

Nome do(a) candidato(a): _____

QUESTÕES

Questão 1. (2,5 pontos)

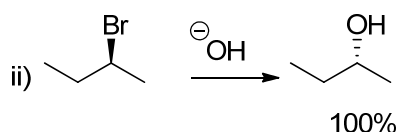
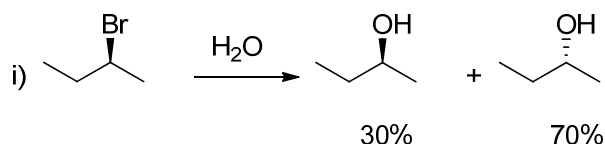
Uma solução tampão (ou “buffer”) resulta em uma solução que tende a manter pH praticamente inalterado, ainda que pequenas quantidades extras de ácido, base ou água sejam adicionadas a ela. Essa propriedade transforma os tampões em ferramentas importantes no controle do pH durante experiências químicas e medições analíticas. Um químico preparou uma solução tampão a partir da utilização de uma solução aquosa de NH_3 e cloreto de amônio (NH_4Cl).

- a) Quantos mg de cloreto de amônio ele deve adicionar a 50,0 mL de NH_3 aquoso 0,25 mol/L para atingir um pH de 8,30? (admita que não haja variação de volume).
- b) Considerando a solução tampão mencionada acima, escreva como atua essa solução tampão quando íons OH^- proveniente de uma solução aquosa de hidróxido de sódio são adicionados a esse tampão. Explique e mostre a reação.
- c) E se a adição for de uma solução aquosa de ácido clorídrico? Explique e mostre a reação.

Dados: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$

Questão 2. (2,5 pontos)

Para as reações abaixo:

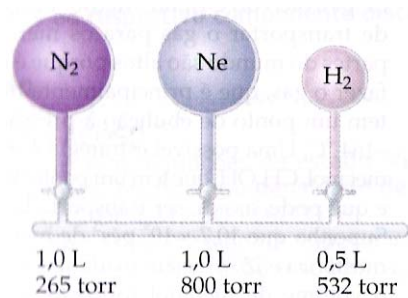


- a) Baseado nos resultados obtidos, qual o mecanismo operante para cada uma das reações? Desenhe os mecanismos.
- b) Explique a diferença de estereoseletividade observada e, no caso da reação i) explique a diferença de percentual obtido.

Questão 3. (2,5 pontos) Responda as questões a seguir:

- a) Quantos orbitais moleculares podem ser construídos a partir dos orbitais de valência na molécula de Oxigênio, O_2 ? Justifique sua resposta.
- b) A molécula do hidreto de lítio, LiH , existe? Sabendo-se que o átomo de lítio utiliza apenas seus orbitais 2s para esta ligação química, justifique sua resposta.
- c) As moléculas diatômicas NO e N_2 são importantes para os humanos, entretanto a primeira é um poluente e a última é uma fonte de nitrogênio nas biomoléculas. Use a configuração eletrônica molecular (TOM) para fazer a previsão de qual delas é susceptível a ter o comprimento de ligação mais curto?
- d) Através da teoria de ligação de valência (TLV), justifique porque a molécula do fósforo, P_2 , é menos estável que a P_4 ?

Questão 4.(2,5 pontos) Considere o arranjo de bulbos mostrados na ilustração.



- Cada um dos bulbos contém um gás à pressão mostrada. Qual é a pressão do sistema quando todas as torneiras estão abertas, supondo que a temperatura permanece constante? (Podemos desprezar o volume dos tubos capilares que conectam os bulbos).
- Se as condições fossem ideais para que ocorresse a formação de amônia, ao abrirem as torneiras, a pressão total do sistema seria igual, maior ou menor que a calculada no item anterior (a)? Justifique sua resposta e apresente a equação química da reação.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ

SELEÇÃO PÓS GRADUAÇÃO MESTRADO/DOCTORADO - 2016.2

EXPECTATIVAS DE RESPOSTAS

QUESTÃO 01

Uma solução tampão (ou “buffer”) resulta em uma solução que tende a manter pH praticamente inalterado, ainda que pequenas quantidades extras de ácido, base ou água sejam adicionadas a ela. Essa propriedade transforma os tampões em ferramentas importantes no controle do pH durante experiências químicas e medições analíticas. Um químico preparou uma solução tampão a partir da utilização de uma solução aquosa de NH_3 e cloreto de amônio (NH_4Cl). a) Quantos mols de cloreto de amônio ele deve adicionar a 50,0 mL de NH_3 aquoso 0,25 mol/L para atingir um pH de 8,30? (admita que não haja variação de volume). b) Considerando a solução tampão mencionada acima, escreva como atua essa solução tampão quando íons OH^- proveniente de uma solução aquosa de hidróxido de sódio são adicionados. Explique e mostre a reação. c) E se a adição for de uma solução aquosa de ácido clorídrico? Explique e mostre a reação.

