

PROAC / COSEAC - Gabarito

Prova de Conhecimentos Específicos

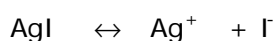
1ª Questão: (1,0 ponto)

--	--

Sabendo que o produto de solubilidade do AgI a 25° C é $8,1 \times 10^{-17}$ mol/L:

- calcule a solubilidade do AgI, em mol/L, em água;
- calcule a solubilidade do AgI, em uma solução de NaI 0,0100M;
- explique, a partir dos resultados obtidos nos itens a e b, qual é o efeito da adição de um íon comum na solubilidade do precipitado.

Cálculos e resposta:



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]$$

a) $[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = S$

$$K_{ps} = S \cdot S$$

$$S = \sqrt{K_{ps}}$$

$$S = 9,0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

b) $[\text{Ag}^+] = S$ $[\text{I}^-] = S + 0,0100 \cong 0,0100$

$$K_{ps} = S \cdot 0,0100$$

$$S = 8,1 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$$

c) A adição de iodeto (íon comum ao precipitado de AgI) diminui a solubilidade do AgI.

PROAC / COSEAC - Gabarito

2ª Questão: (1,0 ponto)



Adicionou-se NaOH a 100 mL de uma solução contendo Fe^{2+} $1,0 \times 10^{-3}$ M e Mg^{2+} $1,0 \times 10^{-2}$ M. Desconsidere os efeitos da diluição e, utilizando cálculos para justificar suas respostas:

- Identifique o cátion que se precipitará primeiro.
- Com respeito ao cátion identificado no item a, explicita qual será sua concentração em solução quando for iniciada a precipitação do outro cátion.

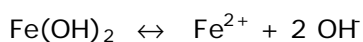
Dados:

$$K_{ps} [\text{Fe}(\text{OH})_2] = 8,1 \times 10^{-16}$$

$$K_{ps} [\text{Mg}(\text{OH})_2] = 2,5 \times 10^{-11}$$

Cálculos e resposta:

- Precipitará primeiro aquele cátion que necessitar de menor quantidade de OH^- :



$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_{ps} [\text{Fe}(\text{OH})_2] = 8,1 \times 10^{-16} = 1,0 \times 10^{-3} \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{81 \times 10^{-14}}$$

Concentração de OH^- em solução a partir da qual começaria a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

$$[\text{OH}^-] = 9,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_{ps} (\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2,5 \times 10^{-11} = 1,0 \times 10^{-2} \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{25 \times 10^{-10}}$$

Concentração de OH^- em solução a partir da qual começaria a precipitação do hidróxido de magnésio:

$$[\text{OH}^-] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

PROAC / COSEAC - Gabarito

Cálculos e respostas:

Como a concentração de OH^- necessária para iniciar a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é menor do que a concentração de OH^- necessária para iniciar a precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, será o cátion Fe^{2+} que primeiro precipitará como hidróxido.

Cálculos e respostas:

b) Quando o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ iniciar a sua precipitação, a concentração do OH^- em solução será:



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

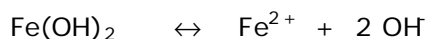
$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_{ps} (\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2,5 \times 10^{-11} = 1,0 \times 10^{-2} \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{25 \times 10^{-10}}$$

$$[\text{OH}^-] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Nesta concentração de OH^- ($5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$), a quantidade remanescente de Fe^{2+} em solução será:



$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} [\text{Fe}(\text{OH})_2] = 8,1 \times 10^{-16} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [5,0 \times 10^{-5}]^2$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{8,1 \times 10^{-16}}{2,5 \times 10^{-9}} = 3,2 \times 10^{-7}$$

Quando for iniciada a precipitação do segundo cátion (Mg^{2+}), a concentração do primeiro cátion (Fe^{2+}) em solução será de $3,2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$.

PROAC / COSEAC - Gabarito

3ª Questão: (1,0 ponto)



Explique qual é a diferença entre média aritmética e mediana. Esclareça em que circunstâncias é preferível utilizar-se a mediana ao invés da média aritmética.

Cálculos e resposta:

A média aritmética é obtida quando se divide a soma das medidas realizadas pelo número de medidas:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

Onde:

\bar{X} = média

x_i = valor individual

N = número de replicatas

Já a mediana é o resultado central quando os dados são rearranjados por ordem crescente de tamanho. No caso de um número ímpar de dados, haverá um igual número de dados menores e maiores do que a mediana, que é estimada diretamente observando o valor central da série. Para um número par de dados a mediana é obtida a partir da média do par central da série.

