



GABARITO DO PROCESSO DE SELEÇÃO PARA O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DA UFS – 2016.2

Questão 1)

- a) baixa energia de ionização, o que torna a forma elementar reativa.
- b) figura A, há um aumento linear da energia conforme são removidos os elétrons da camada de valência. Para remover elétrons da camada mais interna (1s) há um salto significativo na energia, devido a dificuldade de remoção desses elétrons.

Questão 2)

- a) trigonal plana
- b) ambos são compostos polares
- c) orbitais híbridos sp^2 no C e orbital 2p não híbrido no C. Orbitais híbridos formam as ligações sigmas, enquanto que o orbital não híbrido forma a ligação π .

Questão 3)

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 0,05 \text{ L} = 0,005 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,2 \text{ mol L}^{-1} \times 0,025 \text{ L} = 0,005 \text{ mol}$$



$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,005 \text{ mol} / 0,075 \text{ L} = 0,0666 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \times 10^{-5} (1) = 1,8 \times 10^{-5}; \text{pH} = -\log 1,8 \times 10^{-5} = 4,74$$

Adicionando-se HCl

$$n_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \times 0,025 \text{ L} = 0,00025 \text{ mol}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (0,005 + 0,00025) / 0,1 = 0,0525 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (0,005 - 0,00025) / 0,1 = 0,0475 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \times 10^{-5} (0,0525 / 0,0475) = 1,98 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,70$$

Questão 4)

$$m_{\text{biomassa}} = 1,2582 \text{ g}$$

$$m_{\text{biomassa}} - \text{água} = 0,8528 \text{ g}$$

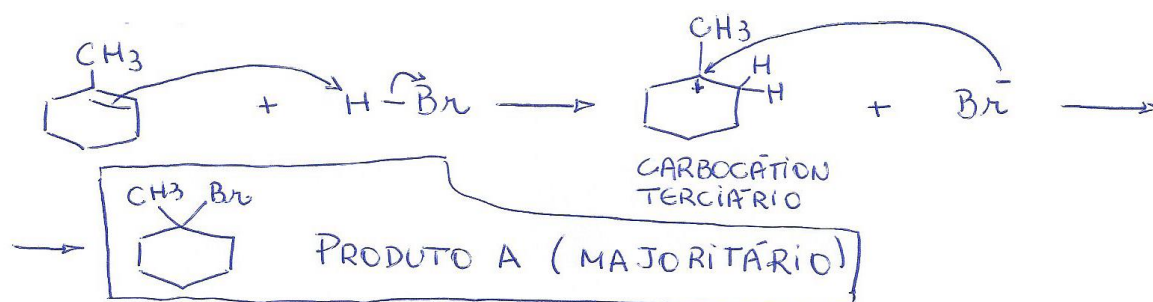
$$m_{\text{inorgânico}} = 0,3213 \text{ g}$$

$$\% \text{Umidade} = [(1,2582 - 0,8528) / 1,2882] \times 100 = 32,2206\%$$

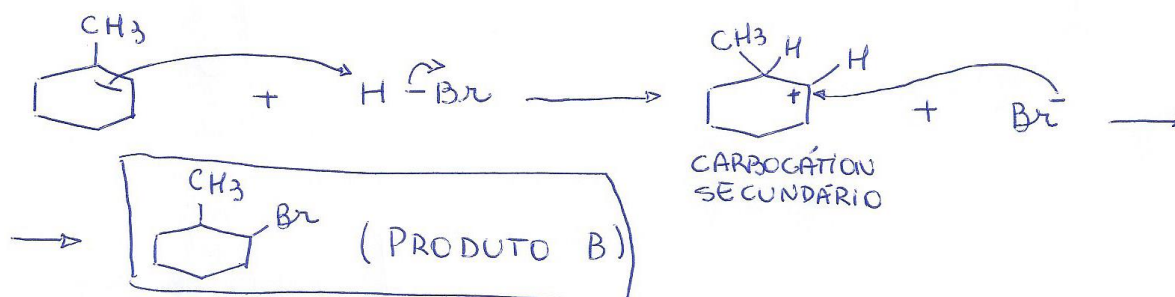
$$\% \text{Inorgânico} = (0,3213 / 1,2582) \times 100 = 25,5365\%$$

$$\% \text{Orgânico} = 100,0000 - 25,5365 - 32,2206 = 42,2429\%$$

Questão 5)



