



**PROCESSO DE SELEÇÃO PARA O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA DA UFS – 2014.1**

GABARITO

Questão 1)

Para o composto sólido de C: 1 mol = 12 g.

$$d = m / V = 12 \text{ g} / 5,0 \text{ cm}^3 = 2,4 \text{ g cm}^{-3}$$

Para o composto sólido de N: 1 mol = 14 g.

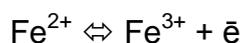
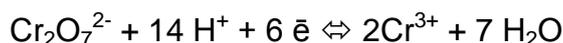
$$d = m / V = 14 \text{ g} / 14 \text{ cm}^3 = 1,0 \text{ g cm}^{-3}$$

Questão 2)

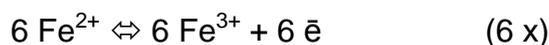
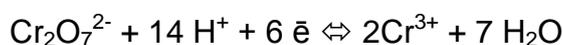
“No boro, o elétron a ser removido está no orbital $2p$, enquanto que no berílio está no orbital $2s$. Um elétron $2s$ está mais firmemente preso ao núcleo do que um elétron $2p$, o que conduz à baixa energia de ionização do boro. A curva de probabilidade de densidade eletrônica do orbital $2s$ tem um máximo no núcleo, enquanto a correspondente curva $2p$, não. Ainda que a carga nuclear do boro seja maior, os elétrons $2s$ do boro podem blindar parte desta carga do seu elétron $2p$. Portanto, menor energia é requerida para remover o elétron $2p$ do boro, do que o elétron $2s$ do berílio, mesmo com a maior carga nuclear do boro.” A resposta deve falar de orbitais (forma ou distribuição de densidade eletrônica), carga nuclear e blindagem eletrônica. Respostas que façam apenas referência ao posicionamento dos átomos na tabela periódica não serão consideradas. (Russell, J. B., Química Geral, 2ª Edição, Volume 1, 2008, Pearson Makron Books, São Paulo – SP).

Questão 3)

Considerando as semi-reações fornecidas, as quais já temos o balanço de átomos, temos:

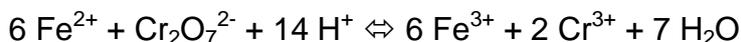


Realizando o balanço de cargas temos:





Assim a reação global será:



Para esta reação o Potencial de redução no Ponto de Equivalência (P.Eq.), será a soma dos potenciais de redução das duas espécies:

$$E = E_{red\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} + E_{red\text{Fe}^{3+}}$$

$$E_{red\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\circ} - \frac{0,0592}{12} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \quad E_{red\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Multiplicando a equação do $E_{red\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$ toda por 12, racionalizamos o denominador para a soma dos potenciais:

$$12 E_{red\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 12 E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\circ} - 0,0592 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

$$E_{red\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

A soma dos potenciais resulta em:

$$13 E_{red} = 12 E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\circ} + E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} - 0,0592 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Considerando que no P.Eq. $6 [\text{Fe}^{3+}] = 2 [\text{Cr}^{3+}]$ e que $6 [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$, que a $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, o E_{red} no P.Eq. é dado por:

$$E_{red} = \frac{12 E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\circ} + E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ}}{13} \quad E_{red} = \frac{12(+1,33) + 1(+0,68)}{13} \quad E_{red} = +1,28 \text{ V}$$

Considerando que foram gastos 50 mL da solução $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para atingir o P.Eq., temos então:

$$0,1 \text{ mol} \rightarrow 1000 \text{ mL}$$

$$X \rightarrow 50 \text{ mL} \quad x = 0,005 \text{ mol}$$

Considerando a relação estequiométrica entre o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e o Fe^{2+} como sendo 1:6, então temos na amostra titulada 0,030 moles de Fe^{2+} . Considerando o volume da alíquota de 50 mL, então a concentração molar de Fe^{2+} na amostra era de $0,030 \text{ moles} / 0,050 \text{ L} = 0,600 \text{ mol L}^{-1}$.



Questão 4)

Considerando os valores de K_{ps} fornecidos podemos afirmar de que o $BaSO_4$ precipitará primeiro em relação ao $PbSO_4$.

