



**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de  
Doutorado para o Semestre 2015-2  
Edital n° 001/PPGQMC/2015**

**EXAME DE SELEÇÃO PARA O MESTRADO  
GABARITO - Provas de Proposições Múltiplas**

***Prova de Química Analítica***

<b>Questão 1</b>	<b>Questão 2</b>	<b>Questão 3</b>	<b>Questão 4</b>
01 + 04 = 05	02 + 04 = 06	08 + 16 = 24	01 + 08 = 09

***Prova de Físico-Química***

<b>Questão 5</b>	<b>Questão 6</b>	<b>Questão 7</b>	<b>Questão 8</b>
08	04	02 + 16 = 18	02 + 08 = 10

***Prova de Química Inorgânica***

<b>Questão 1</b>	<b>Questão 2</b>	<b>Questão 3</b>	<b>Questão 4</b>
02 + 04 = 06	08 + 16 = 24	01 + 08 = 09	02 + 08 = 10

***Prova de Química Orgânica***

<b>Questão 5</b>	<b>Questão 6</b>	<b>Questão 7</b>	<b>Questão 8</b>
04 + 08 = 12	01 + 08 = 09	02	02 + 32 = 34



**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de  
Doutorado para o Semestre 2015-2  
Edital n° 001/PPGQMC/2015**

**EXAME DE SELEÇÃO PARA O MESTRADO**

**GABARITO - Provas de Questões Discursivas**

**Prova de Química Analítica (Questão 9)**

Na determinação de zinco por espectrometria de absorção molecular, foram observados os seguintes dados experimentais ( $b = 1,00$  cm,  $\lambda_{\max} = 250$  nm), após a adição de complexante e solução tampão, formando complexo de estequiometria 1:1:

Balão	Concentração / mg L <sup>-1</sup>	% T	T	A
Branco	0,00	100		
1	0,20	90,0		
2	0,60	76,0		
3	2,00	41,0		
4	4,00	17,0		
5	6,00	7,00		

(a) Complete o quadro de dados. A partir de uma regressão linear, determine a concentração molar (mol L<sup>-1</sup>) de zinco em uma amostra cuja absorvância vale 0,510. Considere um fator de diluição igual a 10 (dez) vezes.

(R) O quadro de dados é completado a partir da relação entre absorvância e transmitância: **A = - log T**

Balão	Concentração / mg L <sup>-1</sup>	% T	T	A
Branco	0,00	100	1,00	0,00
1	0,20	90,0	0,90	0,0458
2	0,60	76,0	0,76	0,119
3	2,00	41,0	0,41	0,387
4	4,00	17,0	0,17	0,770
5	6,00	7,00	0,07	1,15

A partir do tratamento dos dados pelo método dos mínimos quadrados, verificou-se o modelo de regressão representado por:

$$y = 0,1908x + 6,269 \times 10^{-3}$$

Considerando uma amostra cuja absorvância seja igual a 0,510,  $y = 0,510$ . Neste caso,  $x = 2,64$ . Assim, a concentração mássica de zinco nesta amostra vale 2,64 mg L<sup>-1</sup>.

Considerando o fator de diluição igual a dez (10) vezes, a concentração mássica vale  $2,64 \times 10 = 26,4$ . Sendo assim, a concentração mássica vale 26,4 mg L<sup>-1</sup>. Utilizando a conversão de unidades de massa para quantidade de substância e a massa atômica do analito (zinco = 65,41 g mol<sup>-1</sup>), a concentração molar vale  $4,04 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

(b) Calcule o coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ) para o complexo.

(R) O coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ) para o complexo pode ser calculado a partir do coeficiente angular ( $b$ , inclinação da reta  $y = bx + a$ ). Neste caso, também é necessário realizar a conversão de unidades. Assim,

$$\epsilon = 0,1908 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 65,410 \text{ mg mol}^{-1} = 1,249 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

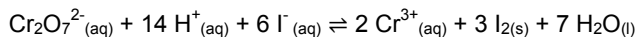
(c) Explique de qual material deve ser a cubeta empregada.

(R) O recipiente que contém a solução em análise, denominado cubeta, deve ser transparente na região espectral de interesse. Como foram coletados dados experimentais em  $\lambda_{\max} = 250$  nm e este comprimento de onda é pertencente à região do ultravioleta (UV), deve ser utilizada uma cubeta de quartzo, material transparente na referida região. A exemplificar, vidro e metacrilato são materiais que passam a absorver radiação em comprimentos de onda mais curtos que 380 nm.

