



PROCESSO DE SELEÇÃO PARA O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DA UFS – 2017.1

GABARITO

Questão 1)

(a) Seta menor, ionização do sódio: $\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$

Seta maior, energia de rede: $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$

(b) Há uma interação iônica mais forte no NaCl , pois o raio iônico do Na^+ é menor do que o raio iônico do K^+ . Isso ocorre porque a força que atrai os íons é inversamente proporcional à distância entre eles, como se pode ver na fórmula de energia de rede.

$$E_r = \frac{NAZ_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Questão 2)

É necessário a presença de elétrons desemparelhados para que ocorra interação com o campo magnético aplicado. Para o O_2 os dois elétrons desemparelhados estão no orbital molecular π .

Questão 3)

a) o titulante é uma base forte e o analito é um ácido fraco com 3 hidrogênios ionizáveis;

b) $\text{pK}_{a1} = \sim 2,2$; $\text{pK}_{a2} = \sim 7,2$; $\text{pK}_{a3} = \sim 12,2$;

c) $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3})$

Questão 4)

$n\text{KOH} = 0,05 \times (0,65/1000) = 3,25 \times 10^{-5} \text{ mol}$

$n\text{KOH} \times \text{MMKOH} = m\text{KOH}$

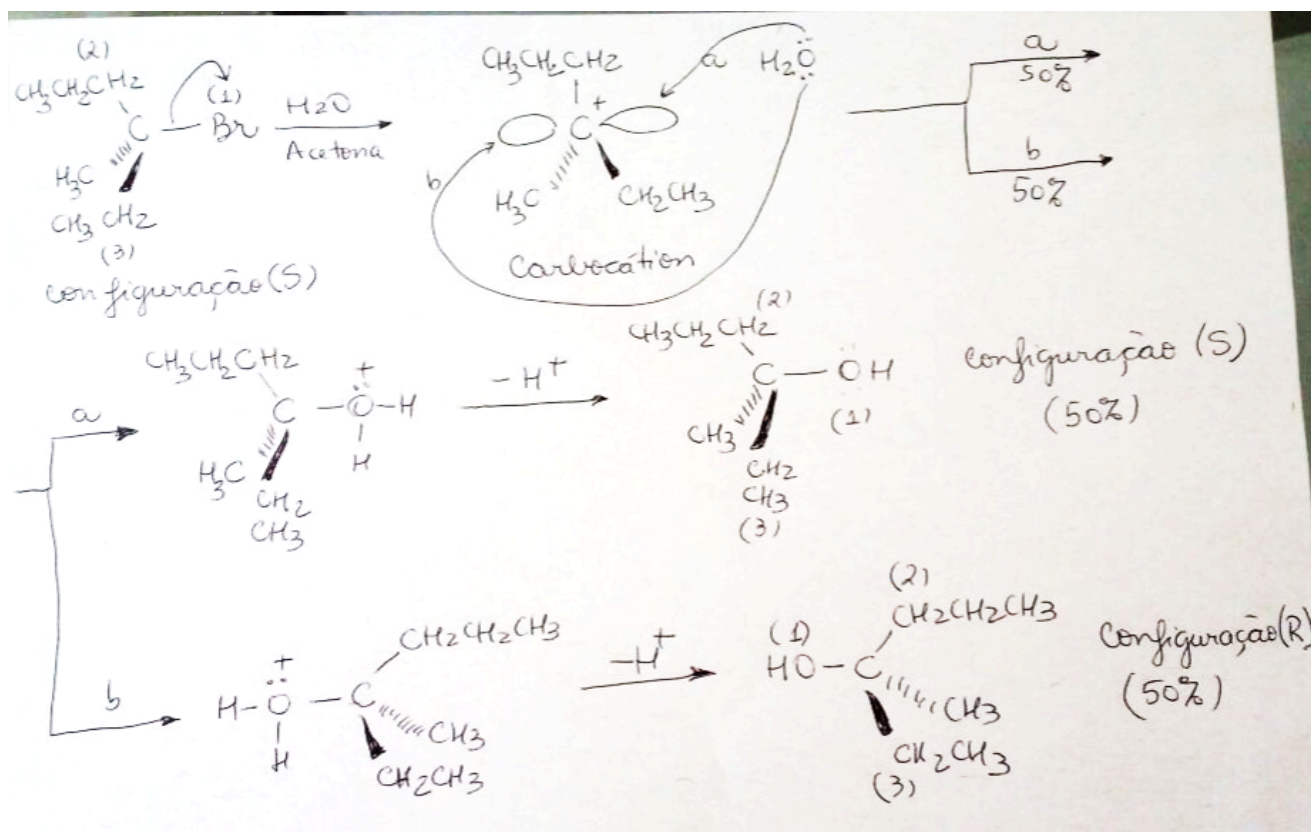
$3,25 \times 10^{-5} \times 56 = 1,82 \times 10^{-3} \text{ g} \Rightarrow 1,82 \text{ mg}$