É preferível utilizar a mediana ao invés da média quando há um ou mais valores discrepantes (numericamente muito maior ou muito menor) em relação ao resto dos valores obtidos. Como no cálculo da média é considerado todos os valores, a média assim obtida estaria deslocada em relação a média verdadeira devido a presença deste valor discrepante na série de medidas. Neste caso, a mediana representaria mais fielmente o valor verdadeiro da série de medidas.

PROAC / COSEAC - Gabarito

4ª Questão: (1,0 ponto)



Um tratamento gravimétrico pode apresentar erros indeterminados (randômicos) ou determinados (sistemáticos). Os erros de origem sistemática ou determinados têm sua origem conhecida, ocasionando erros em um único sentido (para um aumento ou decréscimo do valor obtido em relação ao valor verdadeiro), afetando a exatidão dos resultados. Podem ser identificados e corrigidos, na grande maioria das vezes. Já os erros randômicos ou indeterminados não têm sua origem conhecida, ocasionando variações randômicas (aleatórias) em torno da série de medidas, afetando a precisão dos resultados. Não podem ser eliminados e sim tratados estatisticamente.

Com base nessas considerações, classifique os três erros mencionados abaixo em determinados (sistemáticos) ou indeterminados (randômicos). Se o erro for determinado, explicita-se se é de origem instrumental, de método ou pessoal e o que se pode fazer para minimizá-lo.

- Um estudante não deixa o líquido da pipeta escoar completamente antes de retirá-la do recipiente.
- Uma diferença observada, após tratamento gravimétrico, no teor de uma substância devido à alíquota tomada para análise ter sido coletada em uma pipeta volumétrica não aferida.
- Uma reação colateral ocorre durante uma precipitação e consome parte do reagente precipitante, impedindo a reação quantitativa do reagente precipitante com o íon de interesse.

Cálculos e resposta:

- Erro sistemático de origem pessoal. A falta de técnica do estudante ocasionou o erro. O estudo e treinamento das técnicas analíticas adequadas impediriam que o estudante cometesse outro erro deste tipo.
- Erro sistemático de origem instrumental. A calibração da pipeta eliminaria este tipo de erro.
- Erro sistemático de método. A escolha de um outro método de análise, em que não ocorresse reações colaterais, eliminaria este tipo de erro.

PROAC / COSEAC - Gabarito

5ª Questão: (1,0 ponto)

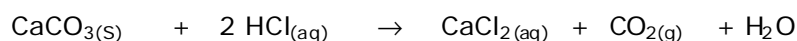


Em relação aos compostos gasosos dióxido de carbono e amônia:

- Dê as reações envolvidas na obtenção desses compostos em laboratório, a partir de sais inorgânicos.
- Descreva como se pode, por meio de testes experimentais, classificá-los segundo suas propriedades ácido-base. Indique as reações envolvidas.

Cálculos e resposta:

- a) Obtenção do dióxido de carbono:



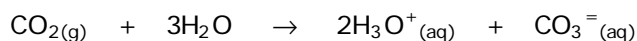
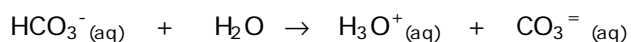
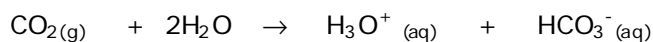
Obtenção da amônia



É necessário ligeiro aquecimento para iniciar a reação.

- b) Ao borbulharmos o $\text{CO}_{2(g)}$, em um tubo contendo água e um pedaço de papel de tornassol azul, verifica-se que o papel torna-se rosa, indicando a característica ácida do dióxido de carbono, que ao reagir com a água gera íons H_3O^+ em solução.

Reações envolvidas:

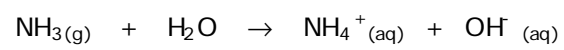


Ao borbulharmos o $\text{NH}_{3(g)}$, em um tubo contendo água e o indicador fenolftaleína, verifica-se que a solução torna-se rosa, indicando a característica básica da amônia, que ao reagir com a água gera íons OH^- em solução.

PROAC / COSEAC - Gabarito

Cálculos e respostas:

Reação envolvida:



PROAC / COSEAC - Gabarito

6ª Questão: (1,0 ponto)



Os halogenetos de boro – BF_3 , BCl_3 e BBr_3 – apresentam as seguintes propriedades experimentais:

- ao contrário do BH_3 , que sofre dimerização, esses compostos não formam dímeros;
- a acidez dos compostos varia da seguinte maneira: $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$;
- o comprimento da ligação B – X, onde X = halogênio, determinado experimentalmente, é menor que o valor teórico (quadro a seguir).