Dados: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$ $N \cong 14$ g/mol $H \cong 1$ g/mol $Cl \cong 35,5$ g/mol

a) $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

$K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$

$\text{p}K_b = -\log K_b$

$\text{pOH} = 14 - 8,30$

$\text{p}K_b = -\log 1,8 \times 10^{-5}$

$$\text{pOH} = 5,70$$

$$\text{pK}_b = 4,74$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log [\text{sal}]/[\text{base}]$$

$$5,70 = 4,74 + \log [\text{sal}]/0,25$$

$$5,70 - 4,74 = \log [\text{sal}]/0,25$$

$$0,96 = \log [\text{sal}]/0,25$$

$$[\text{sal}]/0,25 = 10^{0,96}$$

$$[\text{sal}]/0,25 = 9,12$$

$$[\text{sal}] = 0,25 \times 9,12$$

$$[\text{sal}] = 2,28 \text{ mol/L}$$

$$n = 2,28 \text{ mol/L} \times 0,050 \text{ L}$$

$$n = 0,114 \text{ mol}$$

$$m = n \times \text{MM}$$

$$m = 0,114 \text{ mol} \times 53,5 \text{ g/mol}$$

$$m = 6,099 \text{ g} \times 1000 = 6.099 \text{ mg}$$

- b) Os íons OH^- fornecidos por meio da base forte (NaOH), removem prótons dos íons NH_4^+ para produzir moléculas de H_2O e NH_3 .

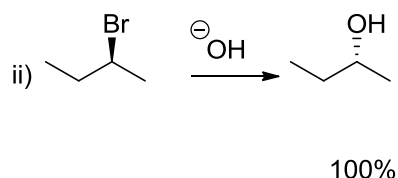
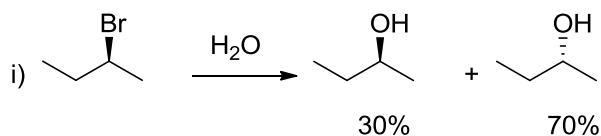


- c) Os prótons fornecidos, devido a adição do ácido forte (HCl), ligam-se as moléculas de NH_3 para formar íons NH_4^+



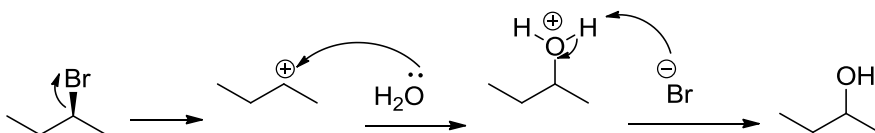
O equilíbrio envolvido permite que o OH^- e H_3O^+ adicionados sejam consumidos e o pH da solução tampão permanece praticamente inalterado.

2 – Para as reações abaixo:

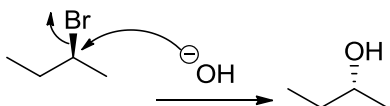


a) Baseado nos resultados obtidos, qual o mecanismo operante para cada uma das reações? Desenhe os mecanismos.

Na primeira reação não há total inversão de configuração e o mecanismo é, portanto do tipo S_N1 . O uso de nucleófilo fraco (solvolise) também é um indicativo deste mecanismo.



Na segunda reação há uma total inversão de configuração e o mecanismo é, portanto do tipo S_N2 . O uso de nucleófilo forte também é um indicativo deste mecanismo.



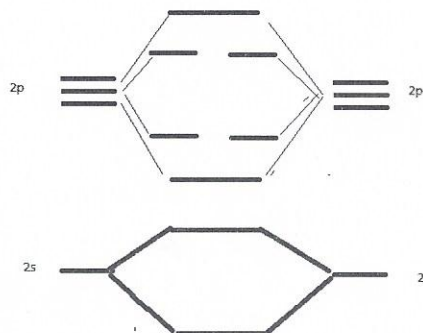
b) Explique a diferença de estereoseletividade observada e, no caso da reação i) explique a diferença de percentual obtido.

