

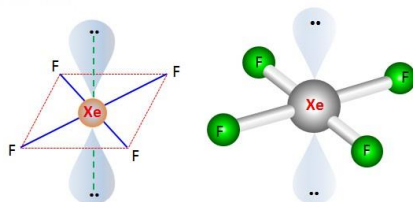
GABARITO DO PROCESSO DE SELEÇÃO PARA O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DA UFS DOUTORADO – 2015.1

Questão 1)

- (a) energia de ionização $\text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + e^-$
afinidade eletrônica $\text{Cl}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(g)}$
- (b) O sódio é paramagnético, apresenta elétrons no orbital s desemparelhado.
- (c) $n = 3, l = 1, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$ (considerando o 1º elétron de spin $+\frac{1}{2}$)

Questão 2)

- (a) O xenônio pertence ao grupo dos gases nobres, que recebem esse nome devido à baixa reatividade. Até a data em questão não era conhecida nenhuma substância composta que representasse um gás nobre em sua composição. A partir de então, os gases nobres deixaram de ser considerados tão inertes.



- (c) Geometria molecular XeF_4 : Segiempat datar, apolar.

Questão 3)

12,5 mL (Fe^{3+} e Cu^{2+}) consumiram 8,03 mL de EDTA 0,02541 mol L⁻¹, logo temos:

$$n_{\text{EDTA}} = 0,00803 \text{ L} \times 0,02541 \text{ mol L}^{-1} = 2,04 \times 10^{-4} \text{ mol}; \text{ e } n_{\text{EDTA}} = n_{\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}}$$

25 mL (Fe^{3+} e Cu^{2+}) tratados com $\text{NH}_4\text{F} \Rightarrow (\text{Cu}^{2+}) + (\text{Fe}^{3+}/\text{NH}_4\text{F}) \Rightarrow$ tratados com tiouréia $\Rightarrow (\text{Cu}^{2+}/\text{tiouréia}) + (\text{Fe}^{3+}/\text{NH}_4\text{F}) \Rightarrow$ tratados com 12,5 mL de EDTA 0,02541 mol L⁻¹ $\Rightarrow (\text{Cu}^{2+}/\text{tiouréia}) + (\text{Fe}^{3+}/\text{EDTA})$.

$$n_{\text{EDTA ini}} = 0,0125 \text{ L} \times 0,02541 \text{ mol L}^{-1} = 3,17 \times 10^{-4} \text{ mol}$$



$$n_{\text{EDTA final}} = n_{\text{Pb}^{2+}} = 0,00988 \text{ L} \times 0,00941 \text{ mol L}^{-1} = 9,30 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = n_{\text{EDTA ini}} - n_{\text{EDTA final}} = 2,25 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Temos então:

$$2,25 \times 10^{-4} \text{ mol Fe}^{3+} \Rightarrow 25 \text{ mL amostra}$$

$$X \text{ mol Fe}^{3+} \Rightarrow 12,5 \text{ mL amostra} \quad X = 1,12 \times 10^{-4} \text{ mol Fe}^{3+}$$

Se:

$(\text{Fe}^{3+} \text{ e } \text{Cu}^{2+}) = 2,04 \times 10^{-4} \text{ mol menos } (\text{Fe}^{3+}) = 1,12 \times 10^{-4} \text{ mol}$, temos $9,17 \times 10^{-5} \text{ mol Cu}^{2+}$ em 12,5 mL de amostra, logo, $[\text{Cu}^{2+}] = 7,34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Questão 4)

a) $(\text{HCOOH } 20 \text{ mL } 0,200 \text{ mol L}^{-1}) + (45 \text{ mL H}_2\text{O dest.})$

$$n_{\text{HCOOH}} = 0,02 \text{ L} \times 0,200 \text{ mol L}^{-1} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{HCOOH}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,045 \text{ L} = 8,88 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$



$$8,88 \times 10^{-2} - x \quad x \quad x$$

$$K_a = 1,8 \times 10^{-4} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HCOO}^-] / [\text{HCOOH}] = x^2 / 8,88 \times 10^{-2} - x$$

