PROCESSO DE SELEÇÃO PARA O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DA UFS – 2014.2

GABARITO

Questão 1)

Apenas o NCl_3, PCl_3 e o PCl_5 existem. A regra do octeto é observada até os elementos da segunda camada. Quando o átomo central possui orbitais *d* vazios, ele pode acomodar um número maior de pares de elétrons, de ligações químicas e, por consequência, outros átomos ao seu redor. Assim, o nitrogênio não possui orbitais *d* vazios para acomodar mais átomos ao seu redor do que a regra do octeto permite. Dessa forma, apenas o NCl_3 existe. Já o fósforo, possui orbitais *d* vazios e pode receber mais elétrons e formar um número maior de ligações químicas com outros átomos, expandindo a camada de valência e não obedecendo à regra do octeto. Um composto químico que contém um átomo central com mais átomos ligados a ele do que a regra do octeto permite, é um composto hipervalente. Assim, o PCl_5 é hipervalente.

Geometrias e arranjos:

NCl_3: Arranjo tetraédrico, geometria de pirâmide trigonal.

PCl_3: Arranjo tetraédrico, geometria de pirâmide trigonal.

PCl_5: Arranjo de bipirâmide de base triangular, geometria de bipirâmide trigonal.

Questão 2)

Como $\lambda = h / m \times v$

e

$1\ J\ s = 1\ kg\ m^2\ s^{-1}$

temos,

$\lambda = 6{,}626 \times 10^{-34}\ kg\ m^2\ s^{-1} / 1\ g \times 1\ m\ s^{-1}$

$1\ kg = 10^{-3}\ g$

dessa forma,

$\lambda = 6{,}626 \times 10^{-34}\ kg\ m^2\ s^{-1} / 1 \times 10^{-3}\ kg \times 1\ m\ s^{-1}$

simplificando,

$\lambda = 6{,}626 \times 10^{-31}\ m$

Questão 3)

a) $NH_4Cl \Rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

Considerando uma solução 0,1 mol L^{-1} de NH_4Cl, teremos nesta solução 0,1 mol L^{-1} de NH_4^+ e 0,1 mol L^{-1} de Cl^-;

O NH_4^+ é um cátion de base fraca, logo se hidrolisa:

$NH_4^+ + H_2O \Leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$

Desta forma se estabelece o equilíbrio regido pela constante:

$ka = [NH_3]\,[H_3O^+] / [NH_4^+]$; Como $kw = ka \times kb$, temos $ka = kw / kb$

Neste caso $ka = 10^{-14} / 1{,}78 \times 10^{-5} = 5{,}62 \times 10^{-10}$

Assim, para o equilíbrio

NH_4^+	+	H_2O	$\Leftrightarrow$	NH_3	+	H_3O^+
0,1				0		0
- z				z		z
0,1 - z				z		z

Aplicando em $ka = [NH_3]\,[H_3O^+] / [NH_4^+] = 5{,}62 \times 10^{-10} = z \cdot z / 0{,}1 - z$; sendo $z << 0{,}1$.

Assim, $z = [H_3O^+] = 7{,}49 \times 10^{-6}$, aplicando –log, temos pH = 5,12.

b) $NH_4OH \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

Considerando uma solução 0,75 mol L^{-1} de NH_4OH, teremos nesta solução

NH_4OH	$\Leftrightarrow$	NH_4^+	+	OH^-
0,75		0		0
- z		z		z
0,75 - z		z		z

Aplicando em $kb = [NH_4^+]\,[OH^-] / [NH_4OH] = 1{,}78 \times 10^{-5} = z \cdot z / 0{,}75 - z$; sendo $z << 0{,}75$.

Assim, $z = [OH^-] = 3{,}65 \times 10^{-3}$, aplicando –log, temos pOH = 2,44, logo o pH = 11,56.

c) Considerando o equilíbrio do NH_4OH e a contribuição do efeito do íon comum (NH_4^+), determinando a concentração final das espécies considerando as diluições, temos:

NH_4OH	$\Leftrightarrow$	NH_4^+	+	OH^-
[0,01875/0,075]		[(9,12 x 10^{-5} + 0,005) / 0,075]		z

Aplicando em $kb = [NH_4^+]\,[OH^-] / [NH_4OH] = 1{,}78 \times 10^{-5} = 6{,}79 \times 10^{-2} \cdot z / 0{,}25$

Assim, $z = [OH^-] = 6{,}55 \times 10^{-5}$, aplicando –log, temos pOH = 4,18, logo o pH = 9,81.

