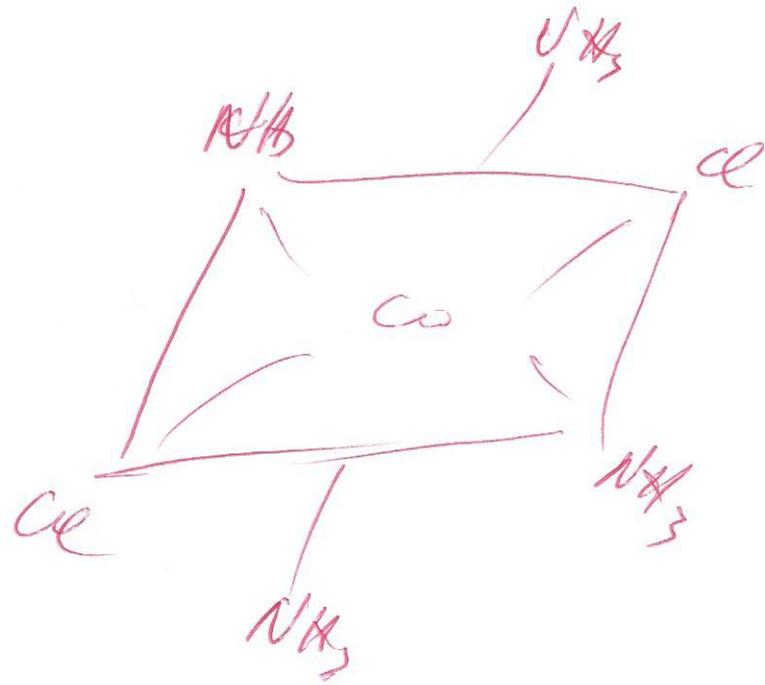
Potenciais-padrão para semirreações de redução

Semi-reação	E° (V)	Semi-reação	E° (V)
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+0,799	$\text{HO}_2^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \longrightarrow 3\text{OH}^-(aq)$	+0,88
$\text{AgBr}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Br}^-(aq)$	+0,095	$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+1,776
$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$	+0,222	$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$	+0,789
$\text{Ag}(\text{CN})_2(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + 2\text{CN}^-(aq)$	-0,31	$2\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq)$	+0,920
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Ag}(s) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	+0,446	$\text{Hg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}(l)$	+0,854
$\text{AgI}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{I}^-(aq)$	-0,151	$\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(aq)$	+0,536
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-} + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(aq)$	+0,01	$\text{IO}_2^-(aq) + 6\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow \text{I}_2(s) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$	+1,195
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1,66	$\text{K}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$	-2,925
$\text{H}_3\text{AsO}_4(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow$ $\text{H}_3\text{AsO}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+0,559	$\text{Li}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3,05
$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2,90	$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2,37
$\text{BiO}^+(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Bi}(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+0,32	$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1,18
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(aq)$	+1,065	$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow$ $\text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+1,23
$\text{BrO}^-(aq) + 6\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow$ $\text{Br}_2(l) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$	+1,52	$\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow$ $\text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$	+1,51
$2\text{CO}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(aq)$	-0,49	$\text{MnO}_4^-(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 3e^- \longrightarrow$ $\text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(aq)$	+0,59
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2,87	$\text{HNO}_2(aq) + \text{H}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+1,00
$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0,403	$\text{N}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}(l) + 4e^- \longrightarrow$ $4\text{OH}^-(aq) + \text{N}_2\text{H}_4(aq)$	-1,16
$\text{Ce}^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(aq)$	+1,61	$\text{N}_2(g) + 5\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+(aq)$	-0,23
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	+1,359	$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \longrightarrow$ $\text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+0,96
$\text{HClO}(aq) + \text{H}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cl}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+1,63	$\text{Na}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2,71
$\text{ClO}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \longrightarrow$ $\text{Cl}^-(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	+0,89	$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0,28
$\text{ClO}_2^-(aq) + 6\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow$ $\text{Cl}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$	+1,47	$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+1,23
$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0,277	$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(aq)$	+0,40
$\text{Co}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$	+1,842	$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+0,68
$\text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0,74	$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+2,07
$\text{Cr}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cr}^{2+}(aq)$	-0,41	$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0,126
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^- \longrightarrow$ $2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}(l)$	+1,33	$\text{PbO}_2(s) + \text{HSO}_4^-(aq) + 3\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow$ $\text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+1,685
$\text{CrO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}(l) + 3e^- \longrightarrow$ $\text{Cr}(\text{OH})_3(s) + 5\text{OH}^-(aq)$	-0,13	$\text{PbSO}_4(s) + \text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{HSO}_4^-(aq)$	-0,356
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0,337	$\text{PtCl}_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pt}(s) + 4\text{Cl}^-(aq)$	+0,73
$\text{Cu}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0,153	$\text{S}(s) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(g)$	+0,141
$\text{Cu}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0,521	$\text{H}_2\text{SO}_3(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow \text{S}(s) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$	+0,45
$\text{CuI}(s) + e^- \longrightarrow \text{Cu}(s) + \text{I}^-(aq)$	-0,185	$\text{HSO}_4^-(aq) + 3\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow$ $\text{H}_2\text{SO}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+0,17
$\text{F}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(aq)$	+2,87	$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0,136
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0,440	$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	+0,154
$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	+0,771	$\text{VO}_2^+(aq) + 2\text{H}^+(aq) + e^- \longrightarrow$ $\text{VO}^{2+}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+1,00
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(aq)$	+0,36	$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0,763
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0,000		
$2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	-0,83		

