

Questão 01. Dentre os conjuntos de quatro números quânticos (n, l, m_l, m_s), a seguir:

(a) (4, 2, -1, $+\frac{1}{2}$);

(b) (5, 0, -1, $+\frac{1}{2}$);

(c) (4, 4, -1, $+\frac{1}{2}$).

Considerando $m_s = +\frac{1}{2}$ (\uparrow) e $m_s = -\frac{1}{2}$ (\downarrow), identifique os que são permitidos ou proibidos para um elétron em um átomo e explique por quê.

Em seguida, para os conjuntos de números quânticos permitidos:

- (i) Dê a configuração eletrônica do átomo,
- (ii) Seu número atômico,
- (iii) Qual período pertence na tabela periódica?
- (iv) Diga se é um elemento do grupo principal ou um elemento de transição interna ou externa.

Gabarito

(a) Permitido

Se n é o número quântico principal, l é o número quântico do momento angular do orbital e pode ter os valores $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, m_l é o número quântico magnético e pode assumir os valores de $m_l = l, l - 1, \dots, -l$ e m_s é o número quântico magnético de spin e só pode assumir dois valores: $+1/2$ indica um elétron \uparrow e $-1/2$ indica um elétron \downarrow . Considerando que $n = 4, l = 2, m_l = -1, m_s = +1/2$, todos os quatro números quânticos são permitidos para um elétron neste átomo.

Segundo o princípio da construção para átomos multieletrônicos, para $n = 4$ e $l = 2$, o elétron estaria num orbital 4d, pois todos os orbitais para a subcamada $l = 2$ são chamados de orbitais d. Existem $2l + 1$ valores diferentes de m_l , logo para $l = 2$, há 5 orbitais em uma subcamada de número quântico l e $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$. Como $m_l = -1, m_s = +1/2$ (\uparrow), logo a distribuição eletrônica neste orbital d será dada por:

\uparrow	\uparrow			
-2	-1	0	+1	+2

E a representação desses elétrons neste orbital é $4d^2$. A configuração eletrônica para o átomo é dada por uma lista de todos os orbitais ocupados, com o número de elétrons que cada um contém de acordo com os níveis de energia. Assim, a configuração eletrônica será:

Configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$

O número atômico (Z) corresponde ao número de elétrons do átomo.

Logo, **$Z = 40$** ,

Na tabela periódica, os períodos são as linhas horizontais e correspondem a uma camada eletrônica (nível de energia) do átomo, sendo indicado pelo nível mais externo do átomo, neste caso, o nível mais externo é o $5s^2$ (camada de valência), **logo o átomo em questão está no 5º período da tabela periódica.**

No Período 5, há o preenchimento dos orbitais 5s, 4d e 5p. Neste caso, segundo a configuração eletrônica ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$) estão preenchidos os orbitais $5s^2 4d^2$, como os blocos da Tabela Periódica são nomeados segundo o último orbital que é ocupado de acordo com o princípio da construção, então este átomo pertence ao bloco d. **Os elementos do bloco d são conhecidos como elementos de transição externa.**

Sendo assim:

(i) Configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$

(ii) Número atômico: $Z = 40$

(iii) 5º período da tabela periódica

(iv) Elementos de transição externa

(b) Proibido

Considerando que $n = 5$, $l = 0$, $m_l = -1$, $m_s = +\frac{1}{2}$, se n é o número quântico principal, l é o número quântico do momento angular do orbital e pode ter os valores $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, m_l é o número quântico magnético e pode assumir os valores de $m_l = l, l - 1, \dots, -l$, **então se $l = 0$, obrigatoriamente $m_l = 0$, só podendo assumir este valor.** Como na questão $l = 0$ e $m_l = -1$, este conjunto de números quânticos é proibido para um elétron em um átomo.

(c) Proibido

Considerando que $n = 4$, $l = 4$, $m_l = -1$, $m_s = +\frac{1}{2}$, se n é o número quântico principal, l é o número quântico do momento angular do orbital e pode ter os valores $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, **então para $n = 4$, l pode assumir os valores 0, 1, 2 e 3 (até $l = n - 1$), mas não pode assumir o valor 4 ($l = n$),** por isso este conjunto de números quânticos é proibido.

Fonte: Peter Atkins, Loretta Jones. *Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2012, páginas 22 a 39 (**Questão adaptada 1.71, página 51**).

