



**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de Doutorado para o
Semestre 2019/2 - Edital nº 009/PPGQ/2019**

GABARITO

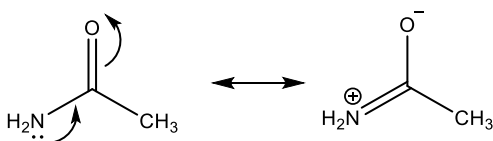
Questão 1.

- (a) Elementos do grupo 1 formam cátions com carga +1. Assim, o sal de cloreto deve ter um cátion X^+ para cada íon cloreto, e a fórmula mínima é $XC\ell$.
- (b) Se o elemento pertence ao grupo 2, a fórmula do óxido é XO . Portanto, para 1 mol de X é necessário 1 mol de O . Ainda, a massa ganha durante a queima é proveniente do oxigênio e 0,66 g de O correspondem à $0,66/16=0,04125$ mol. Portanto, chega-se à conclusão que 1 g de X contém 0,04125 mol. Logo, a massa atômica de X é $1/0,04125 = 24,24$ u
- (c) O elemento do grupo 2 que apresenta massa próxima daquela calculada acima é o magnésio.

Pontuação por item: (a) – 0,3; (b) – 0,5; (c) – 0,2;

Questão 2.

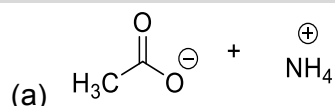
- (a) O fato da geometria associada ao átomo de nitrogênio ser trigonal plana é devido à ligação entre carbono e nitrogênio ter caráter de dupla ligação. Assim, o átomo de N pode ser descrito como do tipo AX_3E_0 no modelo VSEPR.
- (b) O arranjo dos pares de elétrons em torno do nitrogênio é tetraédrico (número estérico = 4). Esse arranjo espacial remete à hibridização sp^3 para o N .
- (c) Isso ocorre porque nas amidas o par de elétrons não ligante do N está conjugado com a carbonila, diminuindo a capacidade de ligação deste par de elétrons com um próton.
- (d) Conforme ilustrado abaixo, a ressonância entre o par de elétrons do nitrogênio e a carbonila gera uma estrutura em que há uma ligação dupla $C=N$. Portanto, essa ligação não apresenta livre rotação.



Pontuação por item: (a) – 0,3; (b) – 0,2; (c) – 0,3; (d) – 0,2



Questão 3.



- (b) ácido acético – ácido, amônia – base, acetato – base conjugada, íon amônio – ácido conjugado.
- (c) O equilíbrio químico está deslocado no sentido direto (formação de acetato e íon amônio) uma vez que o ácido formado (NH_4^+) neste sentido é mais fraco do que o ácido acético.
- (d) Ainda direto, visto que a espécie ácida formada como produto seria H_2O , portanto menos ácida que o $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Pontuação por item: (a) – 0,3; (b) – 0,2; (c) – 0,3; (d) – 0,2

Questão 4.

a) Oxigênio: Paramagnético com 2 elétrons desemparelhados. Radical superóxido: paramagnético com 1 elétron desemparelhado e ânion peróxido: diamagnético.

b)

$$\text{OL} = \frac{1}{2} [(\text{número de elétrons OM ligante}) - (\text{número de elétrons OM antiligante})]$$

$$\text{O}_2 \text{ OL} = \frac{1}{2} [(6)-(2)] = 2$$

$$\text{O}_2^- \text{ OL} = \frac{1}{2} [(6)-(3)] = 1,5$$

$$\text{O}_2^{2-} \text{ OL} = \frac{1}{2} [(6)-(4)] = 1$$

O cálculo da OL considerou apenas os elétrons de valência do nível 2p.

Ordem crescente de força de ligação: peróxido < superóxido < oxigênio

c)

A ordem de ligação 2 para a molécula de oxigênio sugere uma ligação dupla entre os átomos de oxigênio. Quanto maior a ordem da ligação maior o caráter de dupla da ligação e menor o comprimento da ligação O-O. Quanto menor a ordem da ligação menor o caráter de dupla da ligação e maior o comprimento da ligação O-O.

Ordem crescente de comprimento de ligação: oxigênio < superóxido < peróxido

Pontuação por item: (a) – 0,3; (b) – 0,4; (c) – 0,3



Questão 5.

