

CONCURSO PÚBLICO DE PROVAS E TÍTULOS PARA O CARGO EFETIVO DE PROFESSOR DA CARREIRA DE MAGISTÉRIO SUPERIOR -º 42/2021 – PROGRAD

CHAVE DE CORREÇÃO

1) **QUESTÃO 01** (1,5 pontos) Determine a solubilidade molar do oxalato de cálcio proveniente de uma solução tamponada com pH= 5,0.

Dados : Ácido oxálico: $K_1 = 5,6 \times 10^{-2}$, $K_2 = 5,42 \times 10^{-5}$ e $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-9}$.

Equilíbrio químico: $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Equilíbrio químico com a água: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$

$\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

O cálculo da solubilidade molar será igual a concentração de íons de cálcio(II), uma vez que o oxalato de cálcio é um eletrólito forte e, conseqüentemente, a concentração molar analítica é igual a concentração de equilíbrio do íon cálcio:

Solubilidade = $[\text{Ca}^{2+}]$

A concentração de Ca^{2+} é exclusivamente proveniente da concentração de oxalato de cálcio (CaC_2O_4). Portanto:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \text{solubilidade}$$

A questão determina que o pH = 5,0. Portanto:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ e } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,0 \times 10^{-9}$$

Existem os seguintes equilíbrios em solução:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,7 \times 10^{-9}$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5,6 \times 10^{-2}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 5,42 \times 10^{-5}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \Rightarrow [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_2} \Rightarrow [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{1,0 \times 10^{-5} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{5,42 \times 10^{-5}} \Rightarrow 0,18 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \Rightarrow [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_1} \Rightarrow [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{1,0 \times 10^{-5} \times 0,18 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{5,6 \times 10^{-2}} \Rightarrow [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 3,21 \times 10^{-5} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

CONCURSO PÚBLICO DE PROVAS E TÍTULOS PARA O CARGO EFETIVO DE PROFESSOR DA CARREIRA DE MAGISTÉRIO SUPERIOR -º 42/2021 – PROGRAD

CHAVE DE CORREÇÃO

Temos:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + 0,18 [C_2O_4^{2-}] + 3,21 \times 10^{-5} [C_2O_4^{2-}]$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{[Ca^{2+}]}{1,18}$$

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] \Rightarrow 1,7 \times 10^{-9} = [Ca^{2+}] \times \frac{[Ca^{2+}]}{1,18} \Rightarrow [Ca^{2+}] = \sqrt{1,18 \times 1,7 \times 10^{-9}} \Rightarrow 4,48 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1} \therefore \text{solubilidade} = 4,48 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

2) QUESTÃO 02: (0,25 ponto) Determine a ordem crescente do ponto de ebulição dos compostos *o*-difluor-benzeno e *p*-difluor-benzeno. Justifique a sua resposta

p-difluor-benzeno < *o*-difluor-benzeno

As duas ligações C-F do *p*-difluor-benzeno ficam em posições exatamente opostas do anel e seus momentos de dipolo se cancelam formando uma molécula apolar. A molécula *o*-difluor-benzeno é polar, pois os dipolos das duas ligações C-F não se cancelam. Desta maneira, pode-se afirmar que o ponto de ebulição é maior para o *o*-difluor-benzeno do que para o *p*-difluor-benzeno.

3) QUESTÃO 03 (2,0 pontos) A equação proposta de velocidade de decomposição para a decomposição do ozônio na reação $2O_{3(g)} \rightarrow 3O_{2(g)}$ foi igual a $\frac{k[O_3]^2}{[O_2]}$. O mecanismo foi proposto a partir de duas etapas: $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$ (etapa 1) e $O + O_3 \rightleftharpoons O_2 + O_2$ (etapa 2). As medidas das velocidades das reações elementares diretas indicam que a etapa mais lenta é a segunda etapa e a reação inversa é tão lenta que pode ser ignorada. Demonstre a lei de velocidade de tal mecanismo e justifique se ela está de acordo com a lei observada.

As leis das reações:

$$\text{Etapa 1: } O_3 \rightarrow O_2 + O \text{ (direta)} \Rightarrow v_1 = k_1[O_3] \text{ (rápida)}$$

$$O_2 + O \rightarrow O_3 \text{ (inversa)} \Rightarrow v_1' = k_1'[O_2][O] \text{ (rápida)}$$

$$\text{Etapa 2: } O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 \text{ (direta)} \Rightarrow v_2 = k_2[O][O_3] \text{ (lenta)}$$

$$O_2 + O_2 \rightarrow O + O_3 \text{ (inversa)} \Rightarrow v_2' = k_2'[O_2]^2 \text{ (muito lenta)}$$

A lei de velocidade de decomposição do O_3 :

$$\text{Velocidade total de decomposição} = v_1 + v_1' + v_2 \Rightarrow k_1[O_3] + k_1'[O_2][O] + k_2[O][O_3]$$