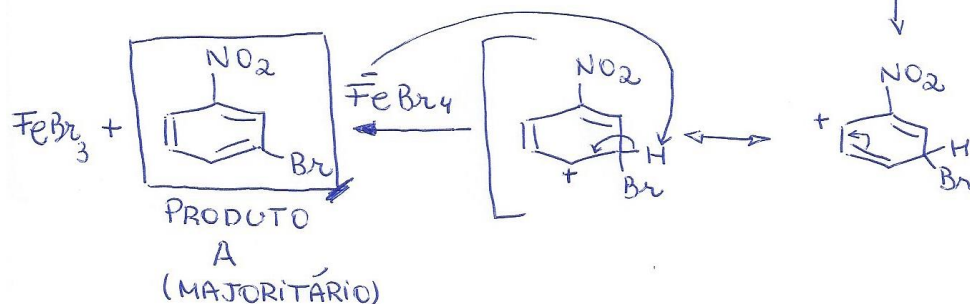
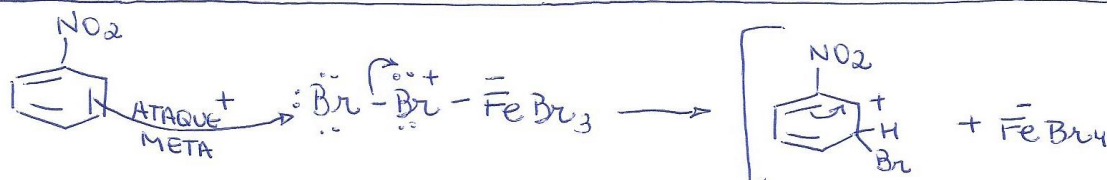
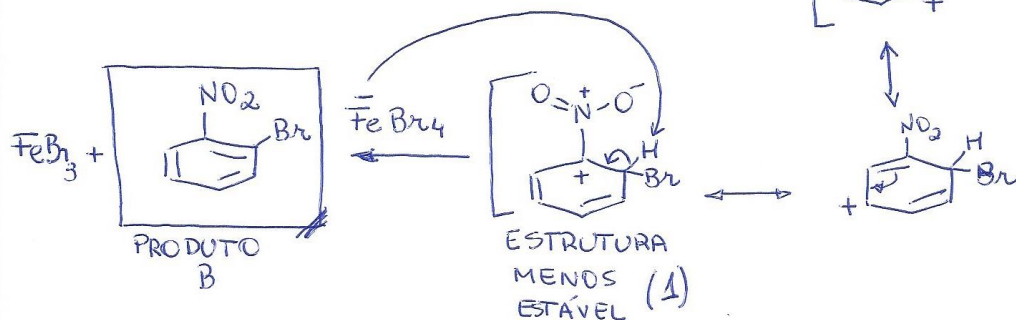
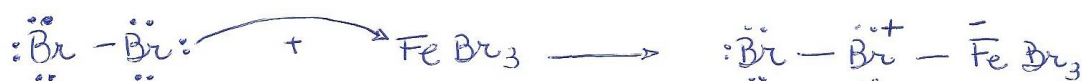
FORMAÇÃO DO PRODUTO B (MINORITÁRIO)

