

20º PROCESSO DE SELEÇÃO DE CANDIDATOS AO CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA - PPGQUIM - 2023/2

CHAVES DE RESPOSTA - TERCEIRA ETAPA
AVALIAÇÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

1- Considere as afirmativas abaixo:

- I. Para qualquer processo cíclico em um sistema fechado tem-se $q = -w$.

VERDADEIRO. Da primeira lei da Termodinâmica, temos que $\Delta U = q + w$. E desde que U é uma função de estado, $\Delta U = 0$ em um processo cíclico. Portanto, $\Delta U = q + w = 0$, o que leva a $q = -w$.

- II. A variação de energia interna quando 2 mol de $O_2(g)$ são expandidos isotermicamente de 5 L para 15 L, a 30 °C, é a mesma se esse processo é realizado reversivelmente ou irreversivelmente.

VERDADEIRA. Desde que a energia interna é uma função de estado, sua variação em um sistema depende apenas dos estados inicial e final, independentemente do tipo de processo (reversível ou irreversível) que liga os dois estados.

- III. Dobrar os coeficientes estequiométricos em uma equação química não dobra o ΔH° da reação, pois ΔH° é uma propriedade termodinâmica intensiva.

FALSO. ΔH° de uma reação refere-se à variação de entalpia quando quantidades estequiométricas de reagentes em seus estados padrões transformam-se em quantidades estequiométricas de produtos em seus estados padrões, onde as quantidades estequiométricas são dadas pelos coeficientes estequiométricos da equação química. Assim, ΔH° deve ser uma propriedade termodinâmica extensiva, pois depende das quantidades de reagente e produto envolvidas, e deve dobrar quando os coeficientes estequiométricos dobram.

- IV. Para 3,00 mol de um gás ideal expandindo-se isotermicamente a 200 K, de 300 cm³ para 1200 cm³, em um processo reversível, tem-se $q = +10,2$ kJ

FALSO. Para um gás ideal, a energia interna (U) é uma função apenas de T . Portanto, para um processo isotérmico, $\Delta U = 0$. Além disso, como o processo é reversível, $dw = -PdV$. Sendo $P = nRT/V$ para um gás ideal, tem-se $dw = -(nRT/V)dV$. Integrando entre os estados 1 e 2: $w = -nRT \ln(V_2/V_1)$. Logo, $w = -(3,00 \text{ mol})(8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(200 \text{ K}) \ln(1200 \text{ cm}^3/300 \text{ cm}^3) = -6,92 \text{ kJ}$. A partir de $\Delta U = q + w$, tem-se $q = -w$, ou seja, $q = +6,92 \text{ kJ}$.

- V. A entalpia de 4 mol de $CH_3OH(l)$ a 200 K e 3 bar é o dobro da entalpia de 2 mol de $CH_3OH(l)$ a 400 K e 3 bar.

FALSO. A entalpia (H) de um sistema é uma propriedade termodinâmica extensiva que para uma substância pura i pode ser expressa por $H = n_i \cdot H_{i,m}$, em que n_i é o número de mols da substância i no sistema e $H_{i,m}$ é a entalpia molar da referida substância. Esta última, por sua vez, é uma função de T e P. Assim, $H_{i,m}(200 \text{ K}, 3 \text{ bar}) \neq H_{i,m}(400 \text{ K}, 3 \text{ bar})$, o que leva à conclusão de que a entalpia de 4 mol de $\text{CH}_3\text{OH}(l)$ a 200 K e 3 bar não é o dobro da entalpia de 2 mol de $\text{CH}_3\text{OH}(l)$ a 400 K e 3 bar, ainda que se tenha um sistema com o dobro do tamanho.

- VI. De acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica, em um processo irreversível ocorrendo em um sistema fechado, a entropia do universo aumenta. Mas nesse processo, a entropia do sistema pode diminuir.

VERDADEIRA. De fato, a entropia do universo sempre aumenta se um processo irreversível ocorre em um sistema fechado. Entretanto, isso não significa que a entropia do sistema onde o processo acontece deve aumentar. A entropia do sistema pode diminuir ($\Delta S_{\text{sist}} < 0$), desde que a entropia das vizinhanças aumente ($\Delta S_{\text{viz}} > 0$) em uma quantidade tal que $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{viz}} > 0$.

