

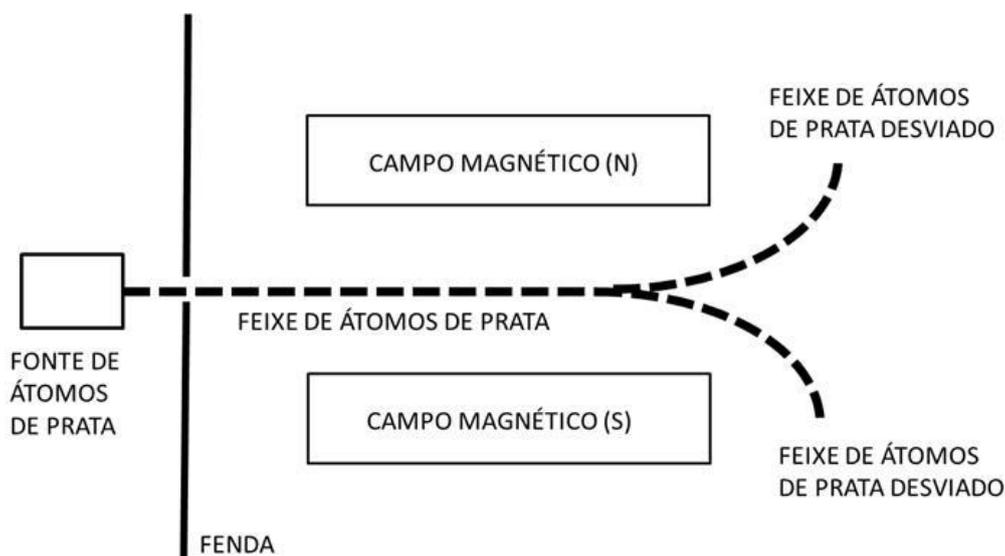


PROCESSO DE SELEÇÃO PARA O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DA UFS – 2013.2 GABARITO

Questão 1)

- Se os átomos neutros não possuírem elétrons desemparelhados ($\uparrow\downarrow$), o feixe de elétrons não sofrerá nenhum desvio. Se os átomos possuírem elétrons desemparelhados (*spin*, \uparrow), o feixe sofrerá desvios. Parte dos átomos sofrerá um desvio numa direção do campo magnético e outra parte dos átomos sofrerá um desvio na direção oposta, pois apenas dois valores de *spin* são possíveis. Isso ocorre porque o elétron possui momento magnético (toda carga negativa em movimento gera um campo magnético). Átomos com elétrons desemparelhados possuem propriedades magnéticas e interagem com campos magnéticos externos. Nos átomos com todos os elétrons emparelhados não se observa o desvio, pois os *spins* estão acoplados ($\uparrow\downarrow$), anulando o magnetismo.

- Stern e Gerlach utilizaram um feixe de átomos de prata, pois a configuração eletrônica do elemento é $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$. Ou seja, a prata neutra possui um elétron desemparelhado (\uparrow). Como o elétron desemparelhado possui momento magnético (*spin*), o feixe dos átomos de prata sofrerá desvios quando um campo magnético externo for aplicado, conforme a ilustração abaixo. Como os átomos estão distribuídos aleatoriamente no feixe, eles se dividirão em dois feixes, conforme a orientação do *spin* de cada átomo. Deve-se lembrar que apenas duas orientações do *spin* são possíveis, por isso dois feixes de átomos de prata são observados no final do experimento.

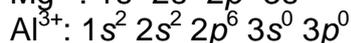
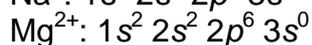
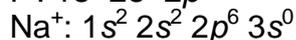
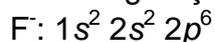




Questão 2)

A ordem crescente de tamanho das espécies químicas é Al^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ e F^- .

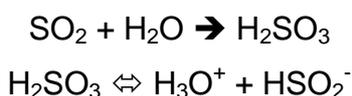
As configurações eletrônicas são:



Todas as espécies químicas são isoeletrônicas. O F^- é uma base de Lewis, pois possui pares de elétrons livres para serem doados.

Na^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} são ácidos de Lewis, pois possuem orbitais desocupados no nível 3 para receberem elétrons.

