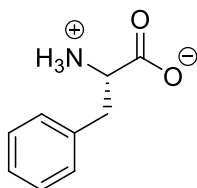




(1) O butanoato de etila é um éster com aroma de abacaxi empregado como flavorizante na indústria alimentícia. Tal flavorizante pode ser preparado pela reação de esterificação de Fischer entre ácido butanoico e etanol catalisada por ácido. Em um dado experimento, 88,11 g de ácido butanoico foram submetidos à reação com 460,70 g etanol, na presença de quantidade catalítica de ácido *p*-toluenossulfônico, usando tolueno como solvente. Considerando que o éster de interesse foi obtido em um rendimento quantitativo (100%), responda o seguinte:

- Qual dos dois reagentes é o limitante?
- Calcule a massa do butanoato de etila formado.
- Qual a quantidade de reagente em excesso (em grama) que fica sem reagir no final da reação?

(2) Analisando a estrutura zwitteriônica da alanina, um aminoácido natural, responda as questões abaixo:



- Apresente as estruturas de ressonância considerando o íon carboxilato. Qual das estruturas de ressonância contribui mais para a estrutura do híbrido de ressonância. Justifique a sua resposta.
- Avaliando a polaridade do aminoácido apresentado, tal substância será solúvel em um solvente orgânico apolar? Justifique a sua resposta.

(3) Calcule o pH das seguintes soluções? Escrever as reações dos equilíbrios envolvidos.

- ácido clorídrico 0,20 mol L⁻¹.
- ácido acético 0,20 mol L⁻¹. Dado $K_a = 1,74 \times 10^{-5}$
- ácido tricloroacético 0,20 mol L⁻¹. Dado $K_a = 2,3 \times 10^{-1}$
- Explicar os valores de pH encontrados.

(4) Sabendo-se que a concentração de CO₂ dissolvido no sangue é de aproximadamente 1,2 mmol L⁻¹ e que a concentração de bicarbonato (HCO₃⁻) é de aproximadamente 24 mmol L⁻¹, qual será o pH do plasma sanguíneo? Escrever as reações dos equilíbrios envolvidos. Dado K_{a1} do H₂CO₃ = $4,3 \times 10^{-7}$

(5) A primeira Lei da termodinâmica estabelece que a energia interna de um sistema isolado é constante. Embora a energia assumam várias formas, a quantidade total de energia é constante e, quando a energia

desaparece em uma forma, ela reaparece simultaneamente em outras formas. Baseado nesse conceito responda as questões abaixo:

a) Considere um dispositivo horizontal de pistão e cilindro, inserido num banho a uma temperatura constante. O pistão desloca-se no cilindro com atrito desprezível (processo reversível) e uma força externa o mantém fixo contra a pressão inicial do gás de 28800 lbf/ft². O volume inicial (V₁) do gás é de 1 ft³. A força externa sobre o pistão é reduzida gradualmente, até que o gás, expandindo-se, duplique de volume. Nestas condições, verificou-se que o volume do gás varia com a pressão, de forma que o produto PV é constante. Calcule o trabalho (W) realizado pelo gás ao deslocar as força externa, sabendo que:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \text{e} \quad PV = k(\text{constante})$$

b) Uma das formas de medir o valor da energia transferida como calor é através de um calorímetro (equipamento que consiste de um recipiente onde ocorre um processo físico ou químico, um termômetro e um banho de água circundante, estando o conjunto isolado termicamente do resto do mundo). O princípio do calorímetro é usar o aumento da temperatura para determinar a energia liberada como calor pelo processo que ocorre dentro dele. Para interpretar a elevação na temperatura, é necessário calcular a capacidade calorífica do calorímetro (C), que pode ser obtida a partir da variação de temperatura (ΔT) produzida por uma fonte de calor (q) conhecida. Baseado nesse princípio, calcule o calor liberado (q) pela reação de combustão de um composto queimado dentro de um calorímetro em atmosfera de O₂ e cuja temperatura aumentou de 2,78°C. Sabe-se que quando circulou uma corrente (I) de 1,12 A a partir de uma fonte de 11,5 V durante 162s, em um aquecedor contido no interior do calorímetro, a temperatura aumentou de 5,11°C.

Informações adicionais:

$q = I.U.t$ onde I é a corrente em ampéres (A); U é o potencial da fonte de tensão em volts (V), e t é o tempo em segundos (s).

$C = q/(\Delta T)$ onde q é o calor liberado em Joule (J) e ΔT é a variação da temperatura em °C.

(6) Com relação às questões abaixo:

- Explique sucintamente a diferença entre as reações eletroquímicas de oxidação e redução;
- Qual reação ocorre no anodo e qual ocorre no catodo
- Calcule o potencial da célula, Zn/Zn²⁺(0,0955 mol L⁻¹)/Co²⁺(6,78.10⁻³ mol L⁻¹)/Co, em curto circuito e a 25°C.
- Escreva a reação global do item (c).