Questão 4)

A titulação é regida pelo equilíbrio:

$$Ag^+ + Cl^- \Leftrightarrow AgCl$$

Como foram gastos 18,2 mL da solução 0,0258 mol L^{-1} de Ag^+, gastou-se então 4,69 x 10^{-4} moles de Ag^+ até o Ponto de Equivalência. Como a relação estequiométrica é 1 : 1, então na alíquota de 50 mL da amostra tem-se 4,69 x 10^{-4} moles de Cl^-.

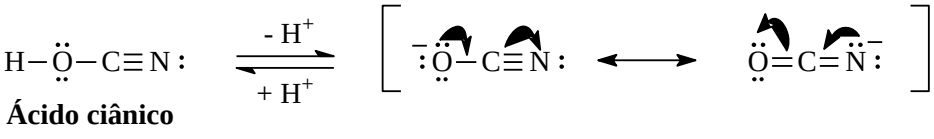
Considerando MM_{Cl^-}= 35 g mol^{-1}, tem-se então 1,66 x 10^{-2} g / 50 mL; o que representa uma concentração de 333,39 mg L^{-1}.

O *pAg* = -log [Ag^+]; Considerando que no Ponto de equivalência temos a prata na forma de AgCl, a Ag^+ em solução será dada pelo retorno do equilíbrio regido pelo kps. Como no equilíbrio [Ag^+] = [Cl^-] = w; e que o kps = [Ag^+] [Cl^-], logo, kps = w . w; w = $\sqrt{kps}$; w = 1,09 x 10^{-5}; então *pAg* = -log [1,09 x 10^{-5}] = 4,96.

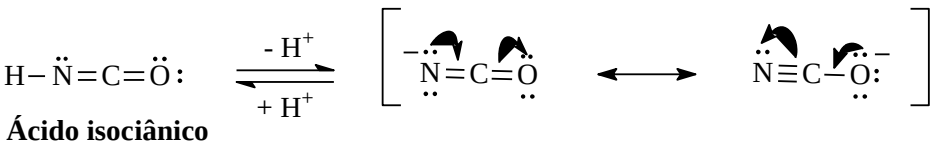
Questão 5)

a) As estruturas diferem na posição de seus elétrons, como também nas posições de seus núcleos e por isso elas não são **estruturas de ressonância**. No **ácido ciânico** o núcleo de hidrogênio está ligado ao oxigênio, enquanto que no **ácido isociânico** o núcleo de hidrogênio está ligado ao nitrogênio.

b) O ânion obtido de qualquer um dos ácidos é um híbrido de ressonância das seguintes estruturas:



Ácido ciânico

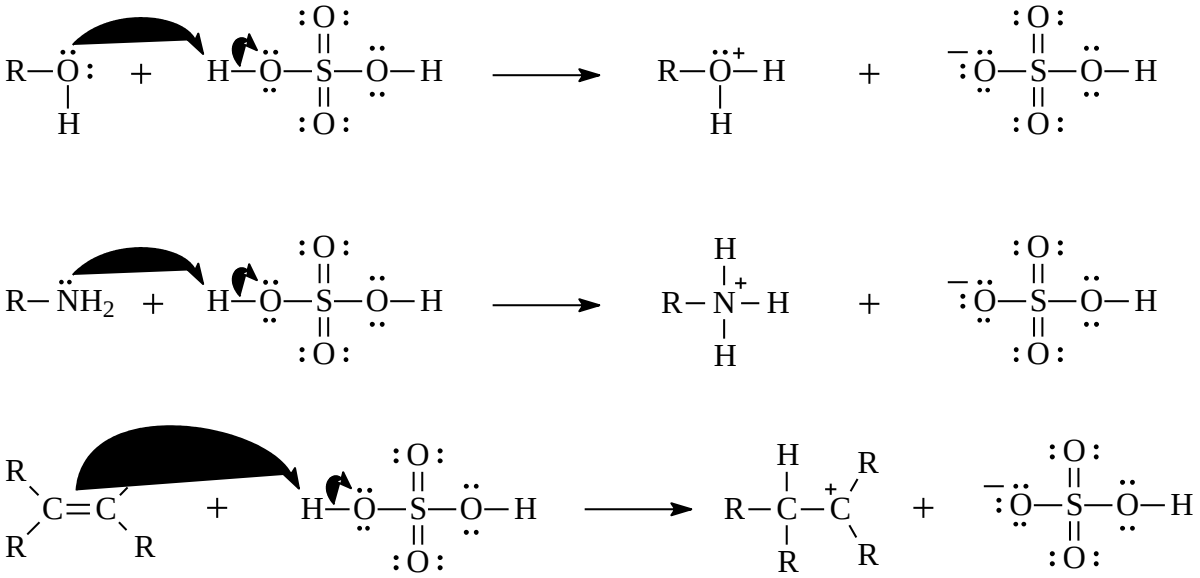


Ácido isociânico

Questão 6)