Na sequência em que aparecem, considerando V para verdadeiro e F para falso, as afirmativas acima podem ser classificadas como (15 pontos):

- a) V, V, V, F, F, F
- b) V, F, V, F, V, V
- c) F, V, F, V, V, F
- d) F, V, F, F, V, F
- e) F, F, V, F, F, V
- f) V, V, F, V, F, F
- g) V, V, F, F, F, V
- h) V, F, V, V, F, F

2- Se a reação $A + B \rightarrow C + D$ é de primeira ordem em relação a A e de segunda ordem em relação a B, por qual fator é multiplicada a velocidade inicial dessa reação se, simultaneamente, a concentração inicial de A é triplicada e a concentração inicial de B é duplicada? (10 pontos)

- a) 2
- b) 4
- c) 6

- d) 8
- e) 10
- f) 12
- g) 14
- h) 16

Pelas informações fornecidas, tem-se que a lei de velocidade da reação é dada por $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$. Se para uma condição inicial 1 tem-se $v_{0,1} = k \cdot [A]_{0,1} \cdot [B]_{0,1}^2$, para uma nova condição inicial 2 em que a concentração de A é triplicada e a concentração de B é duplicada tem-se $v_{0,2} = k (3[A]_{0,1}) (2[B]_{0,1})^2 = 12 \cdot k \cdot [A]_{0,1} \cdot [B]_{0,1}^2$. Logo $v_{0,2} = 12 v_{0,1}$, de modo que a velocidade da reação é multiplicada por um fator de 12 vezes.

3- O hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$, é uma base pouco solúvel em água. Se o pH de uma solução saturada desta base é igual a 10,23, calcule a constante do produto de solubilidade da base (K_{ps}). (10 pontos)

- a) $5,61 \times 10^{-12}$
- b) $2,45 \times 10^{-12}$
- c) $7,10 \times 10^{-12}$
- d) $4,91 \times 10^{-12}$

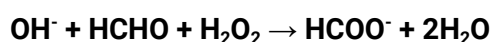


$$[OH^-] = 2[Mg^{2+}] \rightarrow [Mg^{2+}] = \frac{[OH^-]}{2}$$

$$\text{Em pH} = 10,23 \rightarrow [H_3O^+] = 5,89 \times 10^{-11} \text{ e } [OH^-] = 1,70 \times 10^{-4}$$

$$K_{ps} = \frac{[OH^-]}{2} [OH^-]^2 = \frac{[OH^-]^3}{2} = \frac{(1,70 \times 10^{-4})^3}{2} = 2,45 \times 10^{-12}$$

4- O teor de formaldeído da preparação de um pesticida foi determinado pela pesagem de 0,3000 g de uma amostra líquida em um frasco contendo 50,00 mL de NaOH 0,1000 mol/L e 50,0 mL de H_2O_2 a 3%. Por aquecimento, ocorreu a seguinte reação:



Após esfriar, o excesso de base foi titulado com 20,00 mL de H_2SO_4 0,05000 mol/L. Calcular a porcentagem de HCHO (30,026 g/mol) na amostra. (15 pontos)

- a) 60,06 %
- b) 83,33 %
- c) 40,03 %
- d) 30,03 %

$$n_{tNaOH} = n_{reagiu} + n_{excesso}$$

$$n_{tNaOH} = n_{HCHO} + 2n_{H_2SO_4}$$

$$n_{tNaOH} = C_{NaOH} \times V_{NaOH} = 0,1000 \frac{mol}{L} \times 0,05000 L = 5,000 \times 10^{-3} mol$$

$$n_{excesso} = 2 \times C_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4} = 2 \times 0,05000 \frac{mol}{L} \times 0,02000 L = 2,000 \times 10^{-3} mol$$

$$n_{HCHO} = n_{tNaOH} - n_{excesso} = 5,000 \times 10^{-3} mol - 2,000 \times 10^{-3} mol = 3,000 \times 10^{-3} mol$$

$$m_{HCHO} = n_{HCHO} \times MM_{HCHO} = 3,000 \times 10^{-3} mol \times 30,026 \frac{g}{mol} = 0,09008 g$$

$$\% \left(\frac{m}{m} \right) = \frac{m_{analito}}{m_{amostra}} \times 100 = \frac{0,09008 g}{0,3000 g} \times 100 = 30,03 \%$$

5- O cromo é um elemento da primeira série de transição e tem papel fundamental na indústria química.

a) Faça as distribuições eletrônicas do Cr e do Cr³⁺. (5,00 pontos)



b) Usando a teoria do campo cristalino (TCC), explique se o complexo hexaaquacromo(III) é paramagnético ou diamagnético? (5,00 pontos)

Como o complexo apresenta geometria octaédrica (NC = 6), os orbitais *d* se desdobram em dois conjuntos chamados de t_{2g} e e_g. Considerando que no complexo [Cr(H₂O)₆]³⁺ o íon metálico apresenta 3 elétrons, estes irão ser acomodados nos orbitais de mais baixa energia (t_{2g}), de modo que terá 3 elétrons desemparelhados, ou seja, o complexo será paramagnético.