Questão 3)



Então com as massas atômicas obtidas na tabela periódica, temos uma massa molar do SO_2 de $\text{MM}_{\text{SO}_2} = (1 \times 32,1) + (2 \times 16,0) = 64,1 \text{ g mol}^{-1}$. Considerando a dissolução de 1,6 g de SO_2 que equivale a 0,025 mol em 250 cm^3 de água, temos uma solução resultante com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

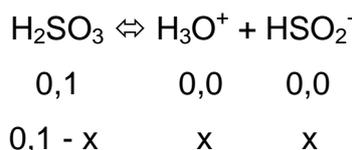
$$64,1 \text{ g} \rightarrow 1 \text{ mol}$$

$$1,6 \text{ g} \rightarrow x \quad x = 0,025 \text{ mol}$$

$$0,025 \text{ mol} \rightarrow 250 \text{ cm}^3$$

$$y \rightarrow 1000 \text{ cm}^3 \quad y = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

Considerando que $\text{p}K_{a2}$ é muito maior que $\text{p}K_{a1}$ atribuímos que a contribuição na produção de H_3O^+ será majoritariamente da espécie H_2SO_3 , logo trataremos o sistema como um ácido monoprotico.



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$$

$1,26 \cdot 10^{-2} = \frac{(x \cdot x)}{(0,1 - x)}$; com base no valor da constante K_{a1} , x não deve ser desprezado do denominador, então, resolvendo:



$x^2 + 1,26 \cdot 10^{-2} x - 1,26 \cdot 10^{-3} = 0$; resolvendo aplicando a equação de Bhaskara “ $x = [-b \pm \sqrt{(b^2 - 4ac)}] / 2a$], chegamos as raízes: $x = 2,97 \cdot 10^{-2}$; e $x' = -4,23 \cdot 10^{-2}$.

Sendo a raiz lógica, $x = 2,97 \cdot 10^{-2} = [H_3O^+]$; pH= 1,53.

Questão 4)

Consideramos uma alíquota de 25 mL de amostra, e o consumo de 12,5 mL de EDTA 0,035 mol L⁻¹. Sabendo que a reação de complexação do EDTA ocorre com uma estequiometria de 1:1 com cátions como o Ca²⁺ e Mg²⁺, e que no pH proposto na questão as duas espécies estão presentes na forma iônica. Então:

0,035 mol → 1000 mL

y → 12,5 mL

$y = 4,37 \times 10^{-4}$ mol EDTA = Ca²⁺ + Mg²⁺

Temos então:

$4,37 \times 10^{-4}$ mol de Ca²⁺ + Mg²⁺ → 25 mL
→ 1000 mL

$y = 1,75 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹

CaCO₃ = 100 g mol⁻¹

100 g → 1 mol

y → $1,75 \times 10^{-2}$ mol

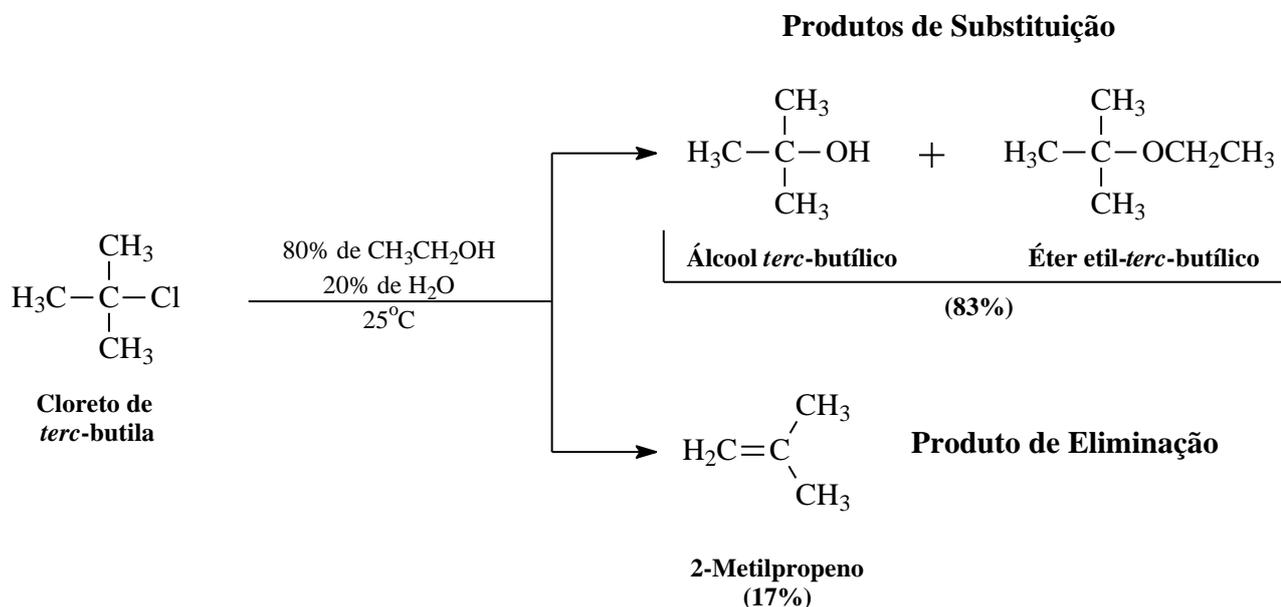
$x = 1,75$ g CaCO₃ L⁻¹ amostra o que equivale a

