



## PROCESSO DE SELEÇÃO PARA O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DA UFS – 2018.1

### GABARITO DAS QUESTÕES

#### Questão 1)

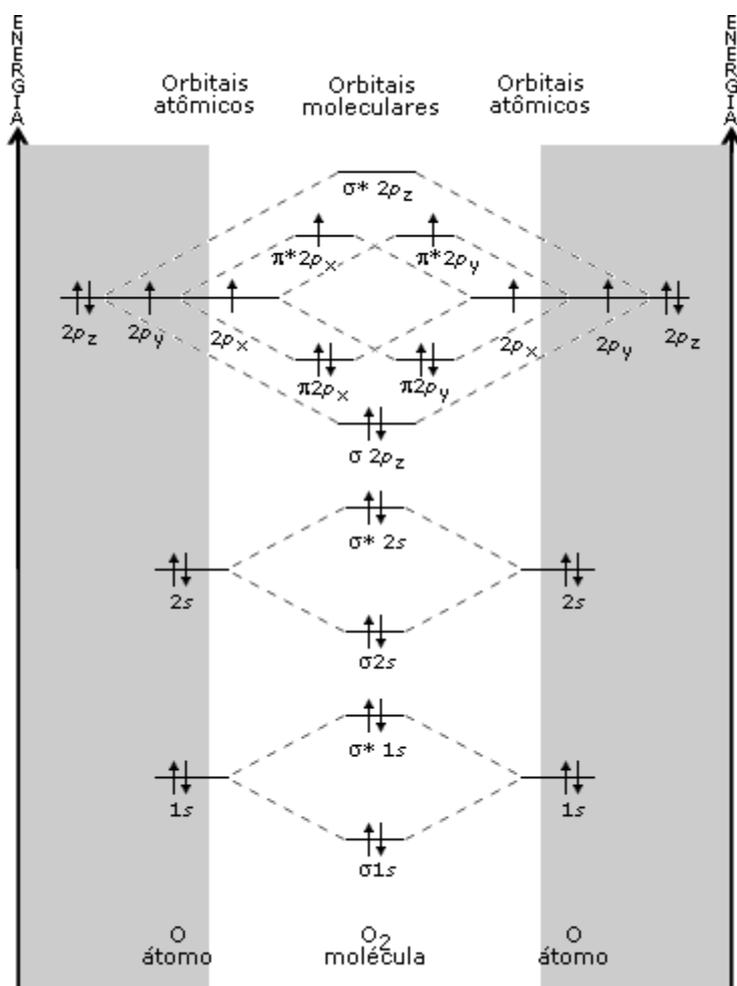
a) Afinidade eletrônica de um elemento é a energia liberada quando um elétron se liga a um átomo na fase gasosa. Espera-se então, a liberação de mais energia quando um elétron se adiciona a um átomo de nitrogênio porque ele é menor que o átomo de carbono e possui carga nuclear efetiva maior. Entretanto, o oposto é observado, pois quando  $C^-$  se forma o elétron adicional ocupa um orbital  $2p$  vazio e na formação do  $N^-$  o elétron adicional deve ocupar um orbital  $2p$  semi-preenchido. A carga efetiva nesse íon é muito menor do que a do átomo neutro, e, por isso, é necessária energia para a formação de  $N^-$ , e a afinidade eletrônica do nitrogênio é menor do que a do carbono

OBS: Os elementos carbono e nitrogênio possuem as seguintes configurações eletrônicas: C:  $1s^2 2s^2 2p^2$  e N:  $1s^2 2s^2 2p^3$ .

b) Energia de ionização é a energia para remover um elétron de um átomo na fase gasosa. Os elementos de um mesmo período apresentam, com aumento do número atômico, maior carga nuclear efetiva dos elétrons de valência e conseqüentemente um menor raio atômico. Portanto, um elemento com maior carga nuclear efetiva exigirá uma energia maior para ionizar um elétron.