$$x^2 + 1,8 \times 10^{-4} x - 1,60 \times 10^{-5} = 0; \text{ tendo } x = 3,91 \times 10^{-3} \text{ e } x' = -4,09 \times 10^{-3}$$

$$x = 3,91 \times 10^{-3} = [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ logo pH} = 2,40$$

b) $(\text{HCOOH } 20 \text{ mL } 0,200 \text{ mol L}^{-1}) + (25 \text{ mL NaOH } 0,160 \text{ mol L}^{-1})$

$$n_{\text{HCOOH}} = 0,02 \text{ L} \times 0,200 \text{ mol L}^{-1} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,025 \text{ L} \times 0,160 \text{ mol L}^{-1} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



Considerando a hidrólise do ânion:

$$[\text{HCOO}^-] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,045 \text{ L} = 8,88 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$



$$K_b = [\text{HCOOH}] [\text{OH}^-] / [\text{HCOO}^-] = K_w / K_a = x^2 / 8,88 \times 10^{-2} - x = 5,55 \times 10^{-11}$$

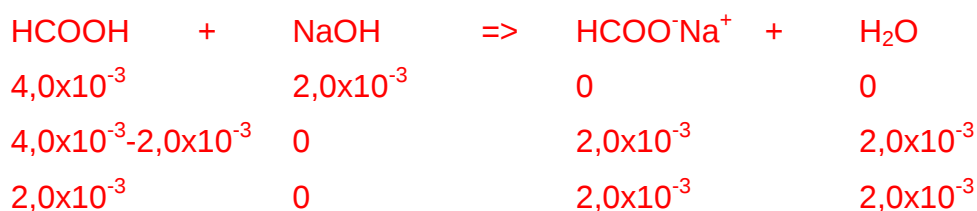
Considerando $x \ll 8,88 \times 10^{-2}$, temos:

$$x = \sqrt{(5,55 \times 10^{-11} \cdot 8,88 \times 10^{-2})}; x = 2,22 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} = [\text{OH}^-]; \text{ logo } \text{pOH} = 5,65 \text{ e } \text{pH} = 8,34$$

c) ($\text{HCOOH } 20 \text{ mL } 0,200 \text{ mol L}^{-1}$) + ($10 \text{ mL NaOH } 0,200 \text{ mol L}^{-1}$)

$$n_{\text{HCOOH}} = 0,02 \text{ L} \times 0,200 \text{ mol L}^{-1} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,010 \text{ L} \times 0,200 \text{ mol L}^{-1} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



$$[\text{HCOOH}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,03 \text{ L} = 6,66 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HCOO}^-] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,03 \text{ L} = 6,66 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{HCOO}^-] / [\text{HCOOH}]$$

$$\text{pH} = 3,74 + \log 6,66 \times 10^{-2} / 6,66 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 3,74$$

d) ($\text{HCOOH } 20 \text{ mL } 0,200 \text{ mol L}^{-1}$) + ($25 \text{ mL HCOO}^- 0,200 \text{ mol L}^{-1}$)

$$n_{\text{HCOOH}} = 0,02 \text{ L} \times 0,200 \text{ mol L}^{-1} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCOO}^-} = 0,025 \text{ L} \times 0,200 \text{ mol L}^{-1} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{HCOOH}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,045 \text{ L} = 8,88 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HCOO}^-] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,045 \text{ L} = 1,11 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

