



GABARITO DO PROCESSO DE SELEÇÃO PARA O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DA UFS – 2015.1

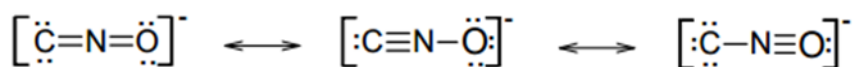
Questão 1)



- a) A cada novo elétron retirado do átomo (ou cátion) maior será a energia de ionização subsequente. Isso se deve ao aumento da carga nuclear efetiva.
- b) Porque ocorre a mudança para um nível mais interno, ou seja, mais próximo do núcleo e portanto, maior a força de atração.

Questão 2)

a)



$$CF(C) = -2$$

$$CF(C) = -1$$

$$CF(C) = -3$$

$$CF(N) = 1$$

$$CF(C) = 1$$

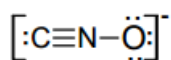
$$CF(C) = 1$$

$$CF(O) = 0$$

$$CF(C) = -1$$

$$CF(C) = 1$$

b)



Estrutura mais razoável, pois apresenta os menores valores de carga de carga formal.

Questão 3)

Para resolver o equilíbrio $\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(g)}$, onde $K_c = [\text{NO}]^2 / [\text{N}_2] [\text{O}_2]$, precisamos das concentrações molares dos reagentes, considerando a composição química do ar e que o mesmo encontra-se em equilíbrio.

$$[\text{N}_2] = 780 \text{ mL} / 1000 \text{ mL} = 975 \text{ g} / 1000 \text{ mL} = 35 \text{ mol} / 1000 \text{ mL}$$

$$[\text{O}_2] = 210 \text{ mL} / 1000 \text{ mL} = 296 \text{ g} / 1000 \text{ mL} = 9 \text{ mol} / 1000 \text{ mL}$$



Com estas concentrações podemos aplicar na relação do equilíbrio após encontrar o valor de K_c a partir de K_p .

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} ; K_c = 5 \times 10^{-31} (0,082 * 298)^{-(2-2)} ; K_c = 5 \times 10^{-31} (0,082 * 298)^{-(0)} ; K_c = 5 \times 10^{-31}$$

Logo,

$$5 \times 10^{-31} = [\text{NO}]^2 / 35 * 9 ; 315 * 5 \times 10^{-31} = [\text{NO}]^2 ;$$

$$[\text{NO}] = 1,2 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1} \text{ ou } 3,7 \times 10^{-13} \text{ g L}^{-1} \text{ ou } \sim 4 \text{ g L}^{-1}$$

Considerando que a reação apresenta entalpia positiva, ou seja, endotérmica, em dias mais quentes a reação deve deslocar para a produção de NO, aumentando sua concentração no ar.

Questão 4)

Considerando que o ácido fosfórico possui 3 hidrogênios ionizáveis e que foram gastos 6,9 mL de NaOH para atingir o segundo ponto de equivalência, podemos prever o volume que seriam gastos para a neutralização completa:

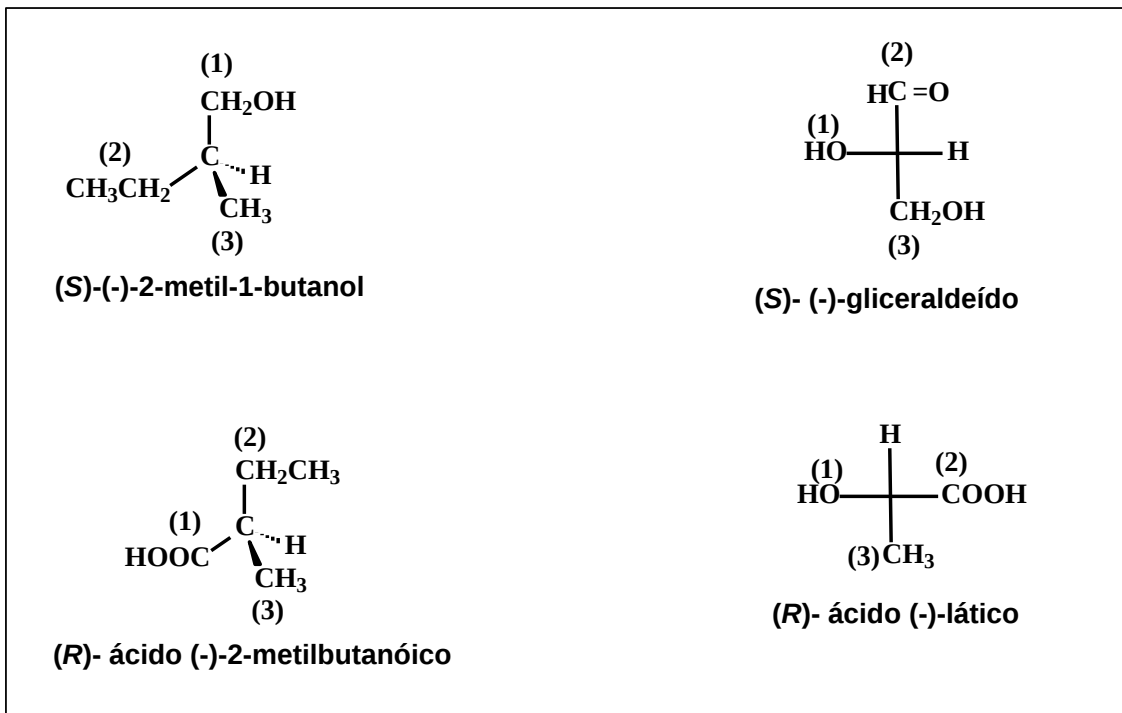
$$6,9 \text{ mL} \Rightarrow 2 \text{ P Eq}$$

$$x \text{ mL} \Rightarrow 3 \text{ P Eq}$$

$$x = 10,35 \text{ mL de NaOH } 0,05 \text{ mol L}^{-1}, \text{ o que equivale a } 5,17 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Como já está considerado a relação estequiométrica entre o ácido e a base, temos $5,17 \times 10^{-4}$ mol de H_3PO_4 na alíquota de 10 mL que foi titulada. Ajustando para percentagem teremos $5,17 \times 10^{-3}$ mol %, que convertido em massa é 0,51% (m/v), que ainda pela conversão pela densidade pode ser expresso em % (v/v) chegando ao resultado de 0,27% (v/v), ou seja, o refrigerante está com o teor de H_3PO_4 de acordo com o permitido.

Questão 5)

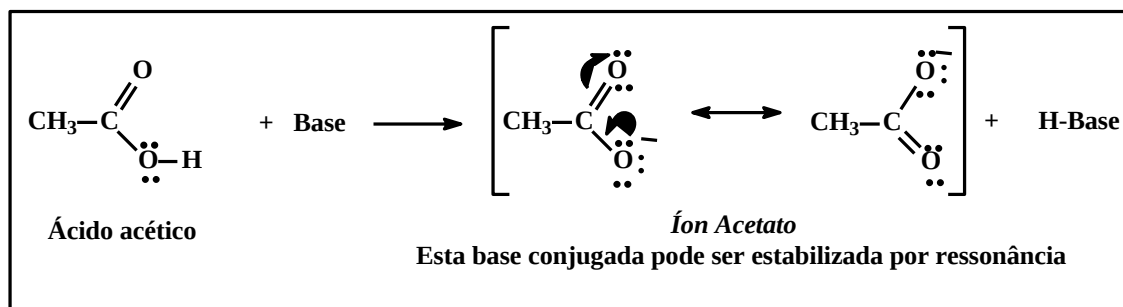


Questão 6)

