



Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química – IQ
Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ
Prova de Conhecimentos Gerais (Química Inorgânica)

Q1 - O raio atômico dos elementos diminui da esquerda para direita em um mesmo período da Tabela Periódica. Por exemplo, o raio atômico do Na ($Z = 11$) é 180 pm, enquanto o do Cl ($Z = 17$) é 100 pm. Utilizando os elementos Na e Cl como exemplo, explique a redução dos raios atômicos através dos conceitos de penetração e blindagem.

RESPOSTAS

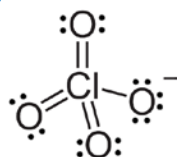
À medida que se avança em um mesmo período da Tabela Periódica (por exemplo, o 3º período), o número atômico (Z) aumenta e os elétrons são adicionados no mesmo nível de energia. Como a atração entre os prótons nos núcleos dos elementos e os elétrons internos é mais efetiva, estes irão blindar os elétrons de valência. Por exemplo, os 10 elétrons internos do Na (orbitais $1s^2$, $2s^2$ e $2p^6$) conseguem blindar efetivamente os 11 prótons do núcleo, de forma que o elétron de valência (orbital $3s^1$) é pouco atraído, resultando assim num aumento do volume do orbital e, conseqüentemente, do raio atômico. Já no Cl, os 10 elétrons internos não conseguem blindar eficientemente os 17 prótons do núcleo e os 7 elétrons de valência ($3s^2$ e $3p^5$) conseguirão sentir mais efetivamente a carga nuclear, resultando num raio atômico menor.

Q2 - Com relação à molécula ClO_4^- , responda aos itens abaixo. Dados: $[\text{Cl}] = [\text{Ne}]3s^23p^5$ e $[\text{O}] = [\text{He}]2s^22p^4$.

- (a) (0,25) Qual a estrutura de Lewis da molécula? (**Obs: desenhe a estrutura**)
- (b) (0,25) Qual a hibridização do átomo central da molécula?
- (c) (0,25) Qual a geometria molecular da molécula?
- (d) (0,50) O átomo central da molécula é hipervalente, sim ou não? **Justifique sua resposta.**

RESPOSTAS

(a)



- (b) sp^3
- (c) Tetraédrica.
- (d) Sim. O átomo de Cl, por ser do 3º período, pode utilizar orbitais **d** disponíveis para fazer mais do que 4 ligações. Na molécula ClO_4^- , o Cl utiliza os orbitais **3s** e **3p** para fazer as 4 ligações σ (hibridização sp^3) e os orbitais **3d** para fazer 3 ligações π adicionais, perfazendo um total de 7 ligações.



Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química – IQ
Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ
Prova de Conhecimentos Gerais (Química Orgânica)

Q3 - Considere os seguintes ácidos e bases, com suas respectivas constantes de acidez e basicidade e responda o que se segue: (valor = 0,25 pontos cada item)

Ácido	Ka	pKa
Ácido hipocloroso (HClO)	$3,0 \times 10^{-8}$	7,53
Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	$7,6 \times 10^{-3}$	2,12

Base	Kb	pKb
Anilina (C ₆ H ₅ NH ₂)	$4,3 \times 10^{-10}$	9,37
Amônia (NH ₃)	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75

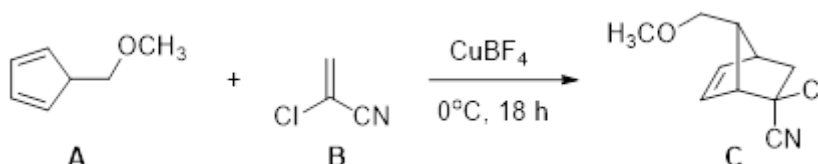
- Qual dos 2 ácidos está mais dissociado? Justifique.
- Qual base é a mais forte? Justifique.
- Qual a fórmula do ácido conjugado da amônia?
- Qual a fórmula da base conjugada do HClO?
- Represente a equação química de dissociação em água do HClO.

