

Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de Doutorado para o  
Semestre 2019/1 - Edital n° 004/PPGQ/2018

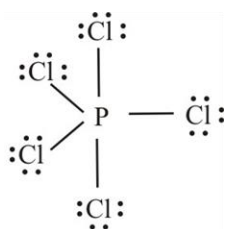
GABARITO OFICIAL

Questão 1. (0,25 pontos / item)

- (a) O ácido fluoracético possui maior força relativa.
- (b)  $\text{FCH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FCH}_2\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- (c)  $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c}$ . A aproximação é válida, já que a concentração analítica do ácido é muito superior à sua constante de dissociação. Portanto,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{(1,82 \times 10^{-4})(0,5431)} = 9,94 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Com isso,  $\text{pH} = 2,00$ .
- (d) O ânion fluoracetato, que é base conjugada do ácido fluoracético, é melhor estabilizado em relação ao ânion acetato, que é base conjugada do ácido acético. O ânion fluoracetato tem a densidade de carga negativa sobre o grupo carboxilato reduzida pelo efeito indutivo decorrente da presença de flúor na molécula.

Questão 2. (0,25 pontos / item)

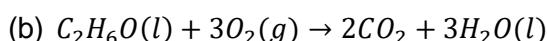
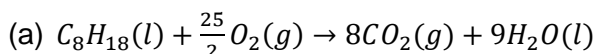
- (a) A pressão inicial de  $\text{PCl}_5$  no sistema é dada por  $p = \frac{nRT}{V} = \frac{(1,00)(0,082)(500)}{1,00} = 41,0 \text{ atm}$ . Esta pressão parcial será reduzida para produzir  $\text{PCl}_3$  e  $\text{Cl}_2$ , em quantidades equivalentes. Sabe-se que  $K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}}$ . Considerando que  $p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2}$ ,  $0,497 = \frac{p^2}{41,0 - p}$ . Resolvendo a equação quadrática, chega-se a  $p_{\text{Cl}_2} = 4,27 \text{ atm}$ .



- (b) Geometria: bipirâmide trigonal

- (c) Um aumento na pressão resultaria em um deslocamento do equilíbrio para o lado que ocuparia menor volume, ou seja, favoreceria a formação de  $\text{PCl}_5$  (deslocamento para a esquerda ou no sentido inverso).
- (d)  $K_p = \frac{1}{0,497} = 2,01$

Questão 3. (0,33 pontos/item)



Etanol:  $\Delta H_c = [(2(-393,51) + 3(-285,83))] - (-277,69) = -1366,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

(c) Para o etanol:

$$0,789 \text{ g cm}^{-3} = \frac{m}{1L}, m = 0,789 \text{ g} \times 10^6 \text{ m}^{-3} \times 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 789 \text{ g}$$

- i. 46 g de  $C_2H_6O$  ----- 88 g de  $CO_2$   
ii. 789 g de  $C_2H_6O$  ----- x g de  $CO_2$   
(d)  $x = 1,51 \text{ kg}$ .

Para o isooctano:

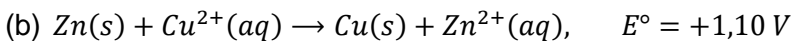
$$0,690 \text{ g cm}^{-3} = \frac{m}{1L}, m = 0,690 \text{ g} \times 10^6 \text{ m}^{-3} \times 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 690 \text{ g}$$

- i. 114 g de  $C_8H_{18}$  ----- 352 g de  $CO_2$   
ii. 690 g de  $C_8H_{18}$  ----- x g de  $CO_2$   
(e)  $x = 2,13 \text{ kg}$ .

A combustão completa do isooctano produz mais  $CO_2$  por litro que a combustão completa do etanol.

#### Questão 4. (0,33 pontos / item)

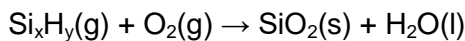
(a) O eletrodo de zinco se oxidará, visto que apresenta potencial padrão de redução negativo.



(c) **ANULADA**

(d) A ponte salina permite a transferência de íons entre os dois compartimentos, de maneira a manter a neutralidade de carga nos eletrólitos. Sem a ponte salina não é possível manter essa neutralidade e a pilha perde a função após um curto período de tempo.

