

**Questão 1** - Uma técnica de análise espectroscópica usada em laboratórios de química conhecida como espectroscopia fotoeletrônica no UV (UPS) consiste em irradiar a superfície de um dado material com radiação UV e medir a velocidade com que os elétrons são ejetados. Com estes dados é calculado valor da energia de ionização do material.

(a) Qual o fenômeno envolvido nesta análise.

(b) Escreva a equação usada para calcular a energia de ionização e explicita quais termos já são conhecidos *a priori*, quais são medidos e quais são calculados.

(c) Usando este fenômeno calcule a energia de ionização do Rb, sabendo que quando uma superfície de Rb é irradiada com  $\lambda = 58,4\text{nm}$ , os elétrons são ejetados com velocidade de  $2450\text{kms}^{-1}$ .

**Dados:**  $h = 6,626 \times 10^{-34}\text{Js}$ ,  $c = 2,997 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$ ,  $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{kg}$

Universidade de Brasília (UnB)  
Instituto de Química (IQ)  
Programa de Pós-Graduação em Química  
(PPGQ)

**Questão 1 - Continuação...**

**Questão 2** - Considere as espécies  $\text{NO}^+$  e  $\text{NO}^-$ , e demonstrando através da teoria dos orbitais moleculares (TOM), explique a qual das espécies corresponde cada um dos comprimentos de ligação a seguir: 106 pm e 124 pm.

Universidade de Brasília (UnB)  
Instituto de Química (IQ)  
Programa de Pós-Graduação em Química  
(PPGQ)

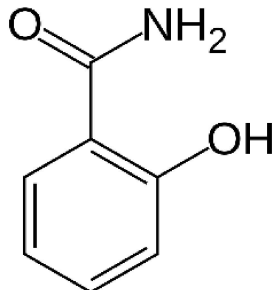
**Questão 2 - Continuação...**

**Questão 3** -  $\text{NH}_4\text{OAc} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{AcOH}$  Para uma reação química em meio aquoso em que se necessitava amônia, se utilizou o acetado de amônio como fonte para geração in situ da amina e utilização da mesma em uma reação de adição a uma ligação C=O de um aldeído. A amina gerada é então consumida durante a reação. De acordo com a descrição feita, o que você pode dizer sobre a variação de pH entre o início e o fim da reação?

Universidade de Brasília (UnB)  
Instituto de Química (IQ)  
Programa de Pós-Graduação em Química  
(PPGQ)

**Questão 3 - Continuação...**

**Questão 4** - A salicilamida é uma molécula com atividade oral e tópica, e possui ação anti-inflamatória, analgésica e antipirética.



Sabendo que o  $pK_a$  da salicilamida é 8,2 e que esta molécula, quando neutra, é mais capaz de atravessar membranas biológicas, calcule, utilizando a equação de Hendersson-Hasselbach:

O percentual de moléculas neutras em:

- (a) pH 5, o pH aproximado da pele.
- (b) pH 2, o pH estomacal.
- (c) pH 9.

Universidade de Brasília (UnB)  
Instituto de Química (IQ)  
Programa de Pós-Graduação em Química  
(PPGQ)

**Questão 4 - Continuação...**

**Questão 5** - Uma reação obedece a equação a seguir:  $A + 2B \rightarrow 2Z$ . As taxas de formação de Z sob várias concentrações de A e B são dadas na tabela abaixo.

(a) Determine os valores de  $\alpha$  e  $\beta$ .

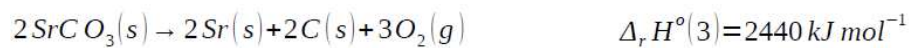
(b) Determine a constante de taxa  $k$ , sabendo-se que  $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$ ?

$[A]/\text{mol L}^{-1}$	$[B]/\text{mol L}^{-1}$	$v/\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$3,5 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-7}$
$7,0 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-6}$
$7,0 \times 10^{-2}$	$9,2 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-6}$

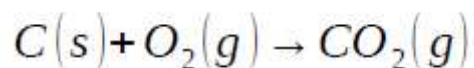
Universidade de Brasília (UnB)  
Instituto de Química (IQ)  
Programa de Pós-Graduação em Química  
(PPGQ)

**Questão 5 - Continuação...**

**Questão 6** - Considerando os seguintes dados de entalpia padrão de reação,



Calcule o valor de  $\Delta_r H$  para a seguinte reação:



Universidade de Brasília (UnB)  
Instituto de Química (IQ)  
Programa de Pós-Graduação em Química  
(PPGQ)

**Questão 6 - Continuação...**

**Questão 7** - Para a reação  $\frac{1}{2} N_2O_4(g) \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} NO_2(g)$ , em equilíbrio, considere os dados da Tabela 7.1 e responda:

- (a) Qual a constante de equilíbrio?
- (b) Assumindo que a pressão parcial do NO<sub>2</sub>, no equilíbrio a 25 °C, é igual a 1,8 bar, qual é a pressão parcial do gás N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>?
- (c) Qual a espécie química favorecida no equilíbrio? Justifique sua resposta.