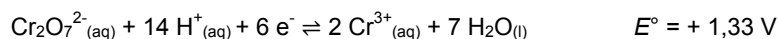


### Prova de Química Analítica (Questão 10)

Considere a equação química para uma célula eletroquímica conectada por uma ponte salina:



Sabendo que:



(a) Calcule o potencial elétrico ( $E$ ) para a célula representada quando  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+] = [\text{I}^-] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[\text{Cr}^{3+}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

(R) O quociente de reação,  $Q$ , é

$$Q = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}[\text{I}^-]^6} = \frac{(1,0 \times 10^{-5})^2}{(2,0)(1,0)^{14}(1,0)^6} = 5,0 \times 10^{-11}$$

Inicialmente calcula-se o potencial padrão para a célula, a partir dos valores fornecidos. O potencial padrão para esta célula é de  $0,79 \text{ V}$ .

Usando a Equação de Nernst, podemos calcular o potencial elétrico ( $E$ ) sob condições não-padrão, a  $25^\circ\text{C}$ . A equação balanceada mostra seis elétrons transferidos do agente redutor para o agente oxidante; logo,  $n = 6$ .

$$\begin{aligned} E &= 0,79 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{6} \log(5,0 \times 10^{-11}) \\ &= 0,79 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{6} (-10,30) \\ &= 0,79 \text{ V} + 0,10 \text{ V} = 0,89 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E = 0,89 \text{ V}$$

(b) Calcule a constante de equilíbrio ( $K$ ) para a reação a  $25^\circ\text{C}$ .

(R) Em situação de equilíbrio químico,  $E = 0,00 \text{ V}$  e  $Q = K$  ( $25^\circ\text{C}$ ). Assim, a constante de equilíbrio ( $K$ ) pode ser calculada pela reordenação da Equação de Nernst:

$$\log K_{eq} = \frac{nE^\circ}{0,0592}$$

Utilizando a equação:

$$\begin{aligned} \log K &= \frac{6 \times 0,79}{0,0592} \\ \log K &= 80,07 \end{aligned}$$

$$K = 1,17 \times 10^{80}$$

(c) Explique a função da ponte salina.

(R) A função da ponte salina na célula eletroquímica é impedir o acúmulo do excesso de cargas positivas no eletrodo carregado negativamente (ânodo), e o acúmulo de cargas negativas no eletrodo carregado positivamente (cátodo). No interior da ponte salina, íons se movimentam, de forma que ocorre o restabelecimento do equilíbrio das cargas nas soluções dos eletrodos constituintes da célula eletroquímica. Comumente, por semelhança na velocidade de difusão dos íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , é empregada uma ponte salina constituída por solução saturada de  $\text{KCl}$ .



**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de  
Doutorado para o Semestre 2015-2  
Edital n° 001/PPGQMC/2015**

**EXAME DE SELEÇÃO PARA O MESTRADO**

**GABARITO - Provas de Questões Discursivas**

**Prova de Físico-Química (Questão 11)**

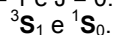
A configuração do estado excitado do He é  $1s^1 2s^1$ .

(a) Demonstre que esta configuração eletrônica leva aos estados  $^3S_1$  e  $^1S_0$ .

(R) Como os números quânticos de momento angular orbital são  $l_1 = 0$  e  $l_2 = 0$ , através das séries de Clebsch-Gordan, temos  $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$ , o que nos leva a  $L = 0$  para o momento angular orbital total e conseqüentemente teremos apenas termos do tipo **S**.

Com relação aos números quânticos de spin temos:  $s_1 = \frac{1}{2}$  e  $s_2 = \frac{1}{2}$ . Isso nos leva a dois momentos de spin total  $S = 1$  e  $S = 0$  e conseqüentemente a duas possíveis multiplicidades de spin  $(2S+1) = 3$  e  $(2S+1) = 1$ .

Com relação ao momento angular total J, temos:  $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ , o que nos fornece dois possíveis valores de J,  $J = 1$  e  $J = 0$ . Portanto os termos símbolo que obtemos são:



(b) Qual desses estados possui menor energia? Explique.

(R) Aplicando a primeira regra de Hund: "O estado com maior S é o mais estável, ou seja, o de menor energia".