Analisando a velocidade efetiva de formação de átomos O e considerando a aproximação do estado estacionário para definir essa velocidade como sendo igual a zero:

CONCURSO PÚBLICO DE PROVAS E TÍTULOS PARA O CARGO EFETIVO DE PROFESSOR DA CARREIRA DE MAGISTÉRIO SUPERIOR -º 42/2021 – PROGRAD

CHAVE DE CORREÇÃO

$$k_1[O_3] + k_1'[O_2][O] + k_2[O][O_3] = 0$$

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$$

Ao substituir essa expressão na lei de velocidade da decomposição do ozônio:

$$\text{Velocidade total de decomposição} = k_1[O_3] - \frac{k_1[O_3]k_1'[O_2]}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]} + \frac{k_1[O_3]k_2[O_3]}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$$

A etapa 2 é lenta em relação à etapa 1 e fazendo a aproximação de $k_2[O][O_3] \ll k_1'[O_2][O]$ ou $k_2[O_3] \ll k_1'[O_2]$. Portanto:

$$\text{Velocidade de decomposição de } O_3 = \left(\frac{2k_1k_2}{k_1'}\right) \frac{[O_3]^2}{[O_2]} = \frac{k[O_3]^2}{[O_2]}$$

Tal equação é exatamente a mesma da lei observada no enunciado da questão. Como o mecanismo está de acordo com a equação balanceada e com a lei de velocidade experimental, pode-se validar o mecanismo proposto.

4) QUESTÃO 04 (0,25 ponto) Escreva as condições de equilíbrio para:

- $C_{(s)} + S_{2(g)} \rightleftharpoons CS_{2(g)}$
- $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(l)}$
- $2SO_{3(g)} + S_{(s)} \rightleftharpoons 3SO_{2(g)}$
- $4CuO_{(s)} \rightleftharpoons 2Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)}$
- $Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons Fe_2O_{(s)} + H_2O_{(l)}$

Resposta

$$(a) K_p = \frac{P_{CS_2}}{P_{S_2}}$$

$$(b) K_p = \frac{1}{P_{N_2} \times (P_{H_2})^3}$$

$$(c) K_p = \frac{(P_{SO_2})^3}{(P_{SO_3})^2}$$

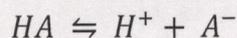
$$(d) K_p = P_{O_2}$$

$$(e) K_p = \frac{1}{(P_{H_2})^1}$$

5) QUESTÃO 05 (1,5 pontos) Qual é a concentração de cada espécie derivada do soluto numa solução de ácido fraco ($HA_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$ $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$) 0,1M? (a) Qual o pH da Solução? e (b) Calcule a percentagem de dissociação desta solução?

CONCURSO PÚBLICO DE PROVAS E TÍTULOS PARA O CARGO EFETIVO DE PROFESSOR DA CARREIRA DE MAGISTÉRIO SUPERIOR -º 42/2021 – PROGRAD

CHAVE DE CORREÇÃO



Resposta:

	HÁ	H ⁺	A ⁻
Concentração Inicial	0,1	0	0
Variação da Concentração	- X	+X	+X
Concentração no Equilíbrio	0,1 - X	X	X

Calculando o valor de "X" usando a equação de equilíbrio do ácido fraco, onde K_a :

$$K_a = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]} \Rightarrow 1,85 \times 10^{-5} = \frac{(X) \times (X)}{(0,1 - X)} \Rightarrow$$

$$1,85 \times 10^{-5} = \frac{(X)^2}{(0,1 - X)} \Rightarrow 1,85 \times 10^{-5} \times (0,1 - X) = (X)^2$$

$$1,85 \times 10^{-5} = \frac{(X)^2}{(0,1 - X)} \Rightarrow 1,85 \times 10^{-5} \times (0,1 - X) = (X)^2 \Rightarrow$$

$$1,85 \times 10^{-6} - 1,85 \times 10^{-5} X = (X)^2$$

$$(X)^2 + 1,85 \times 10^{-5} X - 1,85 \times 10^{-6} = 0$$

Substituído a fórmula quadrática

$$x = \frac{-(1,85 \times 10^{-5}) \pm \sqrt{(1,85 \times 10^{-5})^2 - 4(1)(1,85 \times 10^{-6})}}{2(1)}$$

Resolvendo para X, obtemos

$$X_1 = 0,00136 \text{ mol/L e } X_2 = -0,00136 \text{ mol/L}$$

Rejeitamos a raiz negativa, pois não existe concentração com valor negativo

CONCURSO PÚBLICO DE PROVAS E TÍTULOS PARA O CARGO EFETIVO DE PROFESSOR DA CARREIRA DE MAGISTÉRIO SUPERIOR -º 42/2021 – PROGRAD