Todas as substâncias que contêm oxigênio e muitas que possuem nitrogênio terão um par de elétrons não compartilhado em seu átomo de oxigênio ou nitrogênio. Essas substâncias podem atuar como bases e aceitarem um próton do ácido sulfúrico concentrado. Quando elas aceitam um próton, essas substâncias se tornam íons oxônio ou íons amônio que são solúveis no meio

polar do ácido sulfúrico. As únicas substâncias que contêm nitrogênio que não tem um par de elétrons em seu átomo de nitrogênio são as substâncias de amônio quaternárias, e esses, sendo iônicos, também se dissolvem no meio polar do ácido sulfúrico concentrado. No caso das substâncias com ligações múltiplas, os elétrons na ligação π (atuando como nucleófilos) são particularmente susceptíveis aos reagentes procuradores de elétrons "eletrófilos" (no caso os prótons do ácido sulfúrico concentrado).



R = Grupos alquila (ou alquil)

Questão 7)

(a) Cr reduzido de +6 a +3 e C oxidado de -2 a -1

(b) Semi–reação de oxidação:

$C_2H_5OH_{(aq)} \rightarrow C_2H_4O_{(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} + 2$ é

(c) Semi-reação de redução:

$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14\ H^+_{(aq)} + 6$ é $\rightarrow 2\ Cr^{3+}{}_{(aq)} + 7\ H_2O_{(l)}$

(d) Equação redox balanceada :

$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 3\ C_2H_5OH_{(aq)} + 8\ H^+_{(aq)} \rightarrow 2\ Cr^{3+}{}_{(aq)} + 3\ C_2H_4O_{(aq)} + 7\ H_2O_{(l)}$

Questão 8)

(a) A lei de velocidade da reação é de forma genérica:

$V = k\,[H_2SeO_3]^{a}\,[I^-]^{b}\,[H^+]^{c}$

Sendo k a constante da velocidade. Dado a tabela

	$[H_2SeO_3]$	$[I^-]$	$[H^+]$	Velocidade (mol. $L^{-1}.s^{-1}$)
1	0,020	0,020	0,010	$8,0 \times 10^{-6}$
2	0,020	0,010	0,020	$4,0 \times 10^{-6}$
3	0,020	0,030	0,030	$2,4 \times 10^{-4}$
4	0,010	0,020	0,020	$1,6 \times 10^{-5}$

Para determinar a lei de velocidade, a partir dos dados da tabela, inicialmente dividimos dois experimentos em que um reagente mantenha a sua concentração constante, como por exemplo, o experimento 1 pelo 2 que mantem $[H_2SeO_3]$ constante:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{k}{k}\left(\frac{0,020}{0,020}\right)^{a} \cdot \left(\frac{0,020}{0,010}\right)^{b} \cdot \left(\frac{0,010}{0,020}\right)^{c} = \frac{8,0x10^{-6}}{4,0x10^{-6}}$$

$$\left(\frac{0,020}{0,010}\right)^{b} \cdot \left(\frac{0,010}{0,020}\right)^{c} = 2$$

Resolvendo a equação:

$$2^{b} \,.\, 2^{-c} = 2$$

$$2^{b-c} = 2$$

$$\mathbf{b - c = 1}$$

O mesmo procedimento é feito para os outros reagentes

$$\left(\frac{0,010}{0,020}\right)^{a} \cdot \left(\frac{0,020}{0,010}\right)^{c} = 2$$

$$2^{-a} \cdot 2^{c} = 2$$

$$2^{c-a} = 2$$

c - a = 1

$$\left(\frac{0,010}{0,020}\right)^{a} \cdot \left(\frac{0,020}{0,010}\right)^{b} = 2^{2}$$

$$2^{-a} \cdot 2^{b} = 2^{2}$$

$$2^{b-a} = 2$$

b - a = 2

A partir dos dados monta-se o sistema

b – c = 1
c - a = 1
b - a = 2

Para a resolução, pode ser rearranjar as equações do sistema em função de a:

b = 2 + a
c = 1 + a

Para a =1, teremos b = 3 e c = 2 , logo a lei de velocidade será **$V = k\,[H_2SeO_3]\,[I^-]^3\,[H^+]^2$**

A constante de velocidade (k) pode ser obtida utilizando os dados da tabela. Utilizando o experimento 1, por exemplo: **$8,0 \times 10^{-6} = k\,[0,020]\,[0,020]^3\,[0,010]^2$ e portanto $k = 5 \times 10^5\ mol^{-5}\ L^5\ s^{-1}$**

(b) $V = k\,[H_2SeO_3]\,[I^-]^3\,[H^+]^2 = 5.10^5.(0,030)(0,025)^3(0,015)^2$ => **$V = 5,27.\ 10^{-5}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$**

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