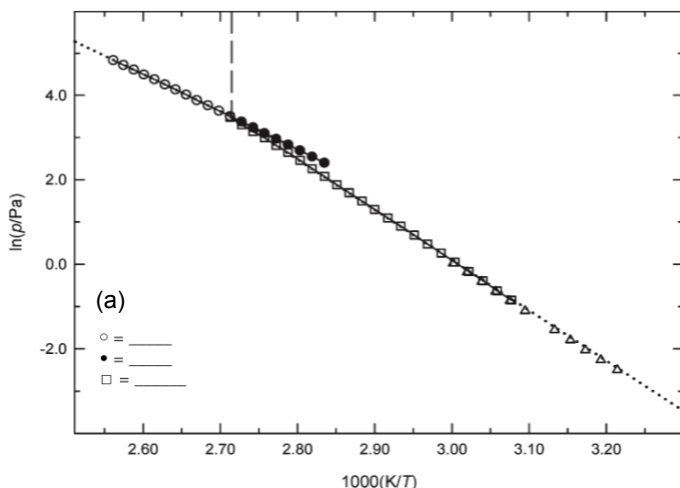
(c) Qual o termo-símbolo (termo espectroscópico) do estado fundamental?

(R) De acordo com a regra enunciada no item (b) o termo símbolo que representa este estado é:  $^1S_0$ .



### Prova de Físico-Química (Questão 12)

A figura abaixo é o diagrama de fases, construído de acordo com a equação de Clausius-Clapeyron, para o éster **p-(dimetilamino)benzoato de metila**, conforme publicado em *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56, 4862–4867. Responda:

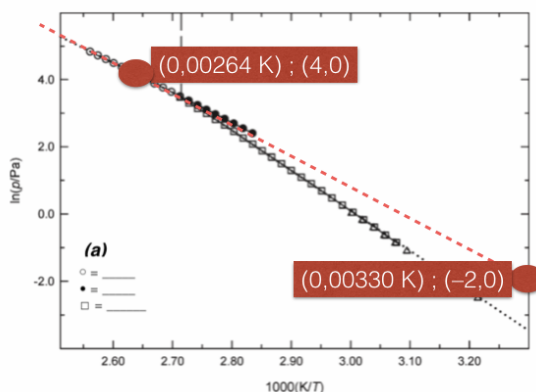


(a) Complete a legenda dos pontos inserida no interior da figura com (S) para sólido, (L) para líquido e (UL) para líquido super-resfriado.

(R) O líquido deve ser a fase termodinamicamente estável em T mais alta e o sólido em T mais baixa. O líquido super-resfriado deve ser um líquido termodinamicamente instável, que existe em equilíbrio metaestável em temperaturas onde a fase estável é o sólido. Portanto, a primeira curva (alta T) é a da dependência da pressão de vapor do líquido com a temperatura e a segunda, em T menor, é a do sólido. O líquido super-resfriado é a extensão da curva do L abaixo da temperatura de fusão.

(b) Qual é a pressão de vapor do éster sólido a 60 °C?

(R) Basta encontrar o correspondente ao recíproco da temperatura de 60 °C no eixo x e o valor da pressão de vapor no eixo y. O valor lido aproximado é, portanto, **p = 1 Pa**.



(c) Qual é a variação de entalpia na vaporização do líquido?

(R) Para este item devemos usar a equação de Clausius-Clapeyron, que foi fornecida no formulário. A equação nos diz que o coeficiente angular das retas fornece a correspondente variação de entalpia na transição (sublimação ou vaporização). O problema pede  $\Delta_{vap}H$ ; então deve-se usar a reta correspondente à pressão de vapor do líquido.

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{(y_2 - y_1)}{(x_2 - x_1)} = \frac{(-2,0) - (4,0)}{(0,00330 - 0,00264) K^{-1}}$$
$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = -9091K$$

$$\frac{-\Delta_{vap}H}{R} = -9091K$$
$$\Delta_{vap}H = (8,314JK^{-1}mol^{-1})(9091K)$$
$$\Delta_{vap}H = 75,6kJmol^{-1}$$



**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de  
Doutorado para o Semestre 2015-2  
Edital nº 001/PPGQMC/2015**

**EXAME DE SELEÇÃO PARA O MESTRADO**

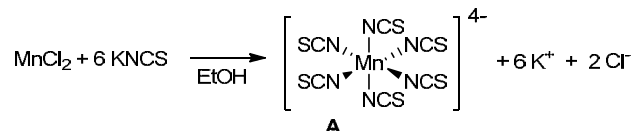
**GABARITO - Provas de Questões Discursivas**

**Prova de Química Inorgânica (Questão 9)**

Escreva as reações balanceadas, dê o nome e desenhe as estruturas dos produtos **A**, **B**, **C**, **D** e **E** formados nas reações descritas abaixo (forneça uma breve justificativa em cada alternativa):

(a) A reação de  $MnCl_2$  com excesso de  $KNCS$  em etanol fornece um ânion complexo octaédrico **A**.