$1,82 \text{ mg} / 0,7582 \text{ g} = 2,40 \text{ mg KOH g}^{-1}$

Questão 5)

a) A reação seguirá o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$. Esta preferência se dá porque temos um haleto de alquila terciário como substrato e um nucleófilo fraco, que é a água. O haleto de alquila terciário

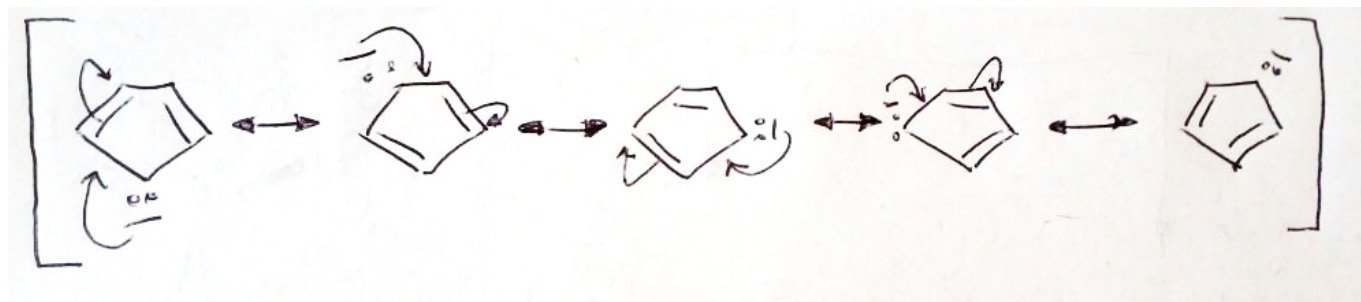
é ideal para as reações S_N1 , porque o mecanismo desta reação envolve a formação de um carbocátion, gerando assim, neste caso, um carbocátion terciário que é mais estável do que o carbocátion secundário, primário e metílico. Considerando que a etapa determinante da velocidade desta reação não depende da concentração do nucleófilo, a água, mesmo sendo considerada um nucleófilo fraco, realiza com eficácia a reação deste tipo.



Questão 6)

O hidrogênio mais ácido é o do ciclopentadieno, pois o valor do seu pK_a é menor. Além disso, podemos explicar sua maior acidez considerando o fato de que, ao perder hidrogênio na forma de próton (H^+), o ânion formado (ânion ciclopentadienila) se torna um íon aromático e por isso ganha estabilidade alcançada por ressonância. Ele também atende aos demais requisitos para ser considerado aromático: é cíclico, planar, totalmente conjugado (como vemos pelas estruturas de ressonância abaixo) e obedece a Regra de Huckel ($4n + 2 = \text{no. de elétrons } \pi$, onde n deve ser igual a um número inteiro). Por fim, vemos que a carga negativa gerada não é

localizada como ocorre para o ânion etila (base forte), fazendo com que o ânion ciclopentadienila se torne mais estável e, por isso, uma base mais fraca.



Questão 7)

Pressão parcial de triclorometano ($p_{\text{TRIC}}/\text{kPa}$) a cada composição é dada pela lei de Dalton, bastando multiplicar cada valor de y por p_{total}

Atividade do triclorometano: basta dividir cada pressão parcial pela pressão de vapor do líquido puro (26,3 kPa, obtida na tabela no ponto em que $x=1$)

Coefficiente de atividade: basta dividir cada valor de atividade pela fração molar x .

$p_{\text{TRIC}}/\text{kPa}$	0	1,4137	5,344	9,71	16,5	20,58	26,3
a	0	0,0537	0,203	0,369	0,628	0,782	1
γ	0	0,416	0,575	0,722	0,897	0,965	1

Questão 8)

a) cálculo da temperatura a cada ponto: $T = pV/nR$

ponto 1: $T = 273 \text{ K}$; ponto 2: $T = 547 \text{ K}$; ponto 3) $T = 273 \text{ K}$

b)

1→2) expansão a p constante (com variação de T e q)

$$w = -p_{\text{ex}}\Delta V = -2,273 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = nC_v\Delta T = 3,417 \text{ kJ}$$

$$q = \Delta U - w = 5,654 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = q_p = 3,417 \text{ kJ}$$

2→3) processo a V constante

$$w = 0$$

$$\Delta U = nC_v\Delta T = -3,417 \text{ kJ}$$

$$q_v = \Delta U = -3,417 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = U + pV = -5,654 \text{ kJ}$$

2→3) processo a T constante

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 1,573 \text{ kJ}$$

$$q = -w = -1,573 \text{ kJ}$$