6- Considere que um complexo de cobre(II) de fórmula [CuL₆]²⁺, onde L é um ligante neutro monodentado, apresenta os comprimentos de ligação Cu-L da posição axial de 2,81 Å e os comprimentos de ligação Cu-L da posição equatorial de 2,63 Å. Com base nestas informações responda:

a) Qual a distribuição eletrônica do Cobre(II). (5,00 pontos)



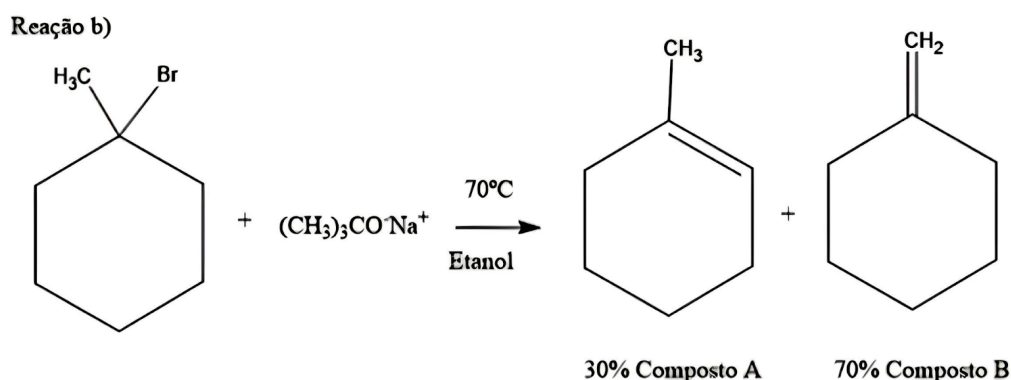
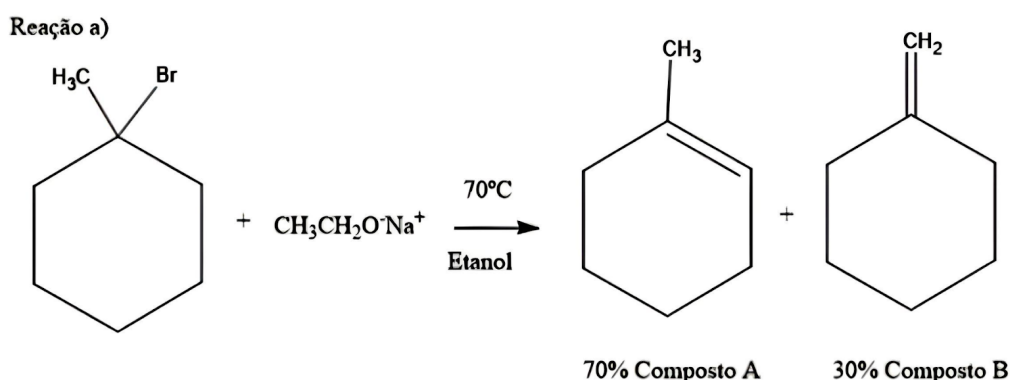
b) Qual o número de coordenação (NC) e geometria molecular do complexo. (5,00 pontos)

Número de coordenação NC = 6 e geometria octaédrica.

- c) Por que os comprimentos das ligações das posições axiais e equatoriais são diferentes. (5,00 pontos)

Devido ao efeito Jahn-Teller característico de complexos d^9 independente do ligante

7- Explique a formação preferencial dos produtos eliminação das equações químicas, nas mesmas condições, a seguir. (15 pontos)

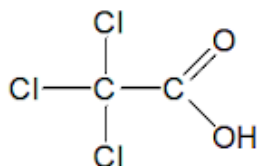


A base presente em cada equação química influenciará na formação dos produtos da reação de eliminação.

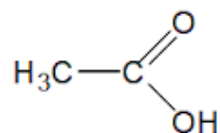
Reação a) :Base forte e pequena, como o etóxido de sódio ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^-\text{Na}^+$), segue a Regra de Zaitsev e leva como produto de eliminação, a formação do alqueno mais substituído, ou seja, mais estável. Por isso, o composto A apresenta maior rendimento.

Reação b): Base forte e volumosa, como o terc-butóxido de sódio ($(\text{CH}_3)_3\text{C-O}^-\text{Na}^+$). segue a regra de Hoffman e leva como produto de eliminação, a formação do alqueno menos substituído, ou seja, menos estável. Por isso, o composto B apresenta maior rendimento.

8- Explique: O ácido tricloroacético é um ácido mais forte que o ácido acético. (10 pontos)



ácido tricloroacético



ácido acético

O ácido tricloroacético é um ácido mais forte do que o ácido acético, devido ao efeito indutivo retirador de elétrons dos três átomos de cloro. Os três átomos de cloro ajudam a estabilizar a carga negativa da base conjugada do ácido tricloroacético e, com isso, a base conjugada estável o ácido será mais forte. Nos dois ácidos, a carga da base conjugada está sendo estabilizada pelo efeito de ressonância no grupo carboxila, porém no ácido tricloroacético tem o adicional, que é o efeito indutivo retirador de elétrons dos átomos de cloro. O efeito indutivo retirador de elétrons aumenta a acidez.