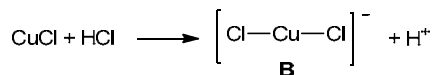
(R) **A**: Coordena-se pelo N pois é mais duro que o S.



Ânion hexa(tiocianato-N)manganato(II) ou hexaisotiocianatomanganato(II)

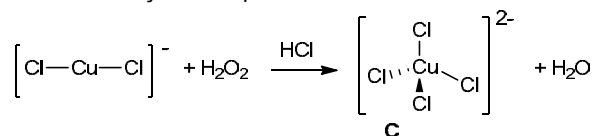
(b) Quando  $CuCl$  é dissolvido em um excesso de  $HCl$  concentrado, uma solução incolor contendo um ânion complexo linear **B** é formado. Quando  $H_2O_2$  é adicionado à esta solução ocorre uma mudança de coloração para verde e um novo complexo tetraédrico **C** é formado, além de água. Quando um grande excesso de água é adicionado, a solução se torna azul e um complexo octaédrico **D** é formado.

(R) **B**: Excesso de  $HCl$  faz com que dois ligantes cloro coordenem-se ao centro de cobre(I)



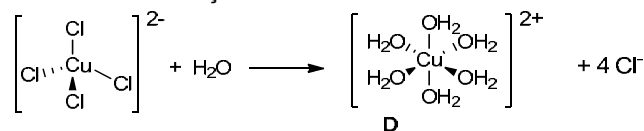
Ânion diclorocuprato(I)

**C**: Com a adição de peróxido à solução, há a oxidação do  $Cu(I)$  para  $Cu(II)$ . Como há a mudança do sistema  $d^{10}$  para  $d^9$ , há uma mudança no número de coordenação de 2 para 4.



Ânion tetraclorocuprato(II)

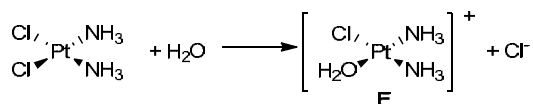
**D**: O excesso de água faz com que ocorra a troca de ligantes. Água de campo ligante mais forte que o cloro. As moléculas de água coordenadas nas posições axiais estão mais afastadas do centro de cobre(II) do que as moléculas de água nas posições equatoriais devido à distorção Jahn-Teller.



Íon hexaaquacobre(II)

(c) Quando  $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$  reage com uma quantidade equimolar de água, fornece o produto quadrado planar **E** e um ânion.

(R) **E**: Com a adição equimolar de água, há a troca de ligante (água de campo ligante mais forte que cloro). Metais  $d^8$  tendem a ter geometria quadrado planar.

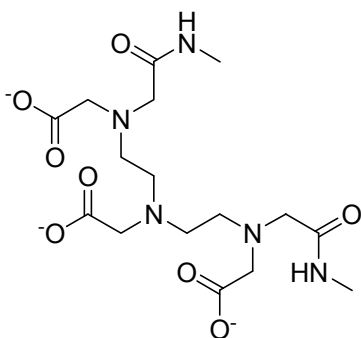


Íon *cis*-diaminaaquacloroplatina(II)



### Prova de Química Inorgânica (Questão 10)

A Gadodiamida é um complexo de  $Gd^{3+}$  amplamente usado desde os anos 1990 como reagente de contraste para imageamento por ressonância magnética (MRI) e vendido comercialmente pelo nome de *Omniscan*. Neste ano, seu uso foi questionado pela possibilidade de liberação do metal e foi detectada acumulação em tecidos neuronais de pacientes após o uso (McDonald, R. J. *et al*, *Radiology*, v.275, p.772, 2015). Este complexo é formado a partir de um ligante octadentado, mostrado abaixo. A respeito do *Omniscan*, responda:

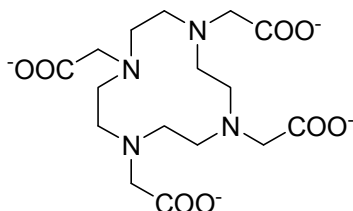


(a) Segundo a teoria de Pearson, o  $Gd^{3+}$  é considerado duro. Este ligante é adequado para um metal como este? Justifique sua resposta.

