

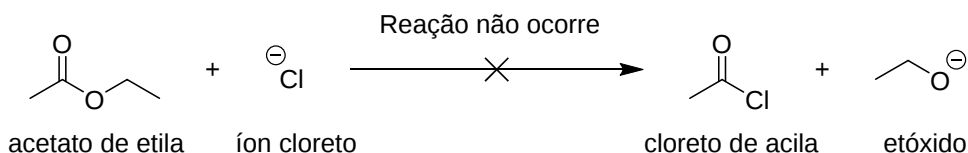
Expectativa de resposta da questão 01

Questão 1. (2,5 pontos) Os compostos carbonílicos, ácidos carboxílicos e seus derivados reagem por um mecanismo diferente do observado para aldeídos e cetonas. Sobre esta afirmativa, juntamente com seu conhecimento da reatividade destes compostos responda:

- a) (0,5 ponto) Qual o tipo de mecanismo mais comum observado para os ácidos carboxílicos e seus derivados? (0,5 ponto) Explique a diferença de reatividade quando comparado com aldeídos e cetonas.

Ácidos carboxílicos e derivados sofrem mais comumente reações de substituição nucleofílica na carbonila, através de um mecanismo de adição-eliminação. Por outro lado, aldeídos e cetonas tendem a sofrer reações de adição nucleofílica. Esta diferença de reatividade se deve à presença de bons grupos de saída diretamente ligados à carbonila nos derivados de ácidos carboxílicos.

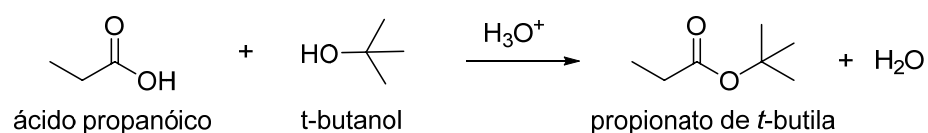
- b) (0,5 ponto) A reatividade destes compostos depende da basicidade relativa entre o grupo de saída e o nucleófilo. Baseado nesta afirmação, explique por que o íon cloreto não reage com o acetato de etila para formar o cloreto de acila.



Em reações de substituição nucleofílica na carbonila, após a adição do nucleófilo e formação do intermediário tetraédrico, a basicidade relativa do grupo de saída e nucleófilo irá determinar quem será eliminado deste intermediário formado, ou seja, a base mais fraca será eliminada. No caso da substituição proposta, para haver reação, teríamos um alcóxido como grupo de saída. Contudo, o alcóxido é uma base mais forte que o íon cloreto, o que fará com que o cloreto seja o grupo eliminado do intermediário tetraédrico, regenerando os reagentes de partida.

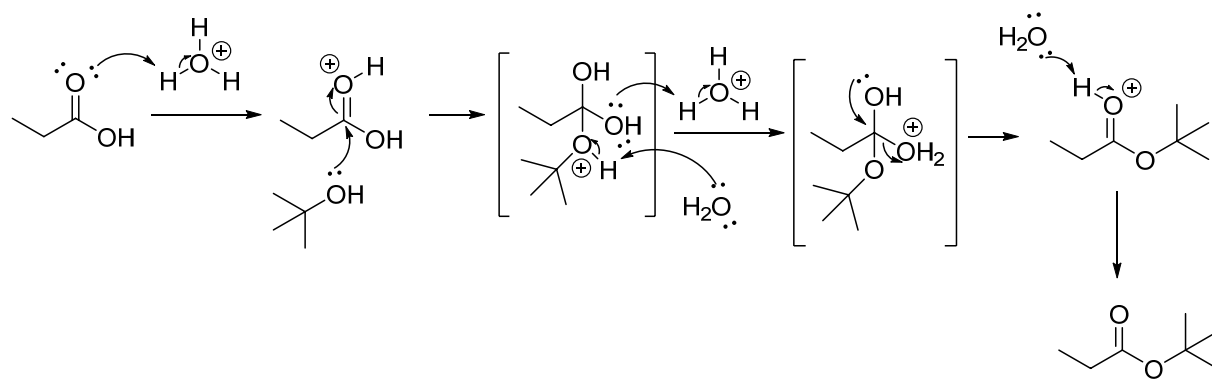
- c) Existe uma reação muito tradicional chamada reação de esterificação de Fischer que ocorre entre um ácido carboxílico e um álcool em meio ácido. Desenhe uma equação para esta reação entre o ácido propanóico e o *t*-butanol (0,5 ponto) e apresente o mecanismo completo da mesma (0,5 ponto).