Resposta Padrão:

- Ácido fosfórico porque tem um maior valor de Ka.
- Amônia porque tem um maior valor de Kb.
- NH₄⁺
- ClO⁻
- $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}^-$



Q4 - A equação química balanceada abaixo diz respeito a uma reação que foi realizada com 22,0 g do reagente A, 87,5 g do reagente B e 5 gramas do catalisador CuBF_4 . Como resultado, foram obtidos 31,6 g do produto C.



Com base nessas informações, calcule o rendimento obtido nesta reação para a formação de C?

Dados:

Massa molar do hidrogênio: 1,0 g/mol

Massa molar do carbono: 12,0 g/mol

Massa molar do nitrogênio: 14,0 g/mol

Massa molar do oxigênio: 16,0 g/mol

Massa molar do cloro: 35,5 g/mol

Resposta Padrão:

1. Determinação das fórmulas moleculares

Fórmula molecular de **A**: $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}$

Fórmula molecular de **B**: $\text{C}_3\text{H}_3\text{ClN}$

Fórmula molecular de **C**: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClNO}$

2. Cálculo das massas molares

Massa Molar de **A**: $(7 \times 12,0) + (9 \times 1,0) + (1 \times 16,0) = 110,0 \text{ g/mol}$

Massa Molar de **B**: $(3 \times 12,0) + (3 \times 1,0) + (1 \times 35,5) + (1 \times 14,0) = 87,5 \text{ g/mol}$

Massa Molar de **C**: $(10 \times 12,0) + (12 \times 1,0) + (1 \times 35,5) + (1 \times 14,0) + (1 \times 16,0) = 197,5 \text{ g/mol}$

Também é possível chegar ao valor da massa molar de **C** pela soma das massas molares de **A** e **B**, por se tratar de uma reação de adição.

Massa Molar de **C** = Massa Molar de **A** + Massa Molar de **B** = $110,0 \text{ g/mol} + 87,5 \text{ g/mol} = 197,5 \text{ g/mol}$



Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Química – IQ

Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ

Prova de Conhecimentos Gerais (Química Orgânica)

3. Cálculo da quantidade de matéria de A, B e C

Quantidade de matéria de **A**: $22,0 \text{ g de A} \times 1 \text{ mol de A} / 110,0 \text{ g de A} = 0,2 \text{ mol de A}$

Quantidade de matéria de **B**: $87,5 \text{ g de B} \times 1 \text{ mol de B} / 87,5 \text{ g de B} = 1,0 \text{ mol de B}$

Quantidade de matéria de **C**: $31,6 \text{ g de C} \times 1 \text{ mol de C} / 197,5 \text{ g de C} = 0,16 \text{ mol de C}$

4. Relação estequiométrica e cálculo do rendimento da reação para a formação de C

A reação balanceada tem a seguinte relação estequiométrica:

1 mol de **A** + 1 mol de **B** leva à formação de 1 mol de **C**

A quantidade de matéria de **B** (1,0 mol) equivale a 5 vezes a quantidade de matéria de **A** (0,2 mol).

Por esta razão, **A** é o reagente limitante do rendimento da reação e a máxima quantidade de matéria de **C** que poderia ser produzida nesta transformação é 0,2 mol de **C**.

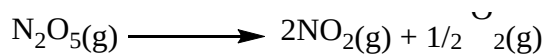
Como foram obtidos apenas 0,16 mol de **C**:

Rendimento de **C** = $0,16 \text{ mol de C} \times 100 \% / 0,2 \text{ mol de C}$

Rendimento de C = 80 % de rendimento para a formação de C.



Q5 - A decomposição do gás N_2O_5 é uma reação unimolecular de primeira ordem:



Neste caso, todos os componentes são gasosos. Portanto, a cinética desta reação é facilmente acompanhada pela medida da pressão. A constante de velocidade experimental é de $k = 4,8 \times 10^{-4} s^{-1}$ (25 °C). Considere que a reação ocorra em uma câmara a 25° C, onde a pressão inicial de N_2O_5 era de 100kPa.

(a) Calcule a fração (%) de N_2O_5 decomposto após uma hora de reação.

