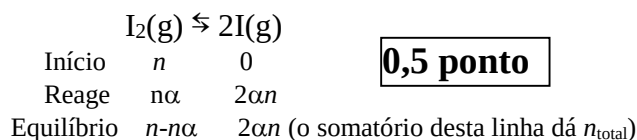


Expectativa de respostas – seleção de doutorado 2017.1 do PPGQ/UFRN

Edital nº 08 - dezembro de 2016

Questão 1)

Sendo n o número de mols inicial e α o grau de dissociação, a quantidade de iodo atômico no equilíbrio é obtida da seguinte forma:



A pressão total exercida pela mistura de gases é dada por $PV = n_{\text{total}}RT$, o que permite a determinação de α :

$$PV = [n - n\alpha + 2\alpha n] RT \quad \Rightarrow \quad \alpha = [PV/nRT] - 1$$

A quantidade de mols inicial n é dada por,

$$n_{\text{I}_2} = m_{\text{I}_2}/M_{\text{I}_2} = 0,15 \text{ g} / 254 \text{ g mol}^{-1} \quad \Rightarrow \quad n_{\text{I}_2} = 5,8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

O valor de α é:

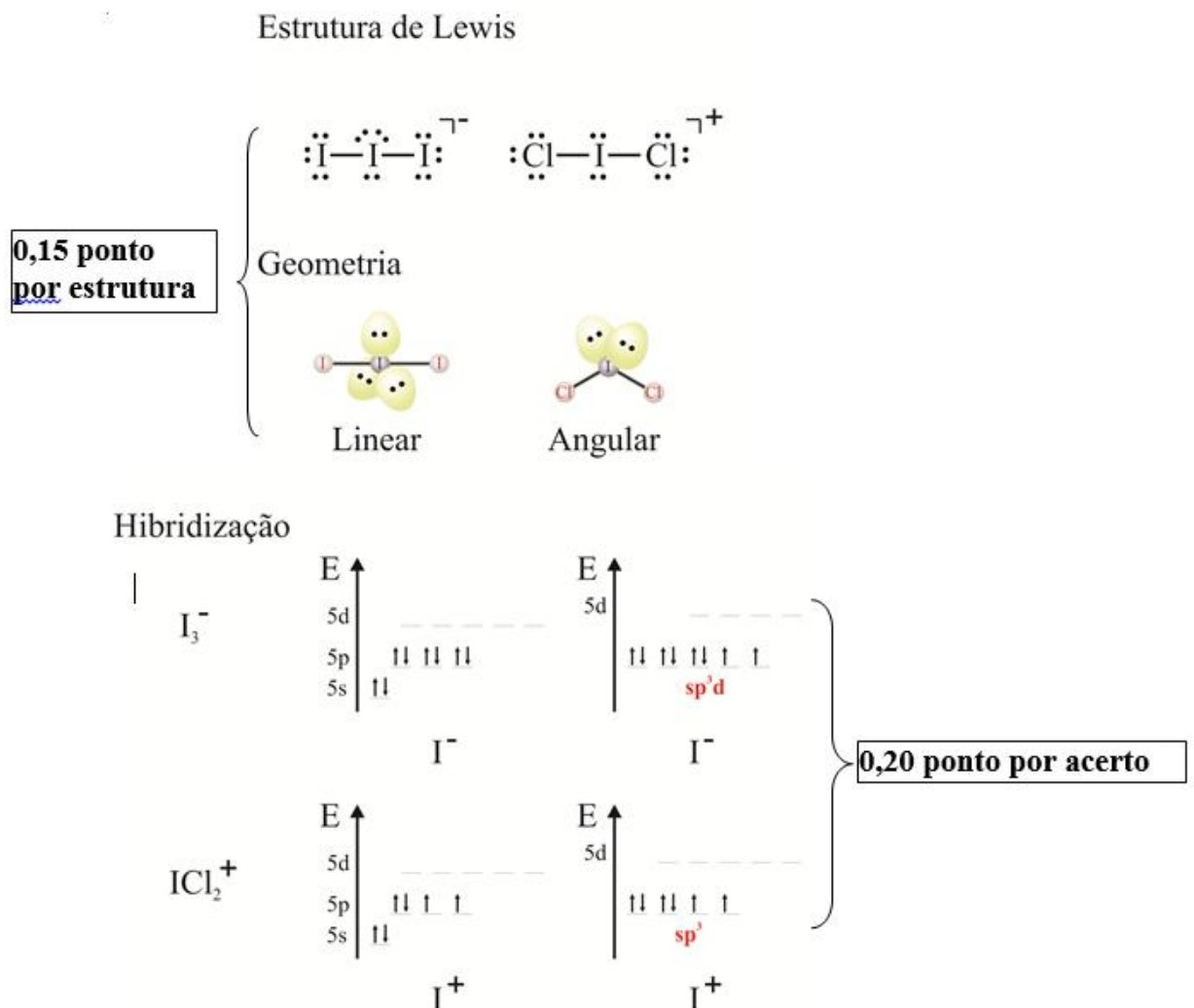
$$\alpha = \frac{(1,0 \text{ atm}) \times (20,2 \times 10^{-3} \text{ L})}{(5,8 \times 10^{-4} \text{ mol}) \times (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})} - 1$$