1750 mg CaCO₃ L⁻¹ amostra

Questão 5)

- Moléculas do mesmo composto: (S)
- Diastereoisômeros: esquerda (2S,3S); direita (2S,3R)
- Diastereoisômeros: esquerda, cis (4S); direita, trans (4R)
- Moléculas do mesmo composto: (2R, 3S)

Questão 6)



Questão 7)

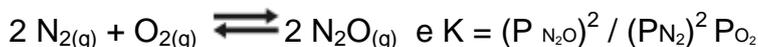
A teoria das colisões das reações se aplica à reações em fase gasosa. Segundo tal teoria, uma reação só ocorre se as moléculas reagentes colidem com uma energia cinética no mínimo igual à energia de ativação, e elas só o fazem se tiverem a orientação correta, ou seja, dependem da direção na qual as moléculas que estão se movendo colidem.

A teoria do complexo ativado se aplica não só para as reações de fase gasosa, mas também para reações em solução sendo bem mais abrangente que a teoria das colisões. Segundo esta teoria, uma reação só ocorre se duas moléculas adquirem energia suficiente, talvez do solvente ao redor, para formar um complexo ativado e transpor uma barreira energética.



Questão 8)

a) O equilíbrio é:



As pressões parciais iniciais (a partir de $p_j = n_j RT/V$) são

$$P_{\text{N}_2} = (0,482 \text{ mol}) \times (8,3145 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{bar}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (800 \text{ K}) / 10,0 \text{ L} = 3,21 \text{ bar}$$

$$P_{\text{O}_2} = (0,933 \text{ mol}) \times (8,3145 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{bar}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (800 \text{ K}) / 10,0 \text{ L} = 6,21 \text{ bar}$$

		N_2	O_2	N_2O
Etapa 1	Pressão parcial inicial	3,21	6,21	0
Etapa 2	Mudança na pressão parcial	- 2x	-x	+2x
Etapa 3	No equilíbrio	3,21 - 2x	6,21 - x	2x

Substituir na expressão de K

$$K = (P_{\text{N}_2\text{O}})^2 / (P_{\text{N}_2})^2 P_{\text{O}_2} = (2x)^2 / (3,21 - 2x)^2 (6,21 - x)$$

Como K é muito pequeno (na ordem de 10^{-28}) podemos estimar que x será um número muito pequeno de forma que podemos reescrever como:

$$K = (2x)^2 / (3,21)^2 (6,21) \quad 3,20 \times 10^{-28} = (2x)^2 / (3,21)^2 (6,21) \quad x = 7,20 \times 10^{-14}$$

Conforme estimamos anteriormente, de fato, o valor de x é muito pequeno. Podemos concluir que no equilíbrio temos:

$$P_{\text{N}_2\text{O}} = 3,21 - 2x = 3,21 \text{ bar} \quad P_{\text{N}_2} = 6,21 - x = 6,21 \text{ bar} \quad P_{\text{N}_2\text{O}} = 2x = 1,4 \times 10^{-13} \text{ bar}$$

b) Mediante o baixo valor da constante de equilíbrio K (na ordem de 10^{-28}) há uma indicação de que a reação nestas condições não favorece a formação dos produtos, ou seja, do óxido nitroso. Isto é comprovado pelos valores de pressões parciais obtidos, enquanto as pressões de nitrogênio e oxigênio são significativas, a de óxido nitroso é praticamente desprezível concluindo que, nestas condições a quantidade de óxido nitroso é baixa e não favorecida.

Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr.

Pres. Com. Proc. Seletivo NPGQ