	B-X (teórico)	B-X (exp)
BF_3	152 pm	130 pm
BCl_3	187 pm	175 pm
BBr_3	199 pm	187 pm

Considerando as informações e o quadro acima:

- Informe qual é a geometria dos compostos.
- Explicitar quais são os orbitais envolvidos nas ligações químicas.
- Justifique as propriedades experimentais, utilizando seus conhecimentos de ligação química e conceitos ácido-base.

Cálculos e respostas:

- De acordo com a teoria de valência e o conceito de orbitais híbridos, a geometria dos compostos será trigonal planar.
- Sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 do boro com orbitais p dos halogênios.
- Para justificar as propriedades experimentais observadas podemos usar o modelo de sobreposição do orbital p vazio do boro, perpendicular ao plano da molécula com os orbitais p cheios dos halogênios, também perpendiculares ao plano da molécula, formando uma nuvem π , que seria responsável por suprir em parte a deficiência eletrônica dos compostos, e justificando a não existência de dímeros e proteger o centro ácido, localizado sobre o átomo de boro. Essa proteção seria mais efetiva nos fluoretos, devido a sobreposição de orbitais 2p de ambos os átomos. A sobreposição aproximaria o átomo central dos ligantes, encurtando a ligação. O maior encurtamento é observado nos fluoretos.

PROAC / COSEAC - Gabarito

7ª Questão: (1,0 ponto)



Sabe-se que, à temperatura ambiente, o cloro é gasoso, o bromo é líquido e o iodo é sólido. Todos os compostos são pouco solúveis em água e muito solúveis em tetracloreto de carbono.

- a) Informe quais são os tipos de interações intermoleculares (forças químicas) responsáveis pelo estado físico desses compostos.
- b) Justifique a solubilidade desses compostos nos diferentes solventes, utilizando seus conhecimentos de ligação química e de interações intermoleculares.

- a) As interações intermoleculares responsáveis pelo estado físico dos compostos são do tipo dipolo momentâneo-dipolo induzido.
- b) A interação destas espécies com um solvente polar, como a água, seria do tipo dipolo-dipolo induzido, que são mais fracas que as interações dipolo-dipolo do solvente, não favorecendo a interação molécula-solvente, e portanto a solubilidade de compostos apolares em solventes polares. Por outro lado, as interações do solvente tetracloreto de carbono também são do tipo dipolo momentâneo-dipolo induzido, uma vez que esta molécula possui momento de dipolo igual a zero, devido a sua geometria tetraédrica, favorecendo portanto a solubilidade.

PROAC / COSEAC - Gabarito

8ª Questão: (1,0 ponto)

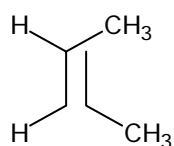


O 2-buteno apresenta-se como uma par de diastereoisômeros.

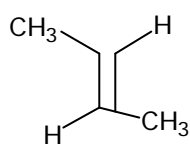
- Represente a estrutura de cada um desses diastereoisômeros.
- Identifique o diastereoisômeros que, ao reagir com Br_2 , forma um composto opticamente inativo. Justifique sua resposta.
- Informe qual é o intermediário reacional da reação do item b.

Cálculos e respostas:

a)



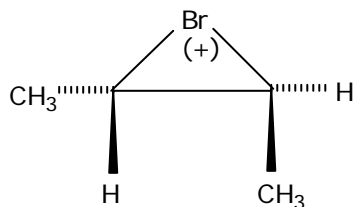
isômero
cis



isômero
trans

b) o isômero trans, pois o produto da adição não é quiral (é um produto meso)

c) ion bromônio



PROAC / COSEAC - Gabarito

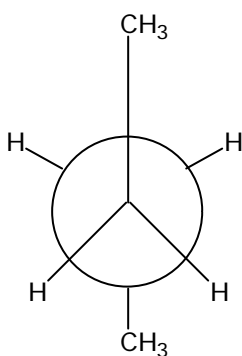
9ª Questão: (1,0 ponto)



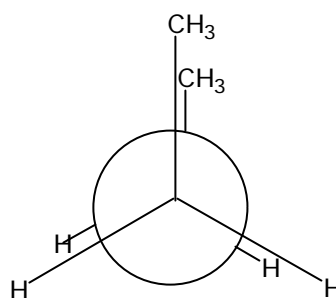
Os alcanos podem apresentar diferentes conformações devido à possibilidade de rotação no eixo da ligação carbono-carbono.