Devido à formação de um intermediário carbocátion planar, reações do tipo S_N1 tipicamente ocorre com formação de mistura racêmica, porém, uma leve preferência pela inversão de configuração pode ser observada devido a formação do par iônico de contato formado pelo carbocátion e o grupo de saída.

No caso da reação S_N2 o estado de transição com o carbono pentavalente favorece o ataque do nucleófilo na direção oposta ao grupo de saída e a reação ocorre com 100% de inversão.

Expectativas de respostas da questão 3 da seleção de mestrado / doutorado

- a) A configuração eletrônica molecular do estado fundamental da molécula de oxigênio, (O_2), de acordo com a teoria do orbital molecular:



$\sigma 2s, \sigma^* 2s, \sigma 2pz, \pi 2py, \pi 2px, \pi^* 2py, \pi^* 2px, \sigma^* 2pz$; são estes oito orbitais moleculares de Valência .

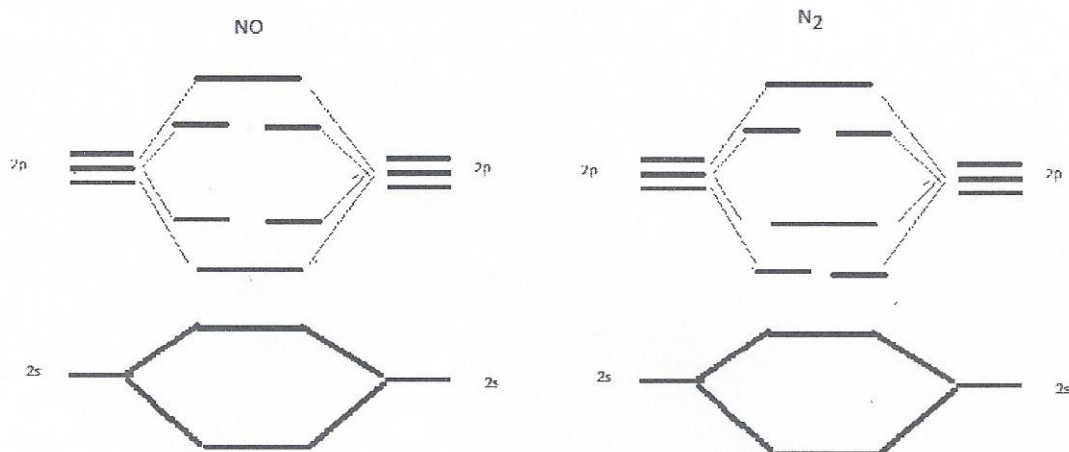
b)

Li ($Z=3$) $1s^2 2s^1$; H $1s^1$



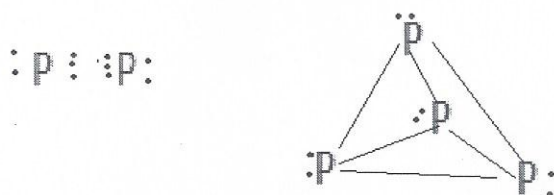
O orbital molecular do LiH são , $\sigma 2s1s, \sigma^* 2s1s$, o orbital 1s do lítio origina um orbital não ligante. Portanto esta molécula existe .

c)



A ordem de ligação nos dois diagramas das moléculas são : 2,5 e 3,0 respectivamente. Como a molécula do Nitrogênio apresenta ordem três, e o NO ordem 2,5. Dizemos que o nitrogênio apresenta um menor tamanho de ligação.

d)



A molécula do fósforo P₂ tem menor estabilidade que a P₄, devido o P₄, apresenta uma estrutura tetraédrica, que é mais estável que a estrutura linear.

4ª Questão

(a)

N ₂	Ne	H ₂
1,0L	1,0L	0,5L
265 torr	800 torr	532 torr

$$n = PV/RT$$

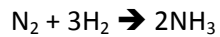
$$n_{H_2} + n_{Ne} + n_{H_2} = n_T$$

$$P_{H_2}V_{H_2}/RT + P_{Ne}V_{Ne}/RT + P_{H_2}V_{H_2}/RT = P_TV_T/RT$$

$$265 \times 1 + 800 \times 1 + 0,5 \times 532 = P_T \times 2,5$$

$$P_T = 532,4 \text{ torr } (\sim 0,7 \text{ atm})$$

(b)



Ocorre a diminuição dos moles gasosos (4→2) então a pressão irá diminuir