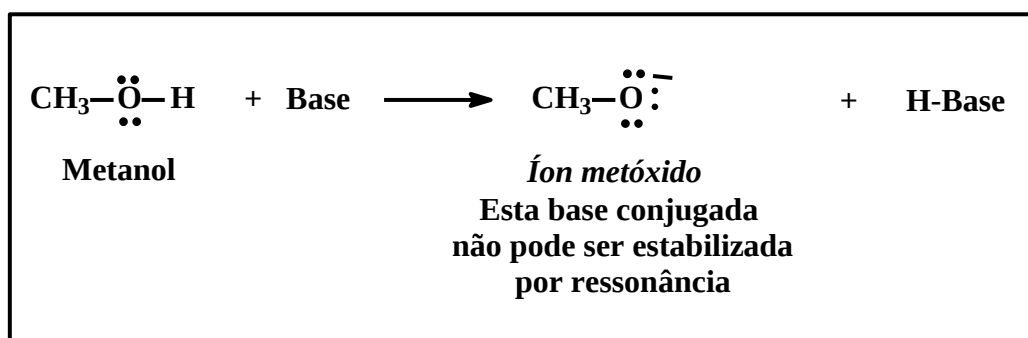
A afirmação está incorreta, pois deveria ser: **“Quanto mais ácido é um composto, mais estável é sua base conjugada”**.

Os valores de pK_a mostrados nos compostos apresentados no quadro evidenciam a maior acidez do hidrogênio proveniente do ácido acético em relação ao do metanol.

Quando o ácido acético reage com uma base forma-se o íon acetato (base conjugada do ácido acético). Nesta espécie, a carga negativa gerada pode ser deslocalizada ao longo da cadeia, como podemos ver pelas estruturas de ressonância geradas, que estão representadas abaixo. Esta deslocalização da carga, gerando as estruturas de ressonância, imprime à estrutura do acetato uma maior estabilidade



Por outro lado, quando o metanol reage com uma base forma-se o íon metóxido (base conjugada do metanol). Nesta espécie, a carga negativa gerada é localizada, não podendo ser estabilizada por ressonância como ocorre com o íon acetato. Sendo assim, esta base é menos estável, sendo, por isso, bastante reativa.



Assim, concluímos que o ácido acético é mais ácido do que o metanol porque ele gera uma base conjugada mais estável.

Questão 7)

Etapa 1 (fusão de 1 mol de água a 0 °C e 1 atm):

$$\Delta S_1 = \Delta_{\text{fus}} H^\circ / T = 6000 \text{ J mol}^{-1} / 273 \text{ K} = \mathbf{21,98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

Etapa 2 (aquecimento de 1 mol de água a 1 atm de 0 °C até 100 °C):

$$\Delta S_2 = C_{p,m} \cdot \ln(T_f/T_i) = 75,42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln(373 \text{ K} / 273 \text{ K}) = \mathbf{23,54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

Etapa 3 (vaporização de 1 mol de água a 100 °C e 1 atm):

$$\Delta S_3 = \Delta_{\text{vap}} H^\circ / T = 40,66 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} / 373 \text{ K} = \mathbf{108,85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \mathbf{154,37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$



Questão 8)

a)

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A e^{\frac{E_a}{RT_1}}}{A e^{\frac{E_a}{RT_2}}} = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$
$$\frac{k_1}{k_2} = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] = \exp \left[\frac{5500}{8,314} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{300} \right) \right]$$
$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-1,1} = 0,332$$
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1}{nk_1} = \frac{1}{n} = 0,332$$

n = 3, ou seja, a constante triplica.

b)

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A e^{\frac{E_a}{RT_1}}}{A e^{\frac{E_a}{RT_2}}} = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$
$$\frac{1}{2} = \exp \left[\frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{300} \right) \right]$$
$$0,5 = \exp[-2 \cdot 10^{-4} E_a]$$
$$E_a = \frac{\ln 0,5}{-2 \cdot 10^{-4}} = 3,465 \text{ kJ mol}^{-1}$$