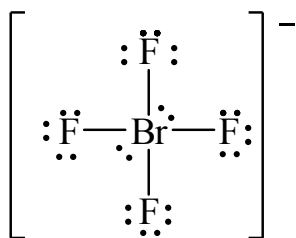


Respostas Esperadas Prova do PPG/IQ-PS 2018-2

Q1) Para cada uma das espécies abaixo: i) desenhe a estrutura de Lewis atribuindo as cargas formais de cada átomo; ii) indique a forma geométrica; iii) indique a hibridização do átomo central.



a)

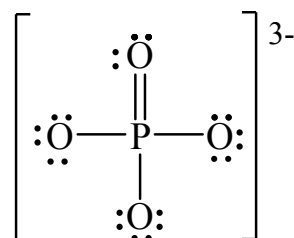


Cargas formais: todos átomos de F = 0;
Br = -1

Geometria: quadrado-planar

Hibridização do átomo central: sp^3d^2

c)

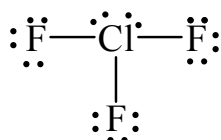


Cargas formais: P e O (dupla) = 0; O (simples) = -1

Geometria: tetraedro

Hibridização do átomo central: sp^3

b)

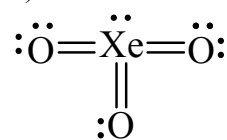


Cargas formais: todas iguais a 0

Geometria: em forma de T

Hibridização do átomo central: sp^3d

d)

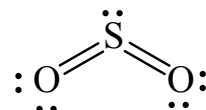


Cargas formais: todas iguais a 0 (zero)

Geometria: pirâmide trigonal

Hibridização do átomo central: sp^3

e)



Cargas formais: todas iguais a 0 (zero)

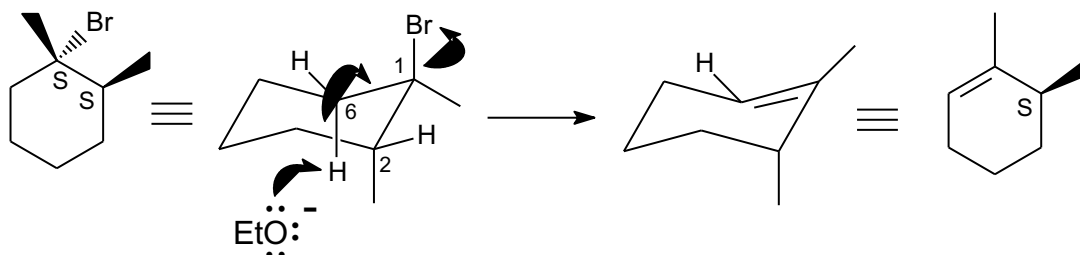
Geometria: angular

Hibridização do átomo central: sp^2

Q2)

- estrutura correta do (1*S*,2*S*)-1-bromo-1,2-dimetilcicloexano (**2 pontos**);
- indicar o produto principal correto (**2 pontos**);
- acertar apenas a estereoquímica do produto (**1 ponto**).

a) Apresente o mecanismo da reação (**6 pontos**).



O hidrogênio ligado ao C-2 não está antiperiplanar ao bromo, logo a reação de eliminação β (H-2/Br) não ocorre. Por outro lado, um dos hidrogênios ligados ao C-6 está antiperiplanar ao bromo, resultando na eliminação do H-6 e do Br, com consequente dupla ligação entre C-1/C-6. A eliminação envolvendo o hidrogênio da metila 1 é possível, porém resulta em um alceno dissustituído, que não é produto principal.

Pontuação:

- identificar os hidrogênios β (H-2, H-6, CH₃ – pelo menos 2 deles) que podem participar da reação de eliminação (**1 ponto**);
- demonstrar toda a movimentação eletrônica envolvendo H-6 e Br (**2 pontos**);
- perceber a necessidade da antiperiplanaridade entre H e Br, usando a estereoquímica correta em toda a reação (**3 pontos**).