- (a) Comparativamente, o flúor apresenta seus elétrons distribuídos em um pequeno volume devido ao seu pequeno raio. Logo, o processo de formação do ânion fluoreto resulta em uma menor liberação de energia, pois o elétron adicional seria menos estabilizado (maior repulsão elétron-elétron), do que no processo de formação do cloreto.
- (b) A medida em que se aumenta o número atômico no grupo os elétrons ocupam camadas mais externas e estão mais afastados do núcleo. Com isso, o elétron adicional é menos estabilizado, o que resulta em valores de E_{ae} menos negativos.
- (c) Porque o brometo apresenta o subnível 3d totalmente preenchido e este tem um efeito de blindagem menos efetiva e, portanto, faz com que a nuvem eletrônica seja mais atraída pelo núcleo. Como resultado, a diferença no raio iônico entre cloreto e brometo não é tão grande quanto a observada entre fluoreto e cloreto que não apresentam orbitais d preenchidos.
- (d) $\text{NaI} < \text{NaBr} < \text{NaCl} < \text{NaF}$. Como o cátion nesse caso é sempre o mesmo, a diminuição do raio do ânion implica em uma menor distância cátion-ânion que, segundo a lei de Coulomb, resulta em uma maior força de interação eletrostática.
- (e) Isso ocorre porque a reação de redução dessas espécies, que pode ser descrita pela equação: $\text{X}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{X}^-(\text{g})$ envolve duas etapas: i) a clivagem da ligação X-X e ii) o ganho de elétron pela espécie neutra. A clivagem da ligação F_2 demanda 87 kJ a menos do que a clivagem da ligação Cl_2 enquanto o ganho de elétron pelo $\text{F}(\text{g})$ libera 21 kJ a menos do que o ganho de elétron por $\text{Cl}(\text{g})$. Deste modo, o balanço global para o processo de redução é mais exotérmico para o F_2 do que para o Cl_2 , o que justifica o maior poder oxidante da primeira espécie em relação a segunda.

Pontuação por item: (a) – 0,2; (b) – 0,2; (c) – 0,2; (d) – 0,2; (e) – 0,2



Questão 6.

- (a) Com base no princípio de Le Chatelier, um aumento na temperatura favorece a formação do produto se a reação é endotérmica. O efeito oposto é previsto para uma reação exotérmica. Portanto, um aumento na temperatura favorecerá os reagentes, uma vez que a reação em questão é exotérmica.
- (b) De acordo com o princípio de Le Chatelier, um aumento da pressão faria o equilíbrio gasoso se deslocar no sentido do lado da equação com menor quantidade de matéria de gás. Nesse caso, existem 2 mols de gás no lado do reagente e apenas 1 mol no lado do produto. Como consequência, a pressão deverá ser aumentada para maximizar o rendimento de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$.
- (c)



	C_2H_4	H_2O	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Pressão inicial	60	40	0
Mudança na pressão	-x	-x	x
Pressão de equilíbrio	$60 - x$	$40 - x$	x

$$K = \frac{x}{(60-x)(40-x)} \rightarrow x = 6,804 \text{ (valor válido)}$$

	C_2H_4	H_2O	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Pressão de equilíbrio	53,19 bar	33,19 bar	6,804 bar

Pontuação por item: (a) – 0,3; (b) – 0,3; (c) – 0,4

Questão 7.

- (a) A lei de velocidade da reação é: $v = k[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$. A ordem global é 3.
- (b) Se $[\text{O}_2]$ for duplicada, a velocidade da reação irá duplicar. Se $[\text{SO}_2]$ for reduzida à metade, a velocidade da reação será $\frac{1}{4}$ da velocidade anterior.

(c)

$$\begin{aligned} v &= k[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2] \\ \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} &= k (\text{mol L}^{-1})^2 (\text{mol L}^{-1}) \\ k &= \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

(d)

$$\begin{aligned} v &= k [\text{SO}_2]^2[\text{O}_2] \\ (2,5 \times 10^{-3}) &= k (0,25)^2(0,3) \\ k &= 0,13 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

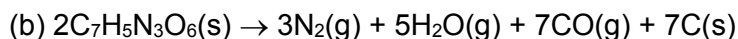
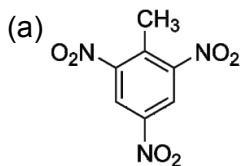
(e)

$$\begin{aligned} v &= k [\text{SO}_2]^2[\text{O}_2] \\ v &= 0,13 (0,75)^2(0,6) \\ v &= 4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Pontuação por item: (a) – 0,2; (b) – 0,2; (c) – 0,2; (d) – 0,2; (e) – 0,2



Questão 8.