$$\alpha = 0,42$$

A quantidade de iodo atômico é $2\alpha n = 2 \times 0,42 \times 5,8 \times 10^{-4} \text{ mol} = 4,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$

0,5 ponto

Questão 2)



Questão 3)

$$E = h \nu = h c / \lambda$$

$$\lambda = h c / E$$

$$\lambda = \frac{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}) (3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{(33200 \text{ eV}) (1,6 \times 10^{-19} \text{ J / eV})} = 3,7 \times 10^{-11} \text{ m} = \mathbf{0,037 \text{ nm}}$$

1,0 ponto

Questão 4)

Escrevemos a lei da velocidade como $v = k[S_2O_8^{2-}]^m[I^-]^n$, onde m e n são as ordens de reação em relação ao persulfato e iodeto, respectivamente, que devem ser determinadas a partir dos dados dos experimentos.

Com os experimentos 1 e 2 determina-se a ordem de reação em relação ao persulfato:

$$\frac{2,28}{3,40} = \frac{k}{k} \left(\frac{0,30}{0,44} \right)^m \left(\frac{0,42}{0,42} \right)^n \Rightarrow \log(0,67) = m \log(0,68) \Rightarrow m \approx 1 \quad \boxed{0,25 \text{ ponto}}$$

Com os experimentos 2 e 3 determina-se a ordem de reação em relação ao iodeto:

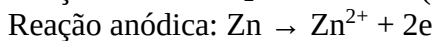
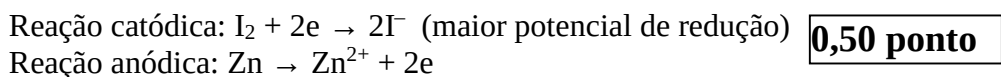
$$\frac{3,40}{1,96} = \frac{k}{k} \left(\frac{0,44}{0,44} \right)^m \left(\frac{0,42}{0,24} \right)^n \Rightarrow \log(1,73) = n \log(1,75) \Rightarrow n \approx 1 \quad \boxed{0,25 \text{ ponto}}$$

k se obtêm de qualquer experimento. Usando o 1:

$$2,28 = k(0,30)^1(0,42)^1 \Rightarrow k = 18 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \boxed{0,25 \text{ ponto}}$$

$$\text{A lei da velocidade é } v = 18 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} [S_2O_8^{2-}] [I^-] \quad \boxed{0,25 \text{ ponto}}$$

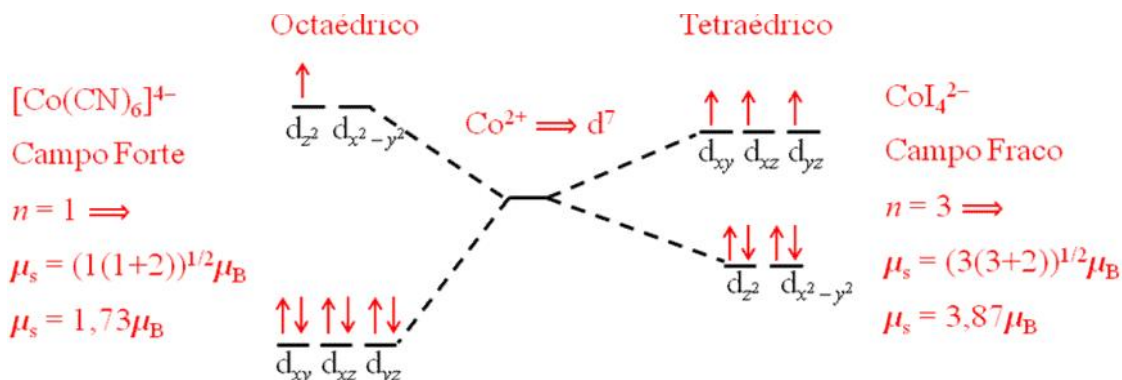
Questão 5)



Questão 6)