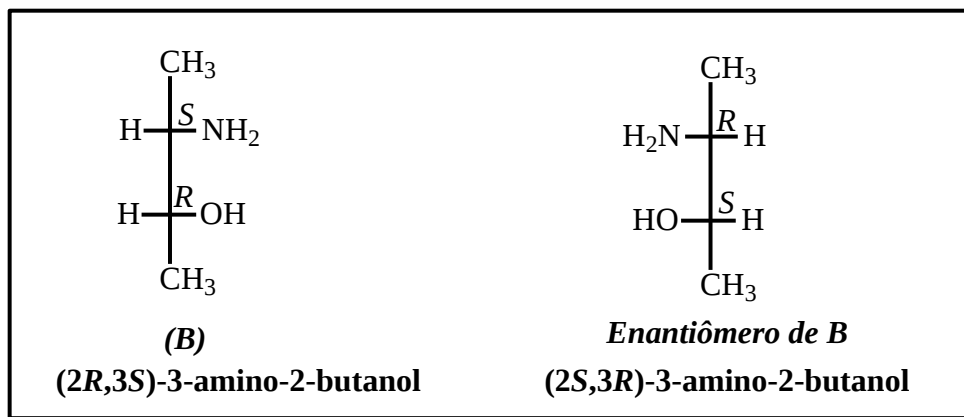
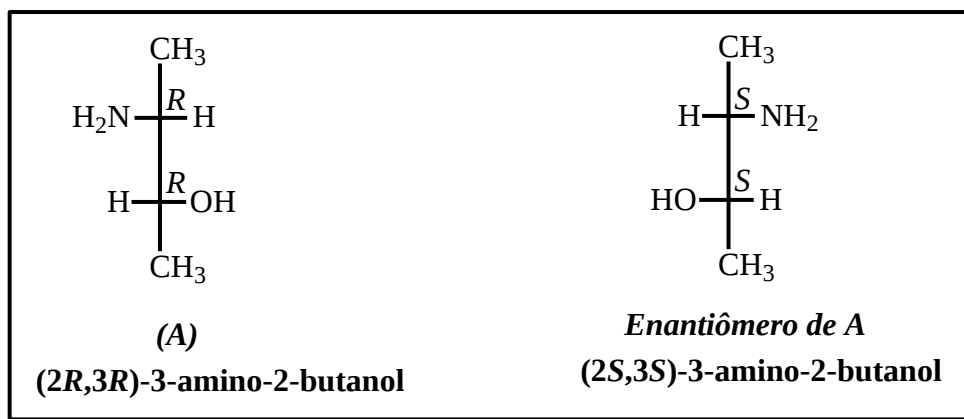
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{HCOO}^-] / [\text{HCOOH}]$$

$$\text{pH} = 3,74 + \log 1,11 \times 10^{-1} / 8,88 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 3,84$$

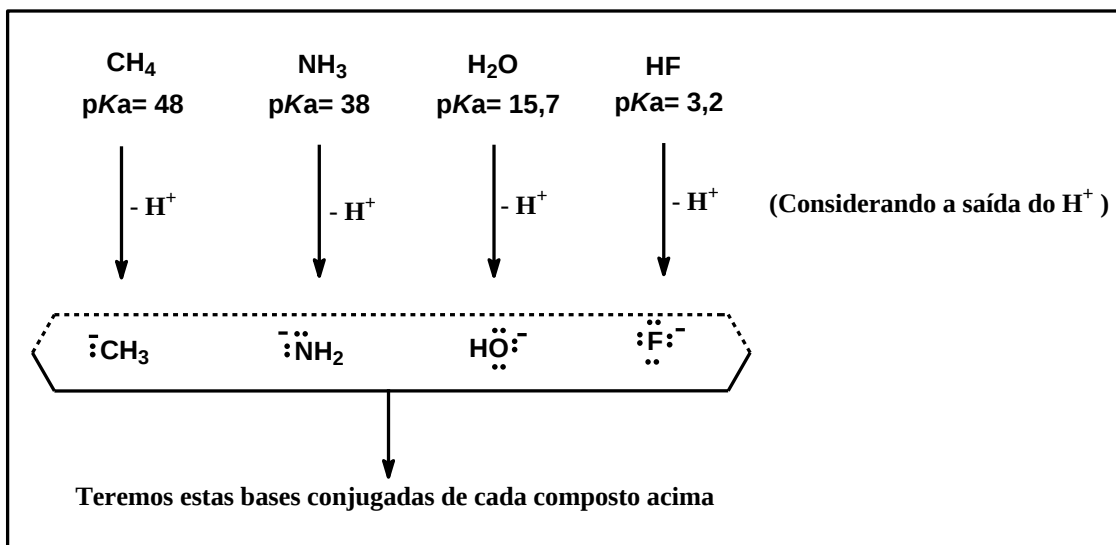
Questão 5)

Abaixo temos a representação na forma de Fisher dos compostos A e B e de seus respectivos enantiômeros com seus centros estereogênicos assinalados.