(c) Número de mol de TNT: $n = \frac{m}{M} = \frac{1,00}{227,13} = 4,40 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Cada 2 mol de TNT produzem 15 mol de produtos gasosos. Portanto, $n_{\text{gas}} = 3,30 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Então,

$$pV = nRT \text{ e } p = \frac{nRT}{V} = \frac{(3,30 \times 10^{-2})(0,08205)(373,15)}{5,00} = \mathbf{0,202 \text{ atm}}$$

(d) Como 2 mol de TNT produzem 7 mol de carbono, $4,40 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de TNT produzirão $1,54 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de carbono. Isto equivale a $(12,01)(1,54 \times 10^{-2}) = \mathbf{0,185 \text{ g}}$.

Pontuação por item: (a) – 0,2; (b) – 0,2; (c) – 0,3; (d) – 0,3;

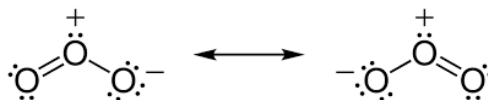
Questão 9.

(a)

NH_3	$CHCl_3$	PCl_5
Piramidal trigonal	Tetraédrica	Bipirâmidal trigonal

(b) CO_2 é uma molécula linear, ao passo que o íon NO_2^- possui geometria angular. Isto ocorre pela existência de um par de elétrons não-ligantes associados ao átomo de nitrogênio no íon NO_2^- , o que faz com que ocorra a repulsão deste par com os pares ligantes que participam das ligações com átomos de oxigênio. Com isso, forma-se um ângulo inferior a 180° entre o átomo de N e os átomos de O.

(c) O ozônio possui geometria angular. As representações correspondentes às estruturas de ressonância mais estáveis são:



(d) O CCl_4 assume geometria tetraédrica com momento de dipolo nulo, em função da distribuição simétrica dos átomos de cloro em torno do átomo de carbono. O ácido fórmico, por sua vez, assume geometria trigonal plana com momento de dipolo diferente de zero, com maior densidade eletrônica associada ao átomo de oxigênio. Trata-se, portanto, de molécula polar, que interagirá favoravelmente com a água, também polar. Soma-se a este fato a interação efetiva por ligações de hidrogênio que a molécula de ácido fórmico forma com a água, além da dissociação parcial, gerando íons formiato que são eficientemente estabilizados no processo de solvatação.

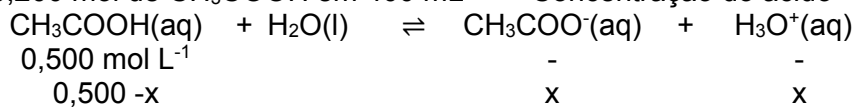
Pontuação por item: (a) – 0,25; (b) – 0,25; (c) – 0,25; (d) – 0,25



Questão 10.

(a)

0,200 mol de CH₃COOH em 400 mL => Concentração do ácido = 0,500 mol L⁻¹



$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ 1,75 \times 10^{-5} &= \frac{[x][x]}{[0,50-x]} \\ x &= [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,96 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \\ \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ \text{pH} &= 2,53 \end{aligned}$$

(b)

Desconsiderando a variação do volume:

nº mol de CH₃COOH = 0,200 mol em 400 mL = 0,500 mol L⁻¹

nº mol de CH₃COONa = 0,120 mol em 400 mL = 0,300 mol L⁻¹

K_a = 1,75 x 10⁻⁵ a 25 °C => pK_a = 4,75

pH = pK_a + log ([base]/[ácido]) => pH = 4,75 + log ([0,300]/[0,500]) → **pH = 4,53**

Ou

De forma simplificada, usando relação direta em quantidade de matéria:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]} \Rightarrow \text{pH} = 4,75 + \log [0,120][0,200]$$

pH = 4,53

Pontuação por item: (a) – 0,5; (b) – 0,5