0,50 ponto

0,50 ponto



Questão 7)

$$|Z^+| = |Z^-| = 1$$

$$\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1,38935 \times 10^5 \text{ J m mol}^{-1}$$

$$U_0 = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} A \frac{|Z^+ Z^-|}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \Rightarrow$$

$$U_0 = -(1,38935 \times 10^5 \text{ J m mol}^{-1})(1,74756) \frac{1}{(1,13 + 2,20) \times 10^{-10} \text{ m}} \left(1 - \frac{1}{11}\right)$$

$$U_0 = -6,628 \times 10^{14} \text{ J mol}^{-1}$$

1,0 ponto

Questão 8)

(a) $\Delta H_f^\circ(\text{AgI}, s) = \Delta H_f^\circ(\text{Ag}, g) + \Delta H_i^\circ(\text{Ag}^+, g) + \Delta H_f^\circ(\text{I}, g) + \Delta H_{af}^\circ(\text{I}^-, g) + U_0$

$U_0 = -[\Delta H_f^\circ(\text{Ag}, g) + \Delta H_i^\circ(\text{Ag}^+, g) + \Delta H_f^\circ(\text{I}, g) + \Delta H_{af}^\circ(\text{I}^-, g)] + \Delta H_f^\circ(\text{AgI}, s)$ **1,00 ponto**

$U_0 = -[284,55 + 731,21 + 106,84 - 295,00] + (-61,84) \text{ kJ mol}^{-1}$

$U_0 = -889,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

(b) Esta letra foi anulada devido a um valor de constante incorreto fornecido na questão 7.

Questão 9) HI é um ácido forte, portanto totalmente ionizado em água. Ao se adicionar excesso de acetato de sódio (AcONa) o mesmo consome todos os prótons “livres” em solução formando ácido acético (AcOH) de acordo com a reação abaixo (baseado nas quantidades de mols obtidas a partir das massas fornecidas e das massas moleculares calculadas):

0,50 ponto



A solução final contém 0,024 mol de AcOH e 0,016 mol de AcONa em um volume final de 300 mL. Consequentemente, as concentrações finais de AcOH e AcONa em solução, no equilíbrio, são $0,080 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,053 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Como se trata de uma solução tampão (neste caso, uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada) aplica-se a equação de Handerson-Hasselbalch, a qual é obtida da equação que correlaciona a constante de equilíbrio referente à dissociação do AcOH e as concentrações de AcOH e AcONa na solução final:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log ([\text{AcONa}]/[\text{AcOH}]);$$

uma vez que K_a para a dissociação do ácido acético sendo $1,7 \times 10^{-5}$, e tendo as concentrações de AcOH e AcONa iguais a 0,08 e $0,053 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente:

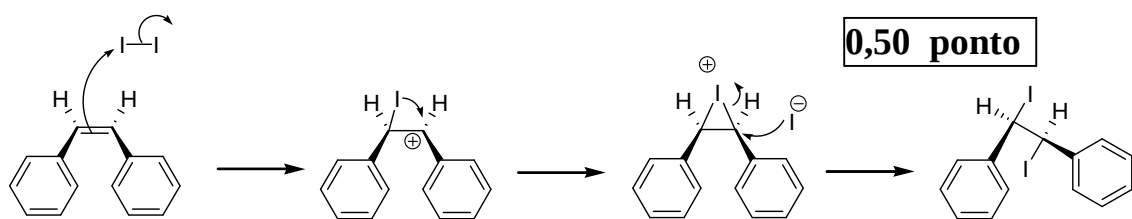
$$\text{pH} = 4,77 + \log (0,66)$$

0,50 ponto

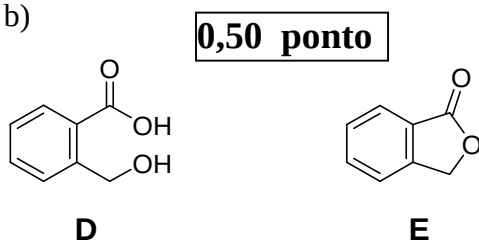
$$\text{pH} = 4,59$$

Questão 10)

a)



b)



Comissão de seleção

Prof. Luiz H . S. Gasparotto

Prof. Fabrício G. Menezes

Prof. Miguel A. F. de Souza

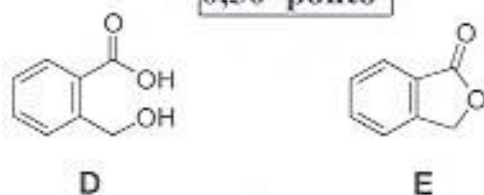
Questão 10)

a)



b)

0,50 ponto



Comissão de seleção

Prof. Luiz H. S. Gasparotto

Prof. Fabrício G. Menezes

Prof. Miguel A. F. de Souza

Handwritten signatures and notes:
 Fabrício G. Menezes
 Miguel A. F. de Souza
 4/10/2017