Questão 02. Com base na Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (RPECV) e Teoria de Ligação de Valência (TLV), analise as moléculas XeOF_4 e ICl_2^- e determine para cada caso:

- a) A estrutura de Lewis;
- b) A geometria eletrônica, considerando os pares de elétrons;
- c) A geometria molecular;
- d) A hibridização do átomo central.

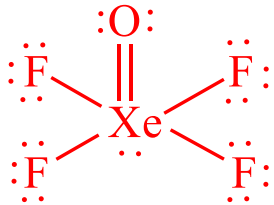
Dados:

Xe = $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$; **O** = $[\text{He}]2s^22p^4$; **F** = $[\text{He}]2s^22p^5$; **I** = $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$;

Cl = $[\text{Ne}]3s^23p^5$.

Gabarito

a) XeOF₄

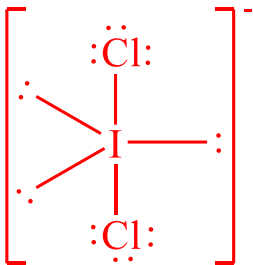


b) Octaédrica

c) Piramidal cuadrática

d) sp³d²

a) ICl₂⁻

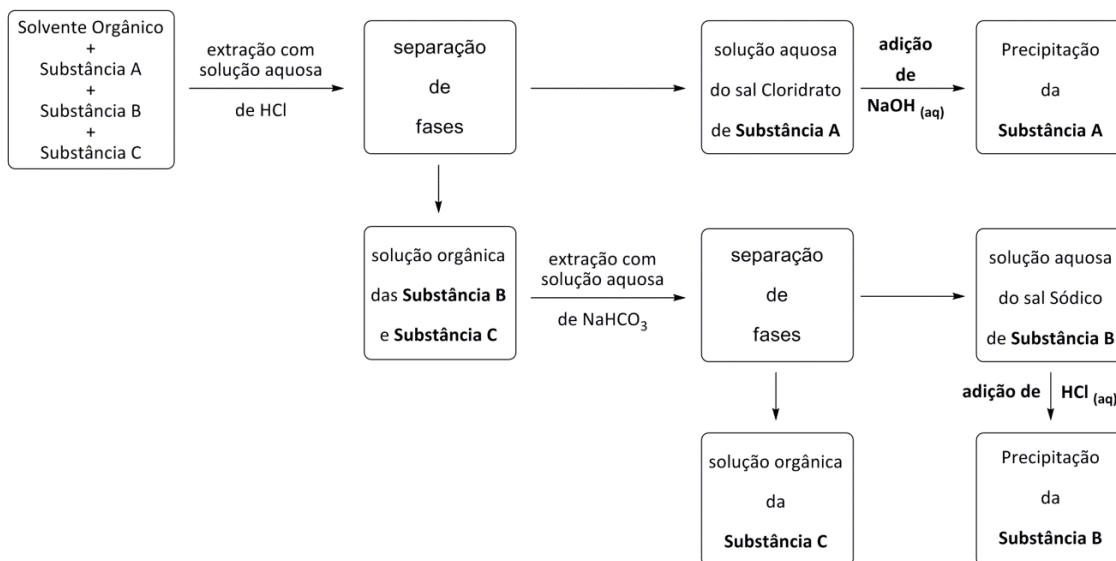


b) Bipiramidal trigonal

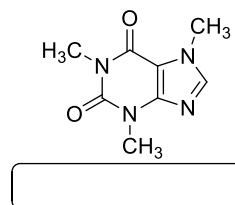
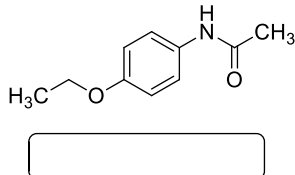
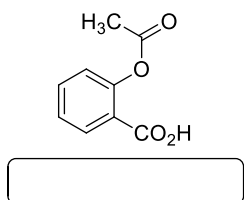
c) Linear

d) sp³d

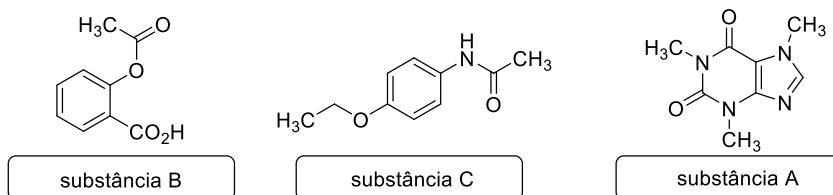
Questão 03. O diagrama abaixo representa um passo químico para a separação de três substâncias orgânicas insolúveis em água que compõem uma mistura: Substância A, Substância B e Substância C.