#### Questão 2)

a) O diagrama dos níveis de energia dos orbitais atômicos (Figura abaixo), mostra claramente o comportamento paramagnético da molécula de  $O_2$ , pois apresenta dois elétrons desemparelhados nos orbitais moleculares  $\pi^*$ .



b) Porque as duas teorias sugerem que a molécula de O<sub>2</sub> possui todos os elétrons emparelhados, isto é, propriedade diamagnética.

### Questão 3



$$K_b = [\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{NH}_2]$$

$$K_b = 3,6 \times 10^{-4} = (x) \cdot (x) / (0,20 - x)$$

$$x = 8,5 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log(8,5 \times 10^{-3}) = 2,07, \text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 11,93$$

protonado (%) =  $8,5 \times 10^{-3} / 0,20 \times 100\% = 4,2\%$

### Questão 4)

a)

$\text{Ca(OH)}_2$ :

$$[\text{OH}^-] = (5,5 \times 10^{-6} / 0,01)^{1/2} = 0,023$$

$\text{Mg(OH)}_2$ :

$$[\text{OH}^-] = (1,1 \times 10^{-11} / 0,05)^{1/2} = 1,5 \times 10^{-5}$$

Pode-se concluir que os hidróxidos precipitam na ordem  $\text{Mg(OH)}_2$  em  $1,5 \times 10^{-5}$  mol/L de  $\text{OH}^-$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  em 0,023 mol/L de  $\text{OH}^-$ .

b)

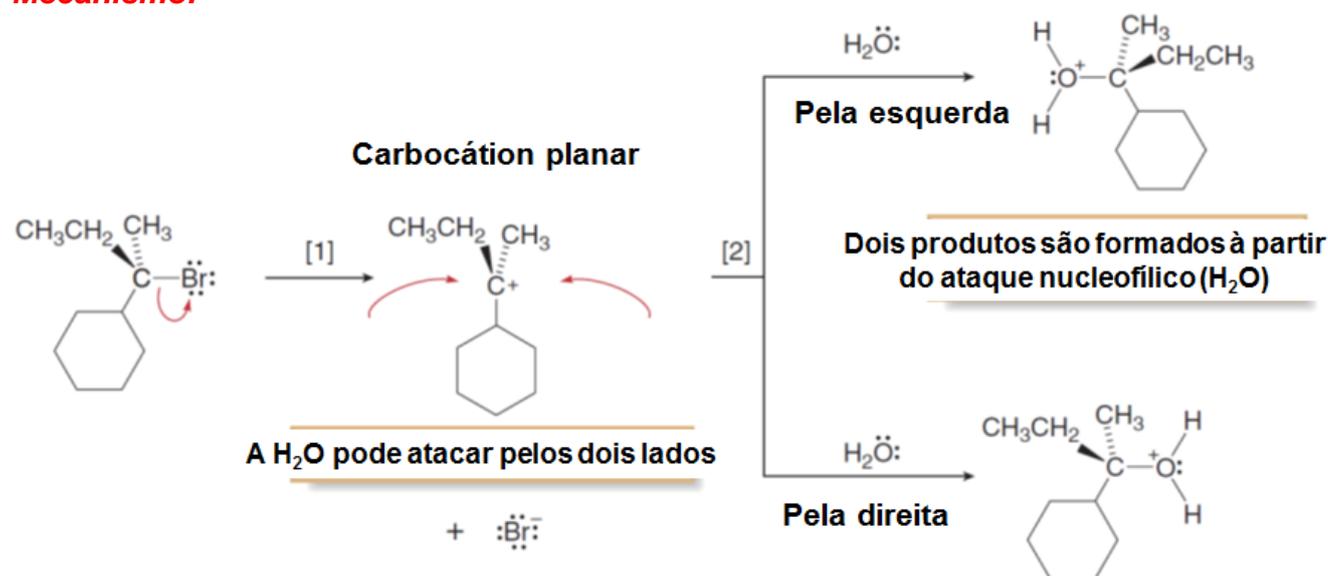
$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,1 \times 10^{-11} / (0,023)^2 = 2,1 \times 10^{-8}$$