(R) Sim. Os carboxilatos e as aminas são ligantes duros. Além disto, o ligante apresenta efeito quelato, quando coordenado ao metal.

(b) Explique por que a substituição do *Omniscan* por um ligante macrocíclico poderia ser uma estratégia para evitar a liberação do metal.

(R) É possível, por exemplo, empregar um macrociclo como na figura abaixo. O “efeito macrociclo” fará com que a constante de formação aumente devido à pré-organização do anel.



(c) Em termos de distribuição eletrônica, o  $Gd^{3+}$  é  $[Xe]4f^7$ . O que esta informação diz sobre as propriedades magnéticas de seus complexos?

(R) Que ele deve ser paramagnético.



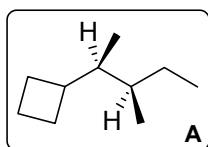
**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de  
Doutorado para o Semestre 2015-2  
Edital n° 001/PPGQMC/2015**

**EXAME DE SELEÇÃO PARA O MESTRADO**

**GABARITO - Provas de Questões Discursivas**

**Prova de Química Orgânica (Questão 11)**

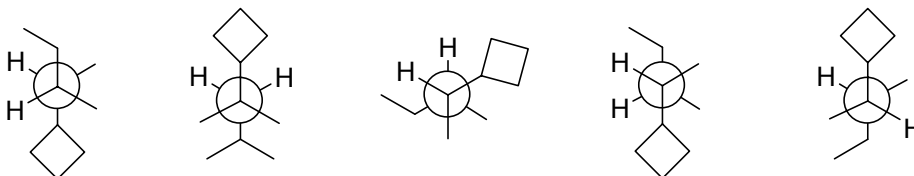
Responda de forma sucinta os itens *a-d* abaixo referentes ao alcano **A**:



(a) Apresente a nomenclatura oficial (IUPAC) para o alcano **A**, incluindo a designação da estereoquímica absoluta (*R* ou *S*) de cada centro estereogênico (C-2 e C-3) pela regra de Cahn-Ingold Prelog (*CIP*).

(R) (2*S*, 3*R*)-2-ciclobutil-3-metilpentano.

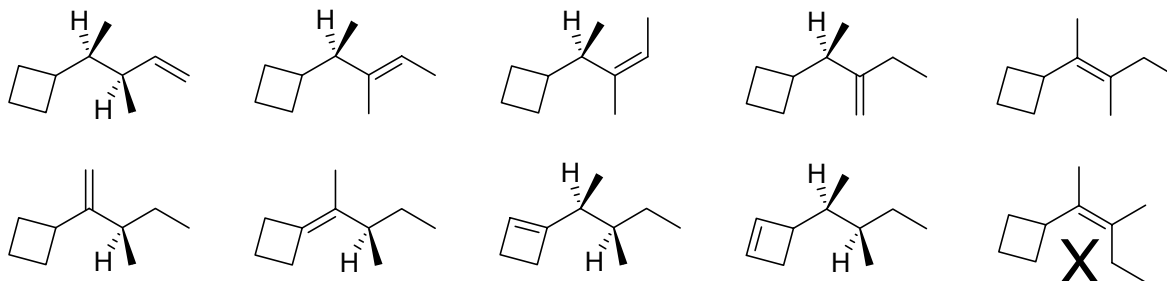
(b) Circule qual projeção de Newman abaixo é referente ao alcano **A**.



(R) Quarta projeção da esquerda para direita (a penúltima).

(c) Alcanos podem ser preparados a partir da hidrogenação catalítica de alcenos. Proponha as estruturas de dois alcenos diferentes que, se submetidos a condições de hidrogenação catalítica ( $H_2$ -Pd/C), resultariam no mesmo alcano **A**.

(R) Hidrogenação catalítica ( $H_2$ -Pd/C) de qualquer um dos 9 alcenos abaixo deveria levar ao alcano **A**, enquanto o décimo alceno, marcado com X, seria transformado em um dos diastereoisômeros de **A**, já que o mecanismo é controlado pela adição *sin* de  $H_2$  à dupla ligação C=C.