Questão 3



Cis-1,2-dicloro



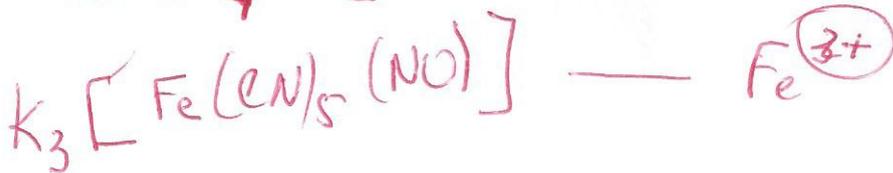
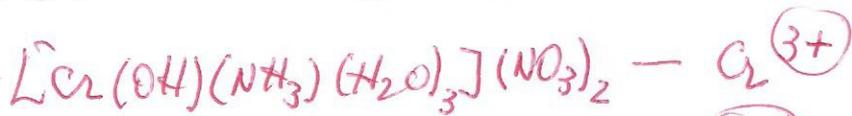
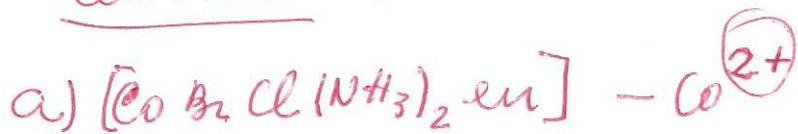
trans-1,2-dicloro

Isomeria geométrica Cis-trans

(Isomeria cis-trans)

RESPOSTAS

Questão 4.



b) todos os complexos apresentam
nº de coordenação 6

c) - Bromo, cloro, Amim. etilendiamina.

- hidroxo, amim., água, Nitrato.

- fluoro, oxo.

- ciano, nitrosil

d) - diamim bromocloroetilendiaminocobalto(III)

- ~~nitrito~~ triaqua amim. hidroxo cromo(III)
de



- Pentaciano nitrosil ferroto(III) de Potássio.

RESPOSTA DA QUESTÃO 5



$$\begin{array}{cc} \downarrow \text{atm} & \downarrow \text{atm} \\ 1,5\text{L} & 1\text{L} \end{array}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 1}{0,082 \cdot 300} \approx 0,40 \text{ mol} \quad (0,25)^{\text{pts}}$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 1,5}{0,082 \cdot 300} \approx 0,061 \text{ mol} \quad (0,25)^{\text{pts}}$$

↓
reage todo
com 0,30 O₂

$$\begin{array}{l} \text{Sobra: } \text{O}_2 \rightarrow 0,10 \text{ mol} \\ \text{CO}_2 \rightarrow 0,060 \text{ mol} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{CO}_2 \end{array}} \right\} (0,50)^{\text{pts}}$$

(40 pt)

$$P_{\text{O}_2} = \frac{0,10 \cdot 0,082 \cdot 300}{2,5} \approx 0,1 \text{ atm} \quad (0,5 \text{ pt})$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{0,060 \cdot 0,082 \cdot 300}{2,5} \approx 0,6 \text{ atm} \quad (0,5 \text{ pt})$$

(1,0 pt)