Questão 6)

Abaixo temos um esquema mostrando qual a estrutura da base conjugada de cada composto dado, considerando a saída de um hidrogênio como ácido, ou seja, como H^+ .



Se observarmos as estruturas das bases geradas, podemos colocá-las em ordem crescente de estabilidade como sendo: $\text{:}\ddot{\text{C}}\text{H}_3 < \text{:}\ddot{\text{N}}\text{H}_2 < \text{H}\ddot{\text{O}}\text{:}^- < \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}^-$. Por isso o HF é o composto mais ácido, conforme é demonstrado pelo seu menor valor de pKa, pois sua base conjugada, o F⁻, é a mais estável. Isso ocorre porque, sendo o flúor mais eletronegativo do que o oxigênio, o nitrogênio e o carbono, ele irá suportar melhor a carga negativa gerada nele com a saída do H⁺. Este efeito decresce quando seguimos em direção às bases $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{:}^- > \text{:}\ddot{\text{N}}\text{H}_2 > \text{:}\ddot{\text{C}}\text{H}_3$, pois a eletronegatividade dos elementos, negativamente carregados, decrescem nesta ordem: Oxigênio > Nitrogênio > Carbono.

Questão 7)

É necessário calcular a temperatura em cada ponto, usando $T = PV/nR$:

1) T=122K; 2) T=366 K; 3) T=732 K; 4) 244 K

1→2: o gás sofre variação de P a V constante:

$$dq_{\text{rev}} = nC_V dT = 0,1 \cdot 1,5 \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (366\text{K} - 122\text{K}) = 304\text{J}; \quad w = 0 \text{ (V cte)}; \quad \Delta U = 304\text{J}.$$

2→3: o gás sofre variação de V a P cte:

$$w = -PdV = -3.101325 \text{ Pa} \cdot (0,002\text{m}^3 - 0,001\text{m}^3) = -304\text{J};$$

$$dq_p = nC_p dT = 0,1(2,5 \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(732\text{K} - 366\text{K}) = 761\text{J}; \quad \Delta U = 457\text{J}$$

3→4: o gás sofre variação de P a V constante:

$$dq_{\text{rev}} = nC_V dT = 0,1 \cdot 1,5 \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (244\text{K} - 732\text{K}) = -608,5\text{J}; \quad w = 0 \text{ (V cte)}; \quad \Delta U = -608,5\text{J}.$$

4→1: o gás sofre variação de V a P cte:



$$w = -PdV = -101325 \text{ Pa} \cdot (0,001 \text{ m}^3 - 0,002 \text{ m}^3) = 101 \text{ J};$$

$$d_{qp} = nC_p dT = 0,1(2,5 \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(122 \text{ K} - 244 \text{ K}) = -253,5 \text{ J}; \quad \Delta U = -152,5 \text{ J}$$

Para o ciclo completo, somamos os valores obtidos em cada etapa:

$$w_{\text{ciclo}} = 0 - 304 \text{ J} + 0 + 101 \text{ J} = -203 \text{ J}$$

$$q_{\text{ciclo}} = 304 \text{ J} + 761 \text{ J} - 608,5 \text{ J} - 253,5 \text{ J} = 203 \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = 304 \text{ J} + 457 \text{ J} - 608,5 \text{ J} - 152,5 \text{ J} = 0$$

Questão 8)

se as transições permitidas ocorrem entre níveis adjacentes denotados pelo número quântico n , genericamente uma absorção irá ocorrer entre os níveis n e $n+1$. As energias absorvidas corresponderão à diferença de energia ΔE entre tais níveis:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = b(n+1+2) - b(n+2) = nb + 3b - nb - 2b = b$$

$\Delta E = b$ esta é a expressão para as energias de absorção permitidas

$$\Delta E = h\nu = b$$

$\nu = b/h$ esta a frequência de absorção permitida