(d) Reações de combustão de alcanos fornecem  $CO_2$ ,  $H_2O$  e energia. Quantas moléculas de  $CO_2$  e de  $H_2O$  são formadas na combustão completa de uma molécula do alcano **A**?

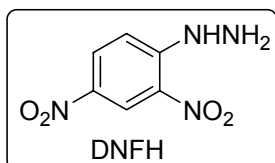
(R) A fórmula molecular de **A** é  $C_{10}H_{20}$ , portanto a combustão de **A** leva à formação de 10  $CO_2$  e 10  $H_2O$ .



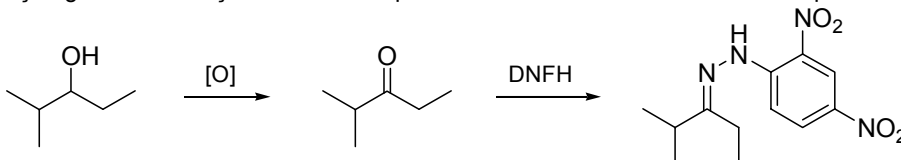


### Prova de Química Orgânica (Questão 12)

A reação de oxidação de um álcool secundário para a cetona correspondente é uma das transformações químicas mais difundidas no meio acadêmico e industrial. Um pesquisador, em busca de um novo agente oxidante mais verde que os convencionais, procedeu à oxidação de 6,1 g de 2-metil-3-pentanol à respectiva cetona dentro das condições planejadas. A purificação por destilação forneceu um líquido incolor que foi separado em três partes iguais. Uma das partes foi pesada (1,2 g) e subsequentemente tratada com 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNFH), fornecendo um sólido amarelado com P.F. idêntico ao reportado na literatura. Responda os itens (a), (b), (c), (d) e (e) abaixo:



(a) Forneça a equação geral de oxidação do 2-metil-3-pentanol e a estrutura da cetona correspondente.  
(R)



(b) Calcule o rendimento químico da reação.

$FM_{\text{álcool}} = C_6H_{14}O \Rightarrow MM_{\text{álcool}} = 102,2$ $n^{\circ} \text{ moles}_{\text{álcool}} = \frac{\text{massa}_{\text{álcool}}}{MM_{\text{álcool}}} = \frac{6,1 \text{ g}}{102,2} = 0,060 \text{ mol}$	$FM_{\text{cetona}} = C_6H_{12}O \Rightarrow MM_{\text{cetona}} = 100,2$ $n^{\circ} \text{ moles}_{\text{cetona}} = \frac{\text{massa}_{\text{cetona}}}{MM_{\text{álcool}}} = \frac{(3 \times 1,2) \text{ g}}{100,2} = 0,036 \text{ mol}$
$R\% = \frac{n^{\circ} \text{ moles}_{\text{cetona}}}{n^{\circ} \text{ moles}_{\text{álcool}}} \times 100 = \frac{0,36}{0,60} = 60\%$	

(c) Qual a finalidade de reagir o produto da reação com DNFH e qual a estrutura do produto obtido?

(R) Cetonas reagem com DNFH, enquanto álcoois não → teste para caracterização de grupo funcional.

A cetona reage com DNFH para gerar um derivado sólido cristalino de p.f. definido → teste para identificação da cetona. A estrutura da hidrazona formada está representada no item (a).

(d) Discuta brevemente (5-10 linhas) o significado do trecho “mais verde que os convencionais” e cite um exemplo de um agente oxidante convencional.

(R) Aqui o candidato deveria criar um texto discursivo contendo alguns dos seguintes conceitos: química verde, sustentabilidade, impacto ambiental, reações seguras e eficientes, economia atômica, geração de resíduos, etc.

Como oxidantes convencionais, tem-se derivados de crômio (CrO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, PCC), manganês (KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>), peróxidos, ácido nítrico, etc.

(e) Explique como a espectroscopia na região do infravermelho (IV) poderia ser utilizada para acompanhar a reação do item (a).

(R) A partir da análise por IV de alíquotas da reação retiradas em intervalos de tempo, notar-se-á o desaparecimento gradativo da banda de média intensidade respectiva ao grupo hidroxila do álcool de partida, encontrada por volta de 3300-3450 cm<sup>-1</sup>, e formação simultânea de uma banda de forte intensidade relacionada ao grupo carbonílico da cetona, por volta de 1700-1730 cm<sup>-1</sup>.