(b) Em que tempo 50% de N_2O_5 será decomposto?

(c) o tempo de meia-vida depende da pressão inicial? Lembrando que a velocidade de uma reação é definida como $v = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[J]}{dt}$.

Inicialmente, consideremos $p_{N_2O_5}^0 = 10^3 Pa$, $k = 4,8 \times 10^{-4} s^{-1}$ e $T=298,15K$.

Assuma $v = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[N_2O_5]}{dt}$, $v = k \frac{d[N_2O_5]}{dt}$, $[N_2O_5]_0 = p_{N_2O_5}^0$ e $[N_2O_5] = p_{N_2O_5}$.

(a) 0,5 pontos – Para uma reação de primeira ordem teremos $p_{N_2O_5} = p_{N_2O_5}^0 \times e^{-kt}$
ou

$$\%_{N_2O_5 \text{ no sistema}}^{\text{após 1h}} = \left(\frac{p_{N_2O_5}}{p_{N_2O_5}^0} \right) = e^{-kt} \approx 0,1776 \text{ ou } 17,76\% \text{ da quantidade inicial.}$$

Ou seja, 82,24% do N_2O_5 foi decomposto após 1 h de reação.

(b) 0,5 pontos – Para uma reação de primeira ordem, o tempo de meia-vida é dado por $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$; ou seja $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{4,8 \times 10^{-4} s^{-1}} \approx 1,44 \times 10^3 s$.

(c) 0,5 pontos – Visto que o tempo de meia-vida $t_{1/2}$ é função de k [$t_{1/2} = f(k)$], onde k é função da pressão e da temperatura [$k = g(P, T)$], então pode-se concluir que $t_{1/2} = f(g(P, T))$. Em outras palavras, o tempo de meia-vida é função da pressão e temperatura também.

Q6 - A reação de isomerização do cis-2-buteno em trans-2-buteno é de primeira ordem e apresenta uma constante de equilíbrio equivalente a 0,406 a 298,15 K. Nesta mesma condição, a constante de velocidade de conversão do cis-2-buteno em trans-2-buteno é de $4,21 \times 10^{-4} s^{-1}$. Diante das informações apresentadas, qual a taxa de velocidade de reação inversa e qual a energia livre da reação direta? Dado: $R = 8,314 \times 10^{-3} kJ.mol^{-1}K^{-1}$.

Primeiramente, precisamos lembrar de que a relação entre as velocidades $K_{eq} = \frac{k_{dir}}{k_{inv}}$ (eq. 1) onde $K_{eq} = 0,406$. Substituindo os dados fornecidos na (eq. 1) teremos

$$k_{inv} = \frac{k_{dir}}{K_{eq}} = 1,04 \times 10^{-3} s^{-1}.$$



Já a energia livre para a reação direta é dada por $\Delta \bar{G}_r^0 = -RT \ln K_{eq}$ (eq. 2).

Daí, $\Delta \bar{G}_r^0 = -[(8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298,15 \text{ K}) \times \ln(0,406)]$

$\therefore \Delta \bar{G}_r^0 = +2,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Q7 - Considerando uma solução-tampão composta por $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ em NH_3 e $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ em NH_4Cl , responda:

a) Qual o pH dessa solução-tampão?

b) Calcule a variação que ocorre no pH quando uma alíquota de 100 mL de $\text{NaOH } 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ é adicionada à 400 mL da solução-tampão.

Dado: K_a para $\text{NH}_4^+ = 5,70 \times 10^{-10}$

Gabarito:

a)

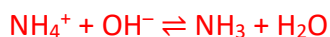
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{c_{\text{NH}_3}}$$

$$\text{pH} = -\log (5,70 \times 10^{-10}) - \log 0,300/0,200$$

$$\text{pH} = 9,07$$

b)