CHAVE DE CORREÇÃO

No equilíbrio o $[H^+] = [A^-] = X$, com isso:

$$[H^+] = [A^-] = X = 0,00136 \text{ mol/L}$$

$$[HA] = 0,1 - X = 0,1 - 0,00136 = 0,0987 \text{ mol/L}$$

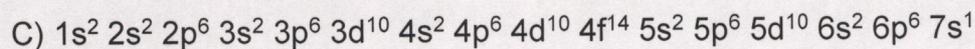
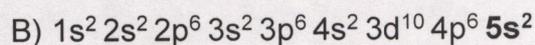
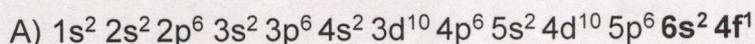
a) O pH da solução é:

$$pH = -\log[H^+] \Rightarrow pH = -\log(0,00136) \Rightarrow pH = -(-2,56) = 2,56 \Rightarrow pH = 2,56$$

b) A percentagem de dissociação é o numero de moles dissociado por litro dividido pelo numero total de moles por litro, vezes 100, ou

$$\% \text{dissociação} = \frac{[A^-]}{[HA]} \times 100 = \frac{0,00136}{0,01} \times 100 = 13,6\%$$

6) QUESTÃO 06 (0,5 ponto) A partir da distribuição eletrônica relacione correspondentemente a segunda coluna com a primeira.



() ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO INTERNA

() ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO EXTERNA

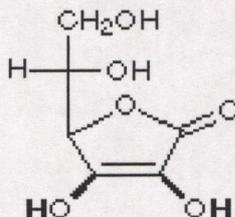
() ELEMENTOS REPRESENTATIVOS

R.: B;A;C.

7) QUESTÃO 07 (1,5 pontos) Observando a estrutura do ácido ascórbico com suas duas constantes de ionização ácida e respectivos potenciais de constante de ionização ácida, comente quais hidrogênios dissociáveis para cada constante.

CONCURSO PÚBLICO DE PROVAS E TÍTULOS PARA O CARGO EFETIVO DE PROFESSOR DA CARREIRA DE MAGISTÉRIO SUPERIOR -º 42/2021 – PROGRAD

CHAVE DE CORREÇÃO

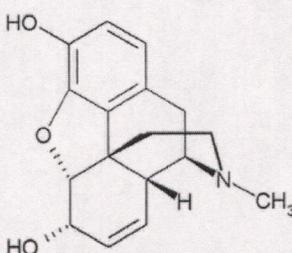


$$K_a 1 = 6.7 \cdot 10^{-5} \qquad pK_a 1 = 4.17$$

$$K_a 2 = 2.5 \cdot 10^{-12} \qquad pK_a 2 = 11.6$$

Primeiro se dissocia um Hidrogênio de um dos OH de carbono sp^2 (pKa 1). Depois dissocia o outro Hidrogênio do OH, que era sp^2 (pKa 2) A diferença significativa dos valores dos potenciais dos Hidrogênios ionizáveis é devido que, após a ionização do primeiro Hidrogênio ionizável, que se ioniza com relativa facilidade quando comparado ao pKa 2, é devido sua estabilidade (atração do Hidrogênio ao oxigênio no pKa 1 é maior do que o segundo. A segunda ionização é mais estabilizada pela deslocalização dos eletros após pKa 1 portanto dificultada sua ionização.

8) QUESTÃO 08 (1,0 ponto) A morfina é uma substância narcótica e sintética (produzida em laboratório), derivada do ópio retirado do leite da papoula. Com uma grande utilidade na medicina, a morfina é usada como analgésico em casos extremos, como traumas, partos, dores pós-operativas, graves queimaduras etc.”



Estrutura da morfina

Com relação à morfina, responda:

- A) Qual sua fórmula molecular ?
- B) A estrutura da morfina, possui quantos carbonos com hibridação sp^2 ?
- C) Na estrutura da morfina tem quantas ligações sigma?
- D) Quais grupos funcionais orgânicos presentes na morfina?

R.: A-: $C_{17}H_{19}NO_3$.

B-8 carbonos com hibridação sp^2

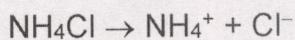
CONCURSO PÚBLICO DE PROVAS E TÍTULOS PARA O CARGO EFETIVO DE PROFESSOR DA CARREIRA
DE MAGISTÉRIO SUPERIOR -º 42/2021 – PROGRAD

CHAVE DE CORREÇÃO

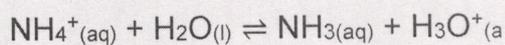
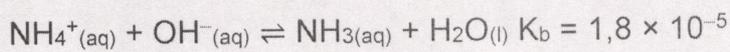
C-43 ligações sigma

D- Fenol, álcool amina, éter

9) **QUESTÃO 09** (1,5 ponto) Determine o pH de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de amônio (NH_4Cl). Justifique a sua resposta. Dado: constante de basicidade do cátion amônio = $1,8 \times 10^{-5}$.



O íon Cl^- é proveniente de um ácido forte (HCl) e, portanto, não existe influência no pH.



$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,2 - x}$$

$$x = 1,06 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 4,98$$

q)