**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de  
Doutorado para o Semestre 2015-2  
Edital n° 001/PPGQMC/2015**

**EXAME DE SELEÇÃO PARA O DOUTORADO  
GABARITO - Provas de Proposições Múltiplas**

***Prova de Química Geral***

<b>Questão 01</b>	<b>Questão 02</b>	<b>Questão 03</b>	<b>Questão 04</b>
$04 + 08 =$ 12	$04 + 16 =$ 20	$08 + 16 =$ 24	$02 + 04 =$ 06

<b>Questão 05</b>	<b>Questão 06</b>	<b>Questão 07</b>	<b>Questão 08</b>
$02 + 32 =$ 34	$02 + 16 =$ 18	04	$01 + 04 =$ 05

<b>Questão 09</b>	<b>Questão 10</b>	<b>Questão 11</b>	<b>Questão 12</b>
$01 + 02 =$ 03	$08 + 32 =$ 40	$02 + 08 =$ 10	$01 + 04 =$ 05

<b>Questão 13</b>	<b>Questão 14</b>	<b>Questão 15</b>	<b>Questão 16</b>
$02 + 04 =$ 06	$02 + 16 =$ 18	$01 + 16 =$ 17	$02 + 08 =$ 10



**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de  
Doutorado para o Semestre 2015-2  
Edital nº 001/PPGQMC/2015**

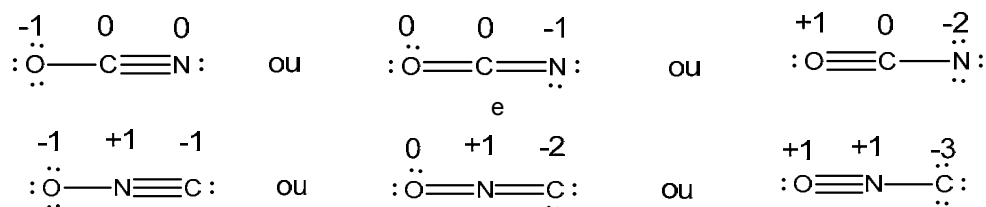
**EXAME DE SELEÇÃO PARA O DOUTORADO  
GABARITO - Provas de Questões Discursivas**

**Questão 17**

O íon cianato ( $\text{OCN}^-$ ) forma uma série de sais estáveis, mas muitos derivados do íon fulminato ( $\text{CNO}^-$ ) são explosivos.

(a) Desenhe uma estrutura de Lewis para cada ânion e calcule a carga formal dos átomos.

(R)



(b) Justifique o fato de o íon fulminato ser mais instável do que o íon cianeto.

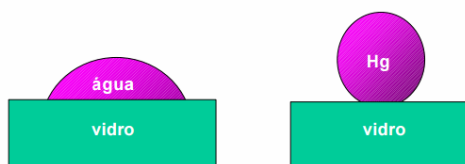
(R) Item anulado por erro de digitação do enunciado.

**Questão 18**

Dois substratos planos de vidro, do tipo comumente utilizado na fabricação de janelas, foram limpos e secos. Nas condições ambientes, depositaram-se cuidadosamente uma gota (0,05 mL) de mercúrio sobre um dos substratos e uma gota (0,05 mL) de água sobre o outro substrato. Considere os líquidos puros:

(a) Desenhe o formato da gota de líquido depositada sobre cada um dos substratos.

(R)



(b) Justifique a razão de eventuais diferenças nos formatos das gotas dos líquidos depositadas sobre cada um dos substratos de vidro.

(R) A tensão superficial é a força existente entre as moléculas da superfície o que faz com que uma gota de líquido quando colocada sobre uma superfície esparrame-se ou concentre-se. Isto irá depender dos valores de suas forças: coesivas ( $F_c$ , força de atração resultante das forças que as moléculas do líquido exercem entre si) e adesivas ( $F_a$ , resultante das forças que as moléculas da superfície, em contato, exercem sobre as do líquido). Uma gota de água colocada sobre um vidro limpo se estende sobre ele porque a atração da água pelo vidro ( $F_a$ ) é maior do que a atração das moléculas de água entre si ( $F_c$ ). Como a força da coesão do mercúrio é bem maior do que a força de adesão do vidro, uma gota de mercúrio colocada sobre um vidro adquire a forma arredondada como é mostrado na figura.