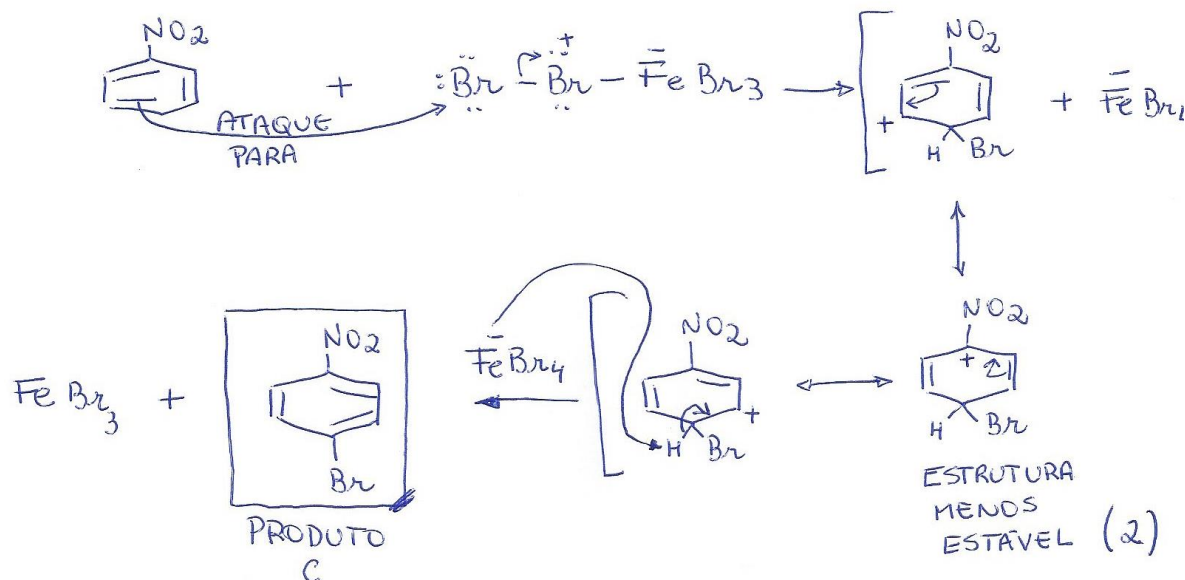


a) O mecanismo que mostra a obtenção do produto **A** passa pela formação de um carbocátion terciário, enquanto que para a formação do produto **B** temos a formação de um carbocátion secundário.

Sabendo que o carbocátion terciário é mais rapidamente formado porque é mais estável do que o carbocátion secundário, o produto **A** é obtido em maior proporção (majoritário), enquanto que o produto **B** é obtido em pequenas quantidades.

Questão 6)





a) Como pudemos ver pelo desenvolvimento dos mecanismos envolvidos na formação dos produtos A, B e C, percebemos que passamos pela formação de um intermediário carbocátion. No entanto, como foi mostrado, o grupo substituinte já presente no anel, antes da reação de bromação, possui uma carga positiva sobre o nitrogênio (grupo Nitro- NO₂). Desta forma, todos os contribuintes de ressonância envolvidos nos três ataques (*orto*, *meta* e *para*) são pouco estáveis, pois o grupo Nitro retira densidade eletrônica do anel benzênico, dificultando sua reação com o bromo eletrofílico. No entanto, o ataque do bromo eletrofílico que gera os contribuintes de ressonância **mais estáveis** são aqueles provenientes do “ataque *meta*”, pois em nenhuma das estruturas de ressonância, do intermediário carbocátion formado, a carga positiva recai em um átomo adjacente ao grupo Nitro presente. Por outro lado, estrutura com cargas positivas em átomos adjacentes ocorre nos “ataques ~~meta~~ ^{*orto*} e *para*”, gerando intermediários **menos estáveis** (estrutura 1 do produto B e estrutura 2 do produto C). Por isso, os **produtos B e C** serão obtidos em menores quantidades, pois passam por intermediários de maior energia.



Questão 7)

No equilíbrio: $T = 323,7 \text{ K}$, $P = 30824 \text{ Pa}$; $V = 1,055 \times 10^{-3} \text{ m}^3$; $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

2NO(g)	+	$\text{Br}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	2NOBr(g)	
Início n:		0,01031		0,004	0
Eq. n:		$0,01031-2x$		$0,004-x$	x

$$n_{\text{total}}: 0,01031-2x + 0,004-x + 2x = 0,01431-x$$

Pela eq. dos gases $n_{\text{total}} = PV/RT = 0,01208 \text{ moles}$

Portanto $n_{\text{total}}: 0,01031-2x+0,004-x+2x = 0,01431-x = 0,01208 \text{ moles}$, logo $x=0,00223 \text{ moles}$

Logo, as quantidades de matéria no equilíbrio são

2NO(g)	+	$\text{Br}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	2NOBr(g)	
Eq. n:		$0,01031-2x$		$0,004-x$	x
Eq. n:		0,00585		0,00177	0,00446
Fração molar:		0,4843		0,1465	0,3692
P parcial (Torr):		111,96		33,876	85,36

$$K = \frac{[p_{\text{NOBr}}/p^\theta]^2}{[p_{\text{NO}}/p^\theta]^2 [p_{\text{Br}_2}/p^\theta]} = 13,21 \quad \Delta G_r^\theta = -RT \ln K = -6,95 \text{ kJ/mol}$$

Questão 8) Energia de dissociação: $238488 \text{ J mol}^{-1}$, que correspondem a $3,975 \times 10^{-19} \text{ J molécula}^{-1}$;

Fótons de comprimento de onda $\lambda = 694 \text{ nm}$ correspondem a energia de:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 2,864 \times 10^{-19} \text{ J (energia insuficiente)}$$

Fótons de comprimento de onda $\lambda = 347 \text{ nm}$ correspondem a energia de:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 5,73 \times 10^{-19} \text{ J (energia suficiente)}$$