Represente a conformação mais estável e a conformação menos estável do n-butano ao longo da ligação $C_2 - C_3$, segundo modelo de representação de Newman.

Cálculos e respostas:



Conformação mais estável



Conformação menos estável

PROAC / COSEAC - Gabarito

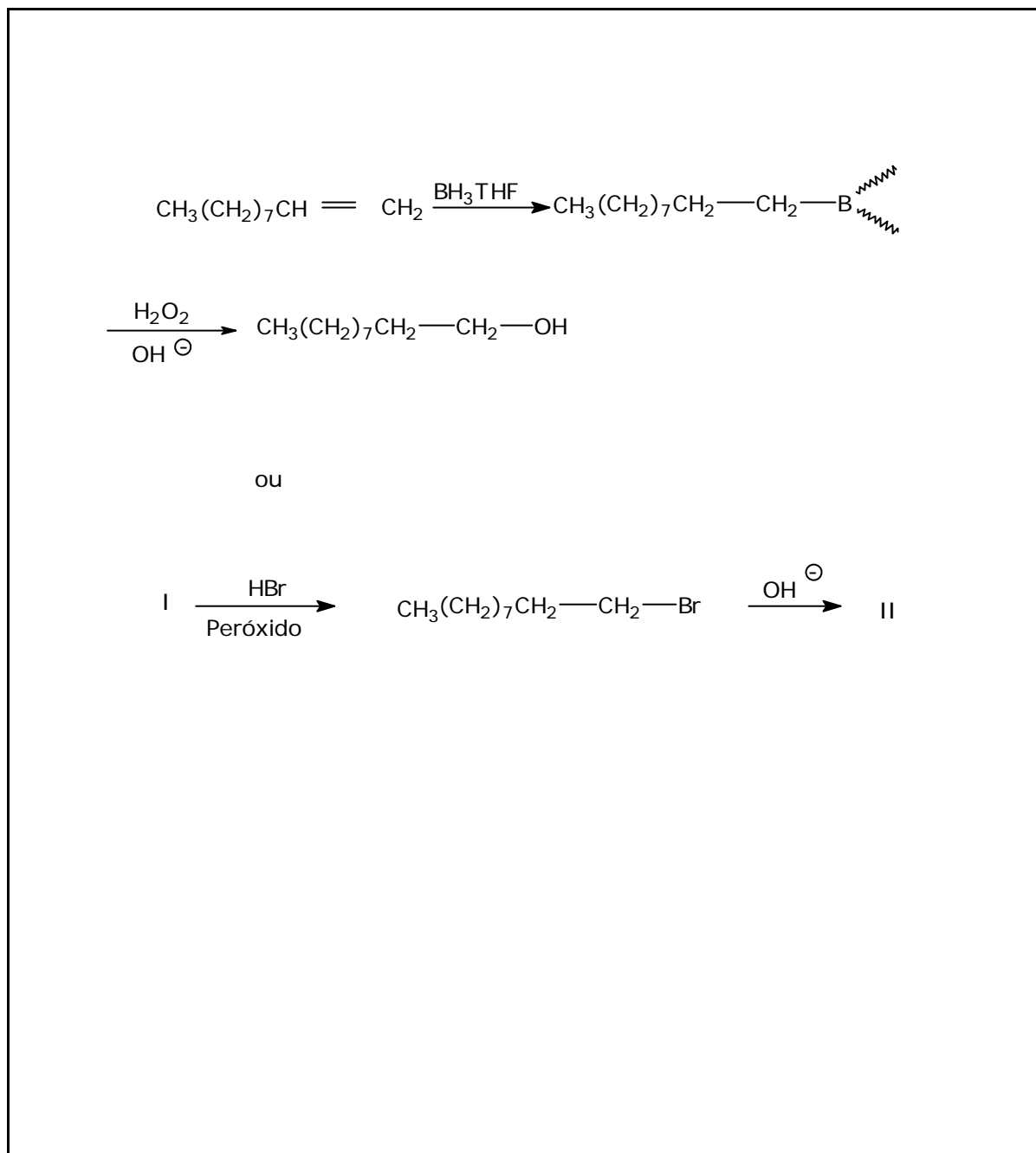
10ª Questão: (1,0 ponto)



Considere o seguinte esquema reacional:



Informe quais as melhores condições reacionais, ou qual a melhor, para a conversão de (I) em (II).



PROAC / COSEAC - Gabarito