Correlacione cada uma das três estruturas químicas abaixo com uma das substâncias de que trata esta questão, escrevendo “substância A”, “substância B” ou “substância C” na caixa abaixo de cada uma das estruturas. Justifique sua resposta com base nos elementos estruturais das substâncias orgânicas envolvidas nessas reações que permitam a diferença (1) na acidez/basicidade relativa dessas espécies, e (2) na hidrofobicidade e hidrofobicidade relativa das espécies envolvidas nas reações que ocorrem ao se realizar este experimento.

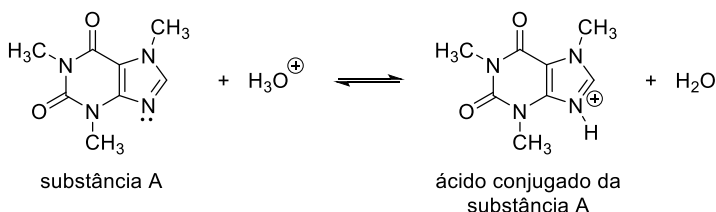


GABARITO:



O experimento proposto se baseia na (1) acidez/basicidade relativa das três substâncias em análise e na (2) solubilidade em água (hidrofilicidade) ou em solvente orgânico (hidrofobicidade) dessas substâncias e de seus respectivos ácidos/bases conjugadas.

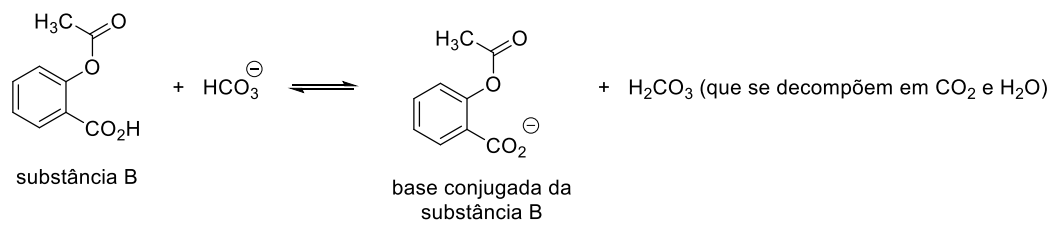
A etapa de extração com solução aquosa de HCl levará à protonação da substância que tem o maior caráter básico. Dentre as três estruturas químicas propostas, a apontada como substância A é a mais básica, pois ela tem em sua estrutura química um nitrogênio que está disponível para agir como base de Brønsted-Lowry frente à solução aquosa de HCl. A estrutura da “substância A” tem um nitrogênio cujo par de elétrons não ligante não está comprometido com ressonância, como o caso do nitrogênio da estrutura química apontada como “substância C”, ou comprometido com a aromaticidade no caso dos demais nitrogênios estrutura química da “substância A”. Sobre a estrutura química da substância B, ela não tem grupos funcionais nitrogenados, e os grupos oxigenados presentes em sua estrutura não são bases de Brønsted-Lowry mais fortes que os que compõe a estrutura química da “substância A”.



A estrutura química do ácido conjugado da substância A é rico em oxigênio e nitrogênio e tem carga positiva, isso aumenta a sua hidrofilicidade e a torna solúvel em água. Por isso, ela permanecerá na fase aquosa da primeira etapa de extração e as substâncias B e C ficarão na fase orgânica da extração.

A etapa de extração com solução aquosa de NaHCO_3 levará à desprotonação da substância química que tem o maior caráter ácido. Entre as substâncias B e C, a apontada como substância B é a mais ácida, pois ela tem em sua estrutura química um grupo ácido carboxílico que está disponível para agir como ácido de Brønsted-Lowry frente à solução aquosa de NaHCO_3 . O grupo amida presente na estrutura química da “substância C” não é um ácido forte a ponto de ser desprotonado por uma solução de NaHCO_3 e, por isso, não será desprotonado neste meio.

A estrutura química da base conjugada da substância B tem carga negativa, isso aumenta a sua hidrofilicidade e a torna solúvel em água. Por isso, ela permanecerá na fase aquosa da segunda etapa de extração e a substância C ficará na fase orgânica da extração.