**Tabela 7.1.** Energia livre de Gibbs de formação a 25 °C.

Espécie	$\Delta G_f^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
NO <sub>2</sub> (g)	12,3
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	23,4

**Dado:** R = 1,987 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

Universidade de Brasília (UnB)  
Instituto de Química (IQ)  
Programa de Pós-Graduação em Química  
(PPGQ)

**Questão 7 - Continuação...**

**Questão 8** – Considere a célula eletroquímica abaixo e responda:



- (a) Calcule o potencial da célula.
- (b) Esta reação química é espontânea? Justifique.

**Dados:**

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,771 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = +0,154 \text{ V}$$

Universidade de Brasília (UnB)  
Instituto de Química (IQ)  
Programa de Pós-Graduação em Química  
(PPGQ)

**Questão 8 - Continuação...**

**Questão 1:**

(a) Efeito fotoelétrico

(b)  $hc/\lambda = \Phi + \frac{1}{2} mv^2$

$hc/\lambda$  = conhecido. Comprimento de onda “setado” no experimento, h e c constantes

v = medida no experimento (e m é constante conhecida)

$\Phi$  = função trabalho que corresponde a energia de ionização. Calculada

(c) Cálculo

$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{Js}$

$c = 2,997.10^8 \text{ ms}^{-1}$

$m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

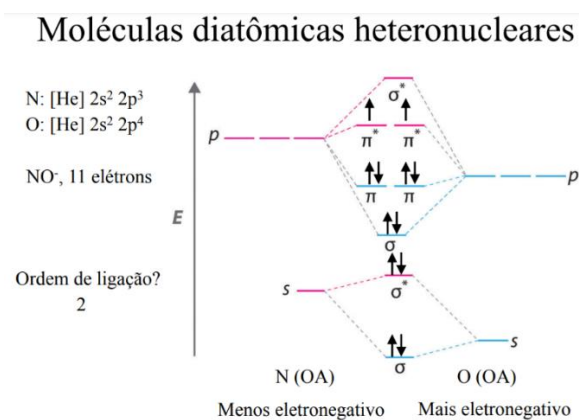
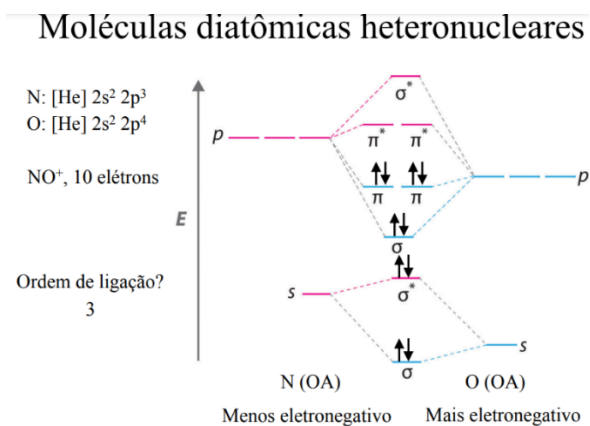
$$\frac{6,626 \times 10^{-34} \text{Js} \cdot 2,997.10^8 \text{ ms}^{-1}}{58,4. 10^{-9} \text{m}} = \Phi + 0,5 \cdot 9,11 \times 10^{-31} \text{kg} \cdot (2450.10^3)^2 \text{ m}^2 \text{s}^{-2}$$

$$0,34.10^{-17} \text{J} = \Phi + 0,27341387. 10^{-17} \text{J}$$

$$\Phi = 0,273. 10^{-17} \text{J} - 0,34.10^{-17} \text{J} = -0,067. 10^{-17} \text{J} = -6,7.10^{-15} \text{J}$$

## Questão 2:

**Resposta:** Para responder esta questão é necessário determinar primeiro a ordem de ligação.



No NO<sup>+</sup> a ordem de ligação é 3, ou seja, maior e conseqüentemente uma ligação tripla terá um comprimento de ligação menor de 106 pm, já no NO a ordem de ligação é 2, há uma dupla ligação, conseqüentemente o comprimento de ligação é maior de 124 pm.

### **Questão 3:**

#### **Resposta:**

Considerando o consumo da amina (base), a qual está agindo como um nucleófilo durante uma reação de adição a uma espécie carbonilada (C=O de um aldeído no exemplo), espera-se que a diferença de concentração ( $[\text{AcOH}] - [\text{NH}_3]$ ) entre a amina gerada in situ e o ácido acético também gerado no meio reacional aumente. Desta maneira, o pH durante a reação deverá se tornar mais ácido com consumo da amina que tem características básicas.

Questão 4:

Resposta:

$$pH = pK_a + \log \frac{[base\ conj.]}{[ácido]}$$

a)  $5 = 8,2 + \log \frac{[base]}{[ácido]} = -3,2 = \log \frac{[base]}{[ácido]} = \frac{[base]}{[ácido]} = 0,0006$   
 $= 0,06$   
% forma ácida = 99,94%

b)  $2 = 8,2 + \log \frac{[base]}{[ácido]} = -6,2 = \log \frac{[base]}{[ácido]} = 6,31 \cdot 10^{-7}$   
% forma protonada = 99,99%

c)  $9 = 8,2 + \log \frac{[base]}{[ácido]} = 0,8 = \log \frac{[base]}{[ácido]} \Rightarrow 6,31 = \frac{[base]}{[ácido]}$   
 $= 86,32\%$   
% forma desprotonada

### Questão 5:

#### **Resolução:**

(a) Pela tabela, quando [A] não varia ( $=7,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) e [B] dobra ( $4,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para  $9,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ),  $v$  dobra ( $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para  $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Portanto,  $\beta = 1$ . Além disso, quando [A] dobra ( $3,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para  $7,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) e [B] dobra ( $2,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para  $4,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ),  $v$  quadruplica ( $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para  $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Portanto,  $\alpha = 1$ .

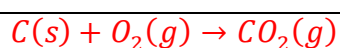
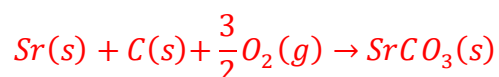
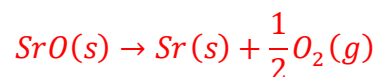
(b) Sabendo os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  ( $=1$ ), empregamos alguma das três composições reacionais e respectiva taxa (p. ex., 1ª linha da tabela) e calculamos  $k$ :

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \Rightarrow k = \frac{v}{[A]^\alpha[B]^\beta} \Rightarrow k = \frac{5 \times 10^{-7}}{[3,5 \times 10^{-2}][2,3 \times 10^{-2}]}$$
$$\Rightarrow k = 6,211 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### Questão 6:

#### **Resolução:**

Fazendo  $\{-1 \times \text{Eq. (1)}\} + \{1/2 \times \text{Eq. (2)}\} - \{1/2 \times \text{Eq. (3)}\}$  obtemos a equação química desejada e podemos calcular  $\Delta_r H$



$$\begin{aligned}\Delta_r H &= -\Delta_r H^\circ(1) + \frac{\Delta_r H^\circ(2)}{2} - \frac{\Delta_r H^\circ(3)}{2} = \\ &= -(-234 \text{ kJ mol}^{-1}) + \frac{1}{2}(1184 \text{ kJ mol}^{-1}) - \frac{1}{2}(2440 \text{ kJ mol}^{-1}) = \\ &234 \text{ kJ mol}^{-1} + 592 \text{ kJ mol}^{-1} - 1220 \text{ kJ mol}^{-1} = -521,6 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Questão 7:

ITEM 7: SOLUÇÃO

a) A energia livre de Gibbs de formação pode ser expressa como:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln(K_{eq}) \quad (1)$$

onde,  $\Delta G_R^\circ = \Delta G_f^\circ \Big|_{\text{PRODUTO}} - \Delta G_f^\circ \Big|_{\text{REAGENTE}} \quad (2)$

No equilíbrio,

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}\right) \quad (3)$$

sendo assim,

$$\Delta G_R^\circ = 12,3 - (23,4/2) \therefore \Delta G_R^\circ = 0,6 \text{ kcal/mol} \quad (4)$$

e

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{600}{1,987 \cdot 298,15}\right) \quad (5)$$

$$\boxed{K_{eq} = 0,36}$$

$$b) K_{eq} = \frac{p_{NO_2}}{(p_{N_2O_4})^{0,5}} \therefore p_{N_2O_4} = \left(\frac{p_{NO_2}}{K_{eq}}\right)^2 \quad (6)$$

$$p_{N_2O_4} = \left(\frac{1,8}{0,36}\right)^2 \therefore \boxed{p_{N_2O_4} = 25 \text{ bar}}$$

c) Considerando que  $\Delta G_R^\circ$  é positivo e que  $K_{eq} < 1$ , o reagente  $N_2O_4$  é favorecido no equilíbrio.

### Questão 8:

#### Gabarito

a) Semi-reações:



$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}}$$

Substituindo os valores na Equação de Nernst para encontrar os potenciais de eletrodo:

$$E_{\text{direita}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

$$E_{\text{direita}} = +0,154 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[3,5 \times 10^{-2}]}{[1,5 \times 10^{-4}]} = +0,084 \text{ V}$$

$$E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{esquerda}} = +0,771 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[6,0 \times 10^{-5}]}{[2,0 \times 10^{-2}]} = +0,92 \text{ V}$$

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = +0,084 - (+0,92)$$

$$E_{\text{célula}} = \mathbf{-0,836 \text{ V}}$$

b) Essa reação não é espontânea devido ao potencial da célula ser negativo. Para que essa reação ocorra deve-se aplicar um potencial mínimo de -0,836 V por meio de uma fonte externa (célula eletrolítica).