A adição de NaOH converte parte do NH_4^+ do tampão em NH_3



Então, as molaridades analíticas de NH_3 e NH_4^+ tornam-se:

$$\text{NH}_3 = (400 \text{ mL} \times 0,200 \text{ mol L}^{-1} + 100 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mol L}^{-1}) / 500 \text{ mL} = 85,0 / 500 = 0,170 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{NH}_4^+ = (400 \text{ mL} \times 0,300 \text{ mol L}^{-1} - 100 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mol L}^{-1}) / 500 \text{ mL} = 115 / 500 = 0,230 \text{ mol L}^{-1}$$

Quando são inseridos na expressão da constante de dissociação do NH_4^+ , temos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,70 \times 10^{-10} \times 0,230/0,170 = 7,71 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log 7,71 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9,11$$

e a variação no pH é $\Delta\text{pH} = 9,11 - 9,07 = 0,04$



Q8 - Calcule o ΔE^0 , o ΔG^0 e a constante de equilíbrio da célula para cada uma das seguintes reações redox (25°C) e diga se a célula é galvânica ou eletrolítica.

Atenção as reações não estão balanceadas.

- a) $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{Cr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$
b) $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}^-(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

Dados: $E^0_{\text{Br}/\text{Br}^-} = 1,07\text{V}$
 $E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,74$
 $E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = +0,53\text{V}$
 $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = +0,77\text{V}$

Gabarito:

- a) $3\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{Cr}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6\text{Br}^-(\text{aq})$

$$E^0_{\text{Catodo}} = E^0_{\text{Br}/\text{Br}^-} = 1,07\text{V}$$
$$E^0_{\text{Anodo}} = E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,74$$

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Catodo}} - E^0_{\text{Anodo}} = 1,07 - (-0,74\text{V}) = 1,81\text{V}$$

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$$

$$n = 6$$

$$F = 96.500\text{C}$$

$$\Delta G^0 = -6 \times 96.500 \times 1,81 = 1.047.990\text{J}$$

Sistema em Equilíbrio:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta G = 0 = [\Delta G(\text{produtos}) - \Delta G(\text{reagentes})]$$

$$Q = K \text{ (constante de equilíbrio)}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad -nFE^0 = -RT \ln K$$

Como:

$$R = 8,315 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}; T = 298,2 \text{ K (25°C)}$$

$$F = 96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ e } \ln a = 2,3 \cdot \log a$$

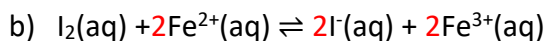
$$\Delta E^0 = -RT / -nF \ln K = 0,06 / 6 \times \log K$$

$$\log K = 6 \times (\Delta E^0) / 0,06 = 6 \times (1,81) / 0,06 = 181$$



$$K = 10^{181} = 1 \times 10^{181}$$

Como $DE^0 > 0$ e $DG^0 < 0$ significa que a célula fornecerá energia e ela é galvânica.



$$E^0_{\text{Catodo}} = E^0_{I_2/I^-} = +0,53V$$

$$E^0_{\text{Anodo}} = E^0_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = +0,77V$$

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Catodo}} - E^0_{\text{Anodo}} = 0,53 - (+0,77V) = -0,24V$$

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$$

$$n = 2$$

$$F = 96.500C$$

$$\Delta G^0 = -2 \times 96.500 \times -0,24 = 46.320J$$

Sistema em Equilíbrio:

$$DG = DG^0 + RT \ln Q$$

$$DG = 0 = [DG(\text{produtos}) = DG(\text{reagentes})]$$

$$Q = K \text{ (constante de equilíbrio)}$$

$$DG^0 = -RT \ln K$$

$$-nFDE^0 = -RT \ln K$$

Como:

$$R = 8,315 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}; T = 298,2 \text{ K (25}^{\circ}\text{C)}$$

$$F = 96.485 \text{ C.mol}^{-1} \text{ e } \ln a = 2,3 \cdot \log a$$

$$DE^0 = -RT/-nF \ln K = 0,06/2 \times \log K$$

$$\log K = 2 \times (DE^0)/0,06 = 2 \times (-0,24)/0,06 = -8$$

$$K = 10^{-8} = 1 \times 10^{-8}$$

Como $DE^0 < 0$ e $DG^0 > 0$ significa que a célula consome energia e ela é eletrolítica.