Informações adicionais:



$$E = E^0 + (RT/zF) \cdot \ln ([\text{Ox}]/[\text{Red}]) \quad \text{ou} \quad E = E^0 + (0,059/z) \cdot \log ([\text{Ox}]/[\text{Red}])$$

$$\text{Onde: } F = 96.500 \text{ C mol}^{-1} \quad \text{e} \quad R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol.K})$$

$$[\text{Ox}] = a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots$$

$$[\text{Red}] = a_M^m \cdot a_N^n \cdot \dots$$

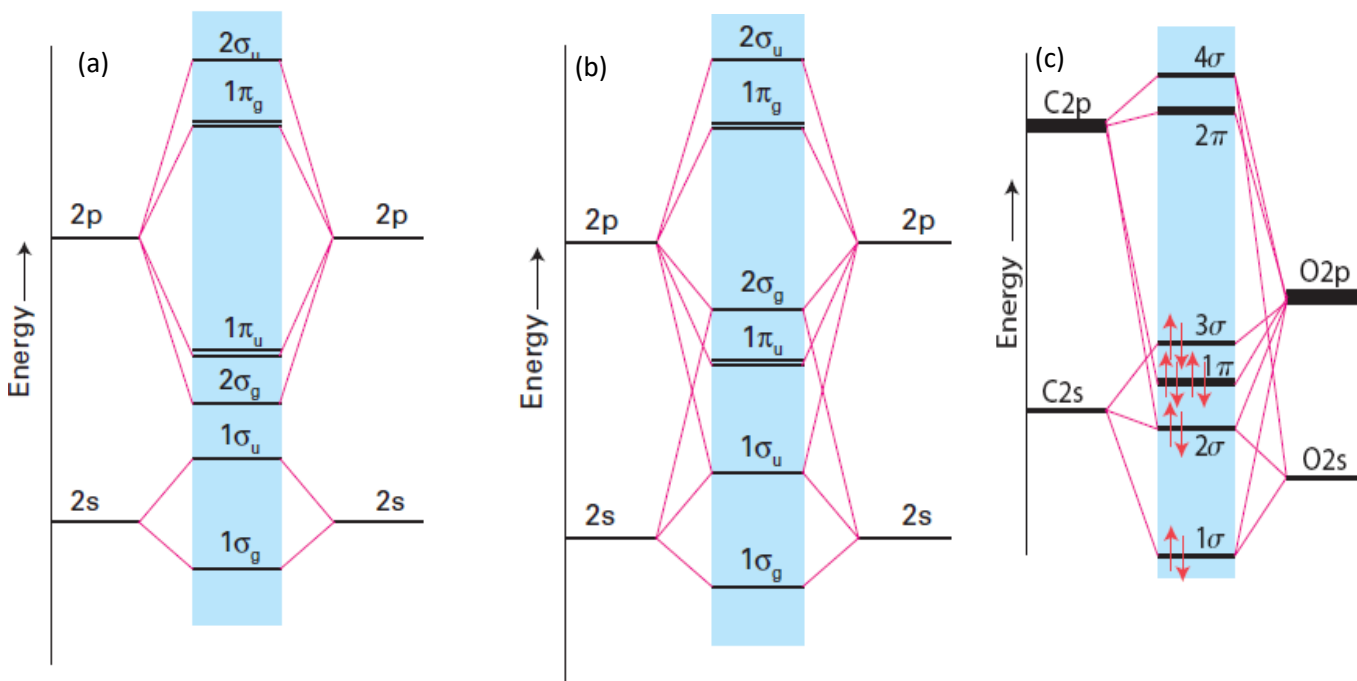
(7) Organize os elementos dos seguintes conjuntos na ordem decrescente do raio atômico, justificando cada série:

- a) enxofre, cloro e silício;
 b) zinco, mercúrio e cádmio;

(8) O precipitado de cloreto de prata se dissolve em solução de amônia para formar íons $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Qual é a solubilidade do cloreto de prata em solução de amônia $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$? Detalhe os passos do seu raciocínio, não se esquecendo das unidades pertinentes. São dadas as reações e suas constantes de equilíbrio:



(9) **A)** Dados os diagramas de orbitais moleculares das espécies N_2 e O_2 identifique, justificando sua escolha, qual diagrama corresponde a cada espécie (a ou b). Complete-os (colocando a distribuição eletrônica) e racionalize em termos de energias dos orbitais atômicos e orbitais moleculares, ordem de ligação (fornecer os cálculos), força de ligação e comportamento magnético (diamagnético ou paramagnético) e orbitais de fronteira (identifique o orbital HOMO e LUMO). **B)** Compare os diagramas dos orbitais moleculares das moléculas O_2 e CO e racionalize sobre a assimetria do diagrama do orbital molecular do CO e explique por que a energia dos orbitais atômicos do O e C são diferentes. O par de orbitais moleculares 2π (antiligantes) tem caráter principalmente do orbital $\text{C}2p$ ou $\text{O}2p$? Explique. Escreva a estrutura de Lewis, dê a geometria (forma) e hibridização do CO .



10) **A)** Analise o gráfico, e explique em termos de forças intermoleculares, porque as moléculas de H_2O , HF e NH_3 possuem ponto de ebulição (*boiling point*) maior que os de seus correlato do grupo e porque o CH_4 (${}^6\text{C}$) não tem o mesmo comportamento, uma vez que, assim como o ${}^7\text{N}$, ${}^8\text{O}$ e ${}^9\text{F}$ é o primeiro elemento do seu grupo. Prediga se essas espécies (CH_4 , H_2O , HF e NH_3) são polares ou apolares. **B)** Analise as espécies

formadas pelos elementos dos grupos 14, 15, 16 e 17, em termos de forças intermoleculares, e explique por que à medida que aumenta o número atômico dos halogênios (^{17}Cl , ^{35}Br , ^{53}I), a partir do cloro, aumenta o ponto de ebulição dos haletos de hidrogênio (HCl , HBr e HI), o mesmo ocorre com os elementos dos grupos 14, 15 (exceção o NH_3) e 16 (exceção o H_2O).