Equação:



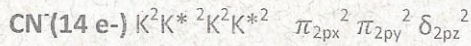
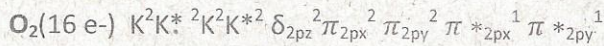
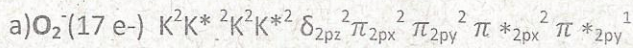
Equação: 0,5 (-0,1 por espécie errada)

Mecanismo:

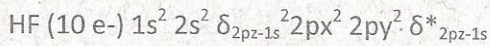


Total: 0,5 (-0,1 por etapa errada)

Expectativas de respostas da questão 2.



HF (10e-) Neste caso, os orbitais moleculares são formados não pela combinação dos orbitais atômicos de nomenclatura similar, mas pela combinação de orbitais atômicos de energia similar. O orbital 1s do hidrogênio não se combina com o orbital 1s do flúor para formar um orbital molecular, porque os elétrons de 1s do flúor estão intimamente ligados de maneira muito forte e estão confinados a região apreciavelmente próximas ao núcleo do flúor. Devido a isto, as energias associada aos orbitais 1s do hidrogênio e 2p do flúor serem similares ocorre a co-partilha e interação de (1s) do H e (2pz) do F com a formação de um par ligante e um anti-ligantes de orbitais moleculares. Os orbitais 2px e 2py permanecem como orbitais atômicos não ligante no HF. Portanto a configuração eletrônica molecular é:



b) $O_2^- (17 e^-)$ - paramagnética

$O_2 (16 e^-)$ -paramagnética

$CN^- (14 e^-)$ diamagnética

$HF (10e^-)$ diamagnética

c) $O_2^- (17 e^-)$ 1 ligação sigma e ½ ligação π

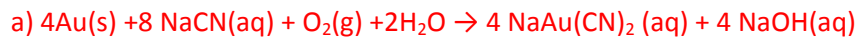
$O_2 (16 e^-)$ 1 ligação sigma e 1 ligação π

$CN^- (14 e^-)$ 1 ligação sigma e 2 ligações π

$HF (10e^-)$ 1 ligação sigma

d) O_2^- (Ordem 1,5); O_2 (ordem 2) ; CN^- (ordem 3) e HF (ordem 1)

Expectativa de resposta da questão 03



b) Au é oxidado Au^{+1} . Au é o agente redutor

O_2 é reduzido O^{-2} . O é o agente oxidante.

c)

1000 kg de rocha – 100%

X kg de Au – 0,019%

0.19 kg de Ouro – 190 g de Ouro

MM Au = 196,97 g

MM NaCN = 49,01 g

4 Au – 8 NaCN

4 X 196,97 – 8 x 49,01

787,88 g Au – 392,08 g NaCN

190 g Au – Y g NaCN

Y = 94,55 g de NaCN – 1,93 mol de NaCN

$M = n/V \text{ (L)} = 0,0075 \text{ M} = 1,93 \text{ mol de NaCN} / V(\text{L}) =$

$V(\text{L}) = 257,2 \text{ Litros de NaCN a } 0,0075 \text{ molar}$

Expectativa de resposta da questão 04

Questão (a)

75g de etanol dividido por 40g/mol → 1,63 mol

-120C → -114C → -114C (fusao) → 78C → 78C (vaporização)

$Q_1 = mc\Delta T = 75g \cdot 0,97 \text{ J/gK} \cdot 6K = 436,5 \text{ J}$ (0,25 pontos)

$Q_2 = \text{fusão} = 5,02 \cdot 1000 \text{ (k). J/mol} \cdot 1,63 \text{ mol} = 8182,6 \text{ J}$ (0,25 pontos)

$Q_3 = 75g \cdot 2,3 \text{ J/gK} \cdot 192K = 33120J$ (0,25 pontos)

$Q_4 = \text{vaporização} = 38,56 \cdot 1000 \text{ (k)J/mol} \cdot 1,63 \text{ mol} = 62852 \text{ J}$ (0,25 pontos)

$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 104591,9 \text{ J} = 104,6 \text{ kJ}$ (0,25 pontos)

Questão (b)

$PV = nRT$

$P = 1,63 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atmL/molK} \cdot 351K / 1,55L = 30,2 \text{ atm}$

(1,25 pontos)