(c) Discuta a influência do volume da gota em seu formato quando depositadas no vidro.

(R) À medida que se aumenta o volume das gotas (e conseqüentemente sua massa) haverá um achatamento das mesmas, uma vez que a atração gravitacional aumenta.



### Questão 19

O ácido fórmico,  $\text{HCO}_2\text{H}$ , é considerado como moderadamente fraco, com  $K_a = 1,80 \times 10^{-4}$ . Considere uma solução aquosa de concentração  $0,00100 \text{ mol L}^{-1}$  desse ácido:

(a) Determine o pH da solução e a concentração de ácido não-dissociado no equilíbrio quando se utiliza a aproximação  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \{K_a(0,00100)\}^{1/2}$ .

(R) Dado o equilíbrio:



Início  
0,00100            0            0

Equilíbrio  
0,00100 - x        x            x

Sabendo-se que

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{(0,00100 - x)} = \frac{x^2}{(0,00100 - x)}$$

Considerando a aproximação  $0,00100 \gg x$

$$K_a = \frac{x^2}{0,00100}$$

e, portanto  $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot (0,00100)}$

Substituindo-se o valor de  $K_a$  chega-se a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 4,24 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Como  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

Chega-se ao valor de  $\text{pH} = 3,37$

Para estimar a concentração de ácido não-dissociado, pode-se estabelecer a seguinte relação:  
 $[\text{HA}]_f = [\text{HA}]_i - [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,00100 - 4,24 \times 10^{-4}$ . Portanto,  $[\text{HA}] = 5,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

(b) Determine o pH da solução e a concentração de ácido não-dissociado no equilíbrio quando se resolve a expressão quadrática  $x^2 + K_a x - (0,00100)K_a = 0$ , onde  $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

(R) Considerando que o valor de  $x$  não pode ser desprezado:

$$K_a = \frac{x^2}{(0,00100 - x)}$$

Rearranjando-se se chega à equação de segundo grau  $x^2 + K_a x - (0,00100)K_a = 0$

A resolução da equação acima permite determinar duas raízes: uma delas positiva ( $x = 3,44 \times 10^{-4}$ ) e outra com valor negativo e, portanto, sem significado físico.

Como  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ , chega-se a  $\text{pH} = 3,46$

Para estimar a concentração de ácido não-dissociado, pode-se estabelecer a seguinte relação:

$[\text{HA}]_f = [\text{HA}]_i - [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,00100 - 3,44 \times 10^{-4}$ . Portanto,  $[\text{HA}] = 6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

(c) Discuta por que os resultados são diferentes.

(R) A fração dissociada de moléculas de ácido fórmico não é desprezível em relação à concentração total do ácido e, portanto, a aproximação  $x \ll 0,00100 \text{ mol L}^{-1}$  não é válida. Isto é evidenciado comparando-se os valores de pH do item (a) ( $\text{pH} = 3,37$ ) e do item (b) ( $\text{pH} = 3,46$ ).



### Questão 20

O  $\text{ClF}_3(\text{g})$  é um dos compostos mais reativos que se conhece. Este pode ser preparado aquecendo-se  $\text{Cl}_2(\text{g})$  e  $\text{F}_2(\text{g})$  em um recipiente fechado.

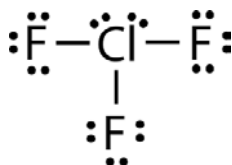
(a) Escreva a equação balanceada para a reação de formação do  $\text{ClF}_3$ .

(R)



(b) Sabendo-se que o  $\text{ClF}_3$  é polar, o que se pode inferir sobre a estrutura de Lewis e sobre a geometria molecular deste composto?

(R) Contando-se os  $3 \times 7$  elétrons provenientes dos átomos de flúor e os 7 elétrons do cloro (total de 28 elétrons) e considerando-se a teoria de repulsão dos elétrons de valência (VSEPR) e o fato que a molécula é polar, chega-se à seguinte estrutura de Lewis (aqui os 3 pares de elétrons não ligantes de cada átomo de flúor foram omitidos por clareza):



Como os elétrons não ligantes e os ligantes têm repulsões diferentes, a geometria do cloro é de bipirâmide trigonal distorcida e a molécula como um todo tem geometria em T. Assim, é claro o fato dela ser polar.