#### Questão 5. (1,0 ponto)



Número de mol de  $SiO_2$ :

$$n_{SiO_2} = (11,64 \text{ g } SiO_2) \left( \frac{1 \text{ mol } SiO_2}{60,083 \text{ g } SiO_2} \right) = 0,1937 \text{ mol } SiO_2$$

Número de mol de  $H_2O$ :

$$n_{H_2O} = (6,980 \text{ g } H_2O) \left( \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18,015 \text{ g } H_2O} \right) = 0,3875 \text{ mol } H_2O$$

Número de mol de Si e H contidos em 6,22 g de amostra:

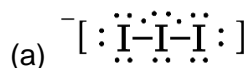
$$n_{Si} = (0,1937 \text{ mol } SiO_2) \left( \frac{1 \text{ mol } Si}{1 \text{ mol } SiO_2} \right) = 0,1937 \text{ mol } Si$$

$$n_H = (0,3875 \text{ mol } H_2O) \left( \frac{2 \text{ mol } H}{1 \text{ mol } H_2O} \right) = 0,775 \text{ mol } H$$

$$\frac{n_H}{n_{Si}} = \frac{0,775 \text{ mol}}{0,1937 \text{ mol}} = 4,0$$

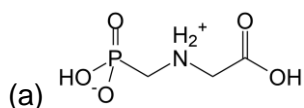
Desse modo, assume-se que a fórmula empírica do composto seja **SiH<sub>4</sub>**

**Questão 6. (0,25 pontos / item)**



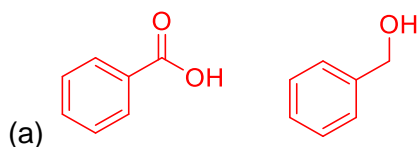
- (b) Linear, porque a repulsão dos pares centrais deve ser maximizada e o ângulo equatorial é de  $120^\circ$ .
- (c) Fraca. Segundo a teoria de ácidos e bases duros e macios, o triiodeto é bastante macio por ser muito polarizável enquanto que o  $\text{H}^+$  é notadamente duro, assim como o  $\text{OH}^-$ . Portanto, o  $\text{H}^+$  deve se ligar muito mais fortemente ao  $\text{OH}^-$  do que ao  $\text{I}_3^-$ .
- (d) A constante será  $0,07 / (0,03 \times 0,03) = 77,78$ .

**Questão 7. (item "a" 0,2 pontos; itens "b" e "c" 0,4 pontos / item)**



- (b) O complexo com o  $\text{Al}^{3+}$  será mais estável, porque o glifosato é uma base dura e este é o ácido mais duro entre os dois.
- (c) Segundo a TLV, o fósforo tem orbitais 3d vazios na valência que podem receber os elétrons adicionais. No caso do nitrogênio, o próximo orbital vazio é o 3s, que é muito mais energético e isso não acontece normalmente.

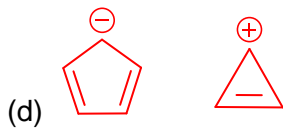
**Questão 8. (itens "a" e "b" 0,2 pontos / item; itens "c" e "d" 0,3 pontos / item)**



- (b) A molécula é aquiral, pois apresenta um plano de simetria. Consequentemente, não apresenta unidade estereogênica.
- (c) Isso ocorre porque o valor da constante de equilíbrio dessa reação não é muito alto. Assim, deve-se utilizar excesso de um dos reagentes visando maximizar o rendimento.
- (d) A mistura deve ser dissolvida em um solvente orgânico apropriado, como dicloro metano, e então lavada com uma solução de  $\text{NaHCO}_3$  a 5%. Dessa forma o ácido benzóico é convertido em benzoato de sódio, o qual exibe alta solubilidade em água. Por fim, a fase orgânica é evaporada visando obter o benzoato de benzila.

**Questão 9. (itens "a" e "c" 0,2 pontos / item; itens "b" e "d" 0,3 pontos / item)**

- (a)  $3 (-120) = -360 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (b) No benzeno, as ligações duplas são conjugadas, levando a uma maior estabilização quando comparadas ao composto hipotético com duplas localizadas.
- (c)  $-360 - (-208) = -152 \text{ kJ mol}^{-1}$



**Questão 10. (0,33 pontos / item)**

- (a) Nos dois primeiros experimentos a concentração do NO permanece inalterada. Quando dobra a concentração de  $H_2$ , a velocidade da reação aumenta por um fator de 2. Então, a reação é de primeira ordem em relação ao  $H_2$ . Comparando o primeiro e o terceiro experimento observa-se que a concentração de NO dobrou e a velocidade da reação aumentou por um fator de 4. A reação é de segunda ordem com respeito ao NO.

$$v = k [NO]^2 [H_2]$$

(b)  $k = \frac{v}{[NO]^2 [H_2]}$ . A partir do primeiro experimento,  $k = \frac{1,23 \times 10^{-3}}{(0,012)^2 (0,012)} = 7,1 \times 10^2 L^2 mol^{-2} s^{-1}$

- (c) Para reagir com 2 mol (60,0 g) de NO são necessários 2 mol de  $H_2$  (4 g). O NO é, portanto, o reagente limitante. A massa de  $N_2$  formada será 28,0 g.