Q3) HCl 37% (m/m), $d = 1,19 \text{ g mL}^{-1}$

$d = m/v$

$$1,19 \text{ g mL}^{-1} = m/6,20 \text{ mL}$$

$$m_{\text{HCl}} = 7,38 \text{ g}$$

37 g de HCl -----100 g de solução

7,38 g ----- x g de solução

$$X = 2,73 \text{ g de HCl}$$

1 mol de HCl-----36,5 g

X mol ----- 2,73 g

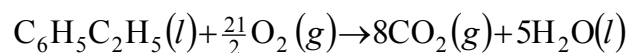
$$X = 0,0748 \text{ mol de HCl}$$

0,0748 mol de HCl ----- 0,5 L

X mol ----- 1 L

$$X = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$$

Q4) Reação de combustão:

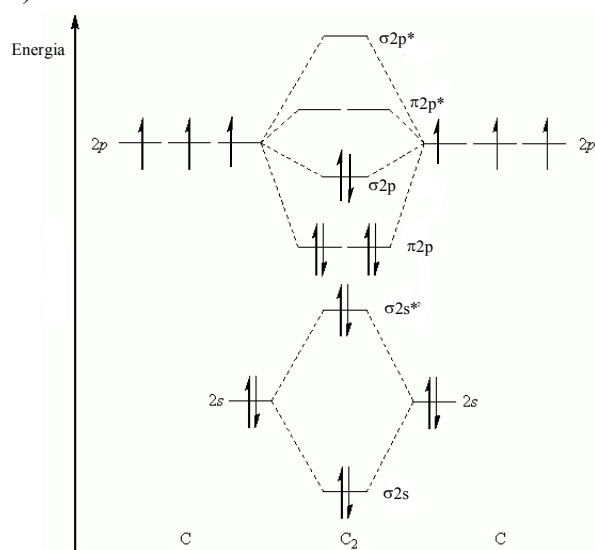


$$\Delta H_c^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5) = 8(-393,51 \text{ kJ/mol}) + 5(-285,83 \text{ kJ/mol}) - \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)$$

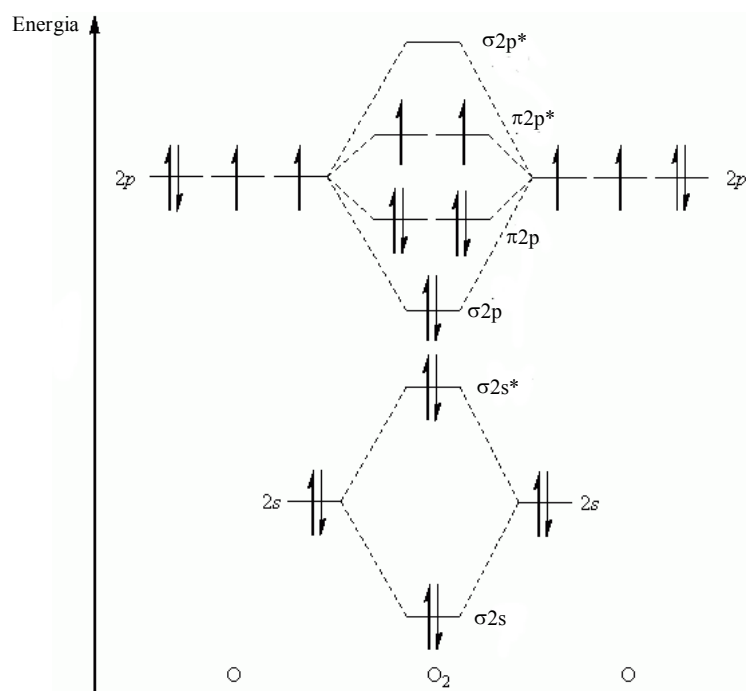
$$\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5) = -12,5 \text{ kJ/mol}$$

Q5)

a) C_2^{2-}



O_2



b) A espécie C_2^{2-} deve ter a maior energia de dissociação de ligação em virtude de sua maior ordem de ligação ($OL = 3$) em comparação ao O_2 ($OL = 2$).

c) No modelo de Lewis os elétrons estão localizados aos pares em átomos ou entre átomos e estão sempre emparelhados. Desta forma, o modelo de Lewis não prevê o comportamento paramagnético da molécula de O_2 . Pela TOM, considera-se que os elétrons estão em orbitais moleculares deslocalizados sobre toda a molécula. As funções de onda dos orbitais moleculares podem ser deduzidas pela combinação linear de orbitais atômicos. De forma qualitativa, conforme demonstrado no diagrama de OMs, a TOM explica o comportamento paramagnético da molécula de O_2 , com dois elétrons desemparelhados nos orbitais moleculares π^*_{2p} .

Q6)

a) HO^- é a base mais fraca.