### Questão 5) :

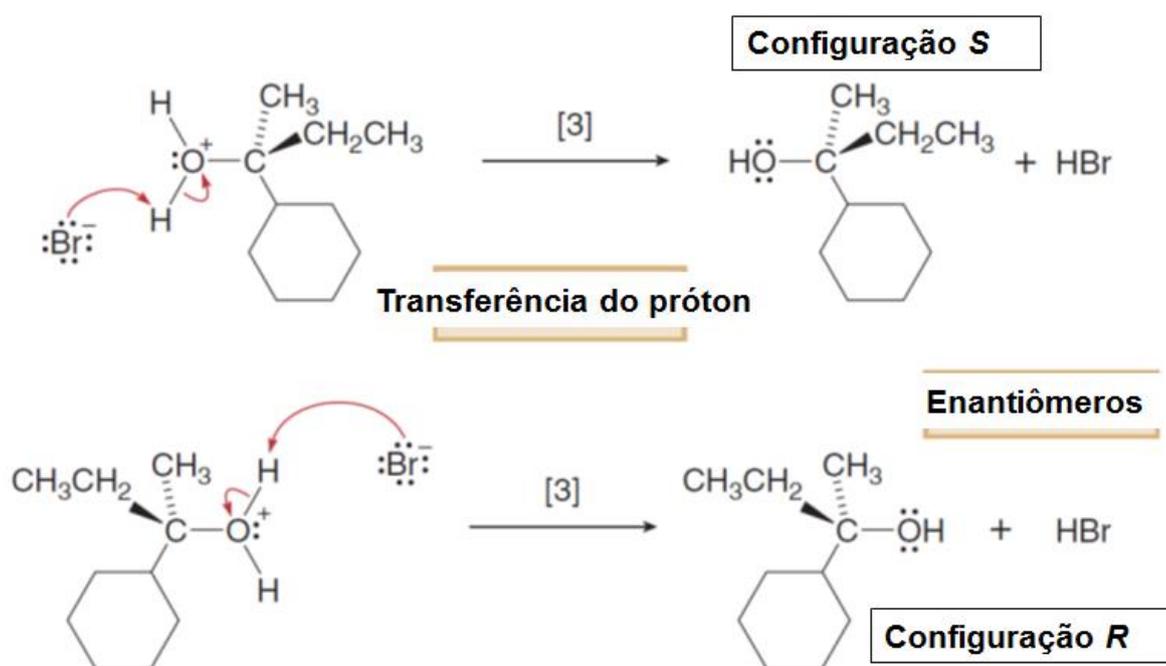
Como temos como substrato um haleto de alquila terciário e um nucleófilo fraco ( $\text{H}_2\text{O}$ ), a reação segue o mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}1$ .

Assim, o mecanismo inicia-se pela saída do grupo abandonador,  $\text{Br}^-$ , formando o carbocátion terciário, que é planar. A água, pode atacar o carbocátion pelos dois lados, formando dois produtos.

**Mecanismo:**



A **terceira etapa** da reação envolve a captura do próton (ou transferência do próton) pelo íon brometo ( $\text{Br}^-$ ), formando HBr. As configurações do centro estereogênico de cada produto está indicada no mecanismo abaixo.



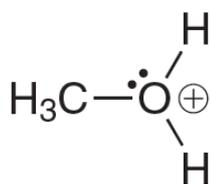
### Questão 6:

a) Ao **íon A** é atribuído o valor de  $\text{p}K_a = -2,2$ ; ao **íon B** é atribuído o valor de  $\text{p}K_a = 10,5$ .