Para iniciar a precipitação do segundo sal ($PbSO_4$) a concentração de SO_4^{2-} necessária é obtida por:

$$K_{ps} \text{ PbSO}_4 = [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] \quad 1,8 \times 10^{-8} = 0,1 \cdot X \quad X = [SO_4^{2-}] = 1,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Nesta condição teremos ainda em solução uma $[Ba^{2+}]$ dada por:

$$K_{ps} \text{ BaSO}_4 = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] \quad 1,1 \times 10^{-10} = [Ba^{2+}] 1,8 \times 10^{-7} \quad [Ba^{2+}] = 6,11 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Considerando que inicialmente havia em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, teremos então:

$$0,1 \text{ mol L}^{-1} \quad \rightarrow \quad 100\%$$

$$6,11 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad \rightarrow \quad X \quad X = 6,11\% \text{ de } Ba^{2+} \text{ ainda restam em solução, logo já terão precipitados } 93,88\% \text{ do } Ba^{2+}.$$

Questão 5)

- Enantiômeros: esquerda (**2R,3R**); direita (**2S,3S**)
- Diastereoisômeros: esquerda (**trans**); direita (**cis**)
- Mesma molécula (idênticos): esquerda (**2R**); direita (**2R**)
- Enantiômeros: esquerda (**2R,3R**); direita (**2S,3S**)
- Mesma molécula (idênticos): esquerda (**2S**); direita (**2S**)
- Enantiômeros: esquerda (**2S**) direita (**2R**)

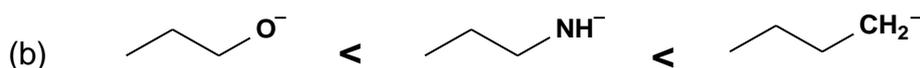
Questão 6)



Quando comparamos as substâncias em um determinado período da tabela periódica a acidez aumenta da esquerda para a direita e o fator predominante torna-se a eletronegatividade do átomo ligado ao hidrogênio (**H**), uma vez que as forças de ligação variam



um pouco. Assim, o oxigênio (**O**) é mais eletronegativo que o nitrogênio (**N**), que é mais eletronegativo que o carbono (**C**). A ligação **O–H** é a mais polarizada, a ligação **N–H** é a segunda mais polarizada e a ligação **C–H** é a menos polarizada.



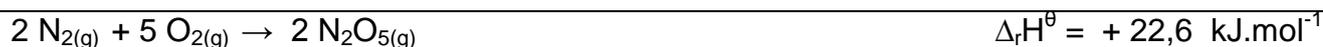
Quanto mais forte for o ácido mais fraca será a sua base conjugada.

Questão 7)

Reação de formação do pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5)



Utilizando a Lei de Hess: “ A entalpia-padrão de uma reação é a soma das entalpias-padrão das reações nas quais a reação global pode ser dividida” e rearrajando as equações de acordo que a soma seja a equação global (I) temos:



A primeira reação foi multiplicada por 2 e invertido os reagentes e produtos, com isto o valor da entalpia deve ter o sinal trocado e multiplicado por 2;

A segunda reação apenas teve invertido os reagentes e produtos, com isto o valor da entalpia deve ter o sinal trocado;

A terceira reação foi multiplicada por 2 e com isto a entalpia também deve ser multiplicada pelo mesmo número;

Após eliminações de reagentes e produtos a somatória será igual a $+ 22,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Por ter sinal positivo **a reação é ENDOTÉRMICA**



Questão 8)

a) Sabendo que a lei de velocidade da reação é

$$V = k [A_2B]^M [CX_3]^N$$

Dividindo os experimentos 2 por 1 e 1 por 3, obteremos respectivamente a ordem do reagente $[A_2B]$ (M) e $[CX_3]$ (N).

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{k[A_2B]^M [CX_3]^N}{k[A_2B]^M [CX_3]^N} \Rightarrow \frac{0,68}{2,8 \times 10^{-2}} = \frac{k(1,72)^M (2,44)^N}{k(1,72)^M (0,10)^N} \Rightarrow 24,3 = 24,4^N$$

$$N = 1$$

Utilizando o mesmo procedimento de cálculo para determinar M a partir da divisão entre os experimentos 2 e 1, teremos

$$M = 3$$

b) Ordem global da reação $M + N = 4$

c) $V = k [A_2B]^3 [CX_3]$

d) Para determinar k escolha qualquer experimento de 1 a 3 e substitua os respectivos valores:

$$k = 0,055 \text{ mol}^{-3} \text{ L}^3 \text{ s}^3$$

e) Para calcular $V_4 = k [A_2B]^3 [CX_3]$ substitua os respectivos valores

$$V_4 = 1,80 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr.
Pres. Com. Proc. Seletivo NPGQ