R1) Quando os elementos fazem parte do mesmo período da tabela periódica, o maior número de pares de elétrons livres resultará em maior dispersão da carga./ R2) Quando os elementos fazem parte do mesmo período da tabela periódica, a maior eletronegatividade faz com que os ânions sejam mais estáveis.

b) $HC\equiv C:^-$ é a base mais fraca.
Quanto maior o caráter s mais estável o ânion.

c) O $Cl_3C:^-$ é a base mais fraca.
O par de elétrons livres do carbono é melhor dispersado quando o carbono está ligado ao cloro, por esse ter maior raio atômico (maior polarizabilidade).

d) O $\ddot{O}=\text{CH}-\ddot{N}H_2$ é a base mais fraca.

Devido ao efeito de ressonância. A deslocalização dos pares de elétrons diminui a densidade eletrônica no sítio básico (N)

NH_2OH é a base mais fraca. O efeito elétron retirador do O decresce a densidade eletrônica do sítio básico.

Q7)

a) $Q > K_c$. A razão entre as concentrações iniciais dos produtos e dos reagentes é muito grande. Para atingir o equilíbrio, os produtos têm de ser convertidos em reagentes. O sistema evolui da direita para esquerda (consumindo produtos, formando reagentes) até atingir o equilíbrio.

b) O aumento de volume causa a diminuição de pressão, o que favorece a reação em que ocorre um aumento do número total de mols de gases. Neste caso, o sistema evolui da direita para esquerda (consumindo produtos, formando reagentes) até atingir o equilíbrio.

Q8)

$$\Delta G_{mix} = nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\}$$

$$x_A = x_B = 0,5 \text{ e } n = pV/RT$$

$$\Delta G_{mix} = -1,0R \times 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \{0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5\} = -3,5 \times 10^2 \text{ J} = 0,35 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{mix} = nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} = \frac{-\Delta G_{mix}}{T}$$

$$\frac{-\Delta G_{mix}}{T} = \frac{-0,35 \text{ J}}{298 \text{ K}} = +1,2 \text{ J/K}$$

Q9) Coloque as substâncias de cada item em ordem crescente de temperatura de fusão ou ebulição (conforme solicitado no item), em condições normais de pressão, e justifique com base nas ligações e forças intermoleculares.

- a) Tetrafluorometano; Difluorometano; Fluorometano; Metano (temperatura de ebulição);
- b) Dióxido de carbono; Dióxido de silício; Dióxido de enxofre; Dióxido de cloro (temperatura de fusão);
- c) Água; Fluoreto de hidrogênio; Sulfeto de hidrogênio; Cloreto de hidrogênio (temperatura de ebulição).

➔ As ordens são previsões teóricas a partir de considerações sobre a estrutura das substâncias, sua polaridade molecular e possíveis interações intermoleculares.

- a) $\text{CH}_4 < \text{CF}_4 < \text{CH}_3\text{F} < \text{CH}_2\text{F}_2$

CH_4 e CF_4 são apolares: apenas fracas forças de dispersão de London entre as moléculas. CF_4 deve ter ponto de ebulição maior devido à sua maior e mais polarizável nuvem eletrônica. CH_3F e CH_2F_2 são polares com interações mais fortes do tipo dipolo-dipolo entre as moléculas, com CH_2F_2 com maior ponto de ebulição em virtude da sua massa molecular mais elevada.

- b) $\text{CO}_2 < \text{SO}_2 \cong \text{ClO}_2 < \text{SiO}_2$

CO_2 é apolar (forças de London); SO_2 e ClO_2 são polares com massas moleculares próximas (dipolo-dipolo); SiO_2 deve possuir um ponto de fusão muito superior às outras três substâncias em vista de ser um sólido reticular onde cada átomo de Si está tetraedricamente ligado a quatro átomos de oxigênio que, por sua vez, estão ligados a outros átomos de silício, gerando uma rede tridimensional com fortes ligações direcionais.

- c) $\text{H}_2\text{S} \cong \text{HCl} < \text{HF} < \text{H}_2\text{O}$

H_2S e HCl são polares (dipolo-dipolo) com massas moleculares próximas; HF e H_2O são polares com existência de ligações de hidrogênio entre as moléculas, em maior número entre as moléculas de água levando ao seu maior ponto de ebulição.

Q10)

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$

$$7,8 = 7,523 + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

$$\log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 0,277$$

$$\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 0,53$$