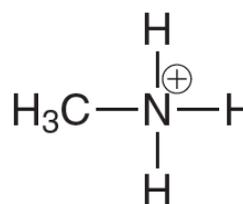
b) O **íon A** é o mais ácido, por isso que a ele foi atribuído o valor de  $\text{p}K_a$  menor (-2,2), enquanto o **íon B** é o menos ácido, por isso seu  $\text{p}K_a$  é maior (10,5).

A explicação para esta atribuição deve-se a eletronegatividade de cada elemento diretamente ligado ao hidrogênio ácido. No **íon A**, o hidrogênio ácido está ligado diretamente ao átomo de oxigênio, enquanto que no **íon B**, o hidrogênio ácido está ligado diretamente ao átomo de nitrogênio.

Sabendo que o oxigênio é mais eletronegativo do que o nitrogênio, ele polariza mais a ligação na sua direção, facilitando a saída do hidrogênio como próton ( $\text{H}^+$ ). Já o nitrogênio polariza menos quando comparado ao oxigênio, por isso é menos ácido. Além disso, as bases conjugadas formadas, a  $\text{H}_2\text{O}$  (para o **íon A**) e o  $\text{NH}_3$  (para o **íon B**), reforçam esta atribuição, pois a  $\text{H}_2\text{O}$  é uma base mais fraca (pois é proveniente de um ácido conjugado mais forte) do que o  $\text{NH}_3$  (que é proveniente de um ácido conjugado mais fraco).



**A**  
 $\text{p}K_a = -2,2$



**B**  
 $\text{p}K_a = 10,5$

### Questão 7:

a) considerando como duas etapas: aquecimento a p cte ( $\Delta S_1$ ), seguido de expansão isotérmica ( $\Delta S_2$ ), temos:  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ ;  $C_p = 2,5R$

$$\Delta S_1 = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} = 21 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_2 = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{p_i}{p_f} = -14,4 \text{ J/K}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 6,66 \text{ J/K}$$

b) calculam-se inicialmente as temperaturas nos dos estados, usando-se  $pV=nRT$ :

$$T_i = 243,9 \text{ K e } T_f = 292,7 \text{ K.}$$

Novamente, consideram-se duas etapas: aquecimento a p cte ( $\Delta S_1$ ), seguido de expansão isotérmica ( $\Delta S_2$ ), temos:  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ ;  $C_p = 2,5R$

$$\Delta S_1 = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} = 9,477 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_2 = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{p_i}{p_f} = 4,638 \text{ J/K}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 14,1 \text{ J/K}$$

c) neste caso temos somente uma expansão isotérmica:

$$\Delta S_2 = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 8,06 \text{ J/K}$$

### Questão 8:

A energia total requerida para remover 1 mol de elétrons, em J, é dada por:  $E = 216,313 \times 10^3 \text{ J}$ ; Portanto, a energia necessária por elétron, que corresponde à função de trabalho  $\phi = 3,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

Isso corresponde a um fóton de:  $\lambda = \frac{hc}{E} = 552 \text{ nm}$



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
Programa de Pós-graduação em Química  
PPGQ



Para um fóton de  $\lambda = 432 \text{ nm}$ , a energia é:  $E = \frac{hc}{\lambda} = 4,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Portanto, a energia cinética do elétron será:  $E_C = E_{\text{fóton}} - \phi = 1 \times 10^{-19} \text{ J}$

A energia total requerida para remover 1 mol de elétrons, em J, é dada por:  $E = 216,313 \times 10^3 \text{ J}$ ;  
Portanto, a energia necessária por elétron, que corresponde à função de trabalho  $\phi = 3,6 \times 10^{-19} \text{ J}$   
Isso corresponde a um fóton de:  $\lambda = \frac{hc}{E} = 552 \text{ nm}$

Para um fóton de  $\lambda = 432 \text{ nm}$ , a energia é:  $E = \frac{hc}{\lambda} = 4,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Portanto, a energia cinética do elétron será:  $E_C = E_{\text{fóton}} - \phi = 1 \times 10^{-19} \text{ J}$