Questão 04. O nitrato de amônio, NH_4NO_3 ($\text{MM} = 80,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), e o sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\text{MM} = 132,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), são amplamente utilizados nos fertilizantes do tipo NPK (aqueles que contém fontes de nitrogênio, fósforo e potássio). Calcule:

- a) A fração mássica e a percentagem mássica de N ($\text{MM} = 14,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) em cada uma dessas substâncias.
- b) Diga qual dos compostos é mais rico em N.

Gabarito

a) Para 1 mol de NH_4NO_3 , massa de composto = 80,04 g, e existem 2 mols de N. Portanto:
Massa de N = $2 \text{ mol} \cdot 14,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 28,02 \text{ g}$
Fração mássica de N = $(28,02 \text{ g}/80,04 \text{ g}) \approx 0,3501$
 $\% \text{ N m/m} = 0,3501 \cdot 100 \approx 35,01 \%$

Para 1 mol de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, massa de composto = 132,14 g, e existem 2 mols de N. Portanto:
Massa de N = $2 \text{ mol} \cdot 14,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 28,02 \text{ g}$
Fração mássica de N = $(28,02 \text{ g}/132,14 \text{ g}) \approx 0,2120$
 $\% \text{ N m/m} = 0,2120 \cdot 100 \approx 21,20 \%$

b) NH_4NO_3 , já que possui maior valor de fração mássica e $\% \text{ m/m}$.

Questão 05. A decomposição do composto **X** foi estudada em diferentes concentrações iniciais, e as velocidades iniciais foram medidas a 25 °C:

Experimento	$[X]_0$ (mol/L)	Velocidade Inicial (mol/L·s)
1	0,10	$3,0 \times 10^{-4}$
2	0,20	$6,0 \times 10^{-4}$
3	0,30	$9,0 \times 10^{-4}$

- a) Determine a ordem da reação em relação a **X** e escreva a lei de velocidade.
b) Calcule a constante de velocidade (k^*) com suas unidades.

Gabarito Comentado

a) Para determinar a ordem da reação, comparamos como a velocidade varia com a concentração.

- Comparando os Experimentos 1 e 2:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{6,0 \times 10^{-4}}{3,0 \times 10^{-4}} = 2$$

Como a velocidade dobra quando a concentração dobra, a reação é de **primeira ordem** em relação a **X**.

Lei de velocidade:

$$v = k[X]$$

b) Usando os dados do Experimento 1 para calcular *k*:

$$3,0 \times 10^{-4} = k \times 0,10$$
$$k = \frac{3,0 \times 10^{-4}}{0,10} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Unidade de *k*: Como a reação é de primeira ordem, a unidade é **s⁻¹**.

Questão 06. A energia livre de Gibbs de formação padrão do metanol líquido a 298,15K é -166,27 kJ/mol, enquanto que para a fase gás é -161,96kJ/mol. A densidade do metanol líquido é 0,7914g/cm³ a 298,15K. Calcule a energia livre de Gibbs para o metanol elevando a pressão para 10 bar na temperatura de 298,15K, assumindo um comportamento ideal do gás:

(a) para o gás;

(b) para o líquido.

Gabarito

$$\begin{aligned} \Delta G_{0\text{liq}} &:= -166.7 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} & \Delta G_{0\text{gas}} &:= -161.96 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} & \text{bar} &:= 10^5 \text{Pa} \\ \text{densidade} &:= 0.7914 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} & \text{Temp} &:= 298.15 \text{K} & \text{pressao inicial} &:= 1 \text{bar} \\ & & & & \text{pressao final} &:= 10 \text{bar} \\ & & & & R_{\text{const}} &:= 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \end{aligned}$$

a) $(\delta G/\delta P)$ a T cte é igual a V, portanto $dG=VdP$

a) gás $V=nRT/P$, portanto a integral é (dG_{molar}) :

$$\Delta G_{\text{gas}} := \Delta G_{0\text{gas}} + R_{\text{const}} \cdot \text{Temp} \cdot \ln\left(\frac{\text{pressao final}}{\text{pressao inicial}}\right)$$

$$\Delta G_{\text{gas}} = -1.563 \times 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

b) para o líquido $V_m = \text{MM}/\text{densidade}$

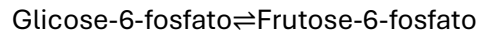
$$\text{MM} := 32.04 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad +$$

$$V_{\text{molar}} := \frac{\text{MM}}{\text{densidade}}$$

$$\Delta G_{\text{liq}} := \Delta G_{0\text{liq}} + V_{\text{molar}} \cdot (\text{pressao final} - \text{pressao inicial})$$

$$\Delta G_{\text{liq}} = -1.667 \times 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Questão 07. A reação catalisada pela enzima **fosfoglicose isomerase** é:



Nas condições padrão bioquímicas (pH=7,0, 25°C, concentrações de 1 M de cada composto), a constante de equilíbrio (Keq) para esta reação é:

$$K_{eq} = 0,504$$

No entanto, dentro da célula, as concentrações típicas são:

- [Glicose-6-fosfato] = 0,083 mM
- [Frutose-6-fosfato] = 0,014 mM

Calcule a variação de energia livre real (ΔG) em kJ/mol dentro da célula para essa reação, assumindo 25°C como a temperatura corporal. No ambiente celular, a reação é endergônica ou exergônica? $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$.

Gabarito:

Para a reação no equilíbrio,

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{eq}$$

Considerando $K_{eq} = 0,504$, $T = 298K$ e $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$,

$$\Delta G^{\circ} = -8,314 \times 298 \times \ln 0,504 = 1697 \text{ J/mol ou } 1,697 \text{ kJ/mol}$$

Considerando o ambiente celular e a razão entre Glicose-6-fosfato e Frutose-6-fosfato, a fórmula passa a ser:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q, \text{ onde } Q = [\text{Produto}]/[\text{Substrato}],$$

Sendo assim:

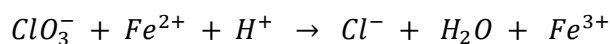
$$\Delta G = 1697 + 8,314 \times 298 \times \ln (0,014/0,083) = 1697 - 4409 = - 2712 \text{ J/mol}$$

Ou $-2,71 \text{ kJ/mol}$

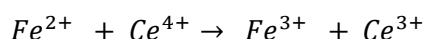
Embora no equilíbrio esta reação seja endergônica, no ambiente celular, dado o quociente de reação Q , que expressa a relação entre as concentrações de substratos e produtos nesta condição, a reação é **exergônica**.

Questão 08. O KClO_3 ($122,55 \text{ g mol}^{-1}$) existente em uma amostra de $0,1203 \text{ g}$ de um explosivo foi determinado por titulação de oxirredução segundo o seguinte procedimento:

Inicialmente a amostra foi dissolvida com um excesso de solução HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, foram acrescentados $50,00 \text{ mL}$ de uma solução aquosa de Fe^{2+} $0,08907 \text{ mol L}^{-1}$, provocando a reação, não balanceada, abaixo:



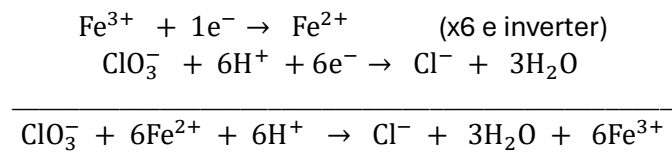
Na sequência, os íons Fe^{2+} em excesso da solução foram retrotitulados com $14,00 \text{ mL}$ de uma solução aquosa de Ce^{4+} $0,08403 \text{ mol L}^{-1}$, conforme reação abaixo:



- Apresente as semirreações e a reação global balanceadas para a primeira reação química envolvida na análise.
- Determine o percentual em massa de KClO_3 na amostra de explosivo. Apresente o resultado final com o número correto de algarismos significativos.

GABARITO:

a)



↓
somar

b)

$$n^{\circ} \text{ de mols de Fe}^{2+} \text{ total} = 50,00 \times 10^{-3} \text{L} \times 0,08907 \text{ mol L}^{-1} = 0,0044535 \text{ mol}$$

$$n^{\circ} \text{ de mols de Fe}^{2+} \text{ em excesso} = n^{\circ} \text{ mols de Ce}^{4+} \text{ adicionado} = 14,00 \times 10^{-3} \text{L} \times 0,08403 \text{ mol L}^{-1} = 0,001176 \text{ mol}$$

$$n^{\circ} \text{ de mols de Fe}^{2+} \text{ que reagiu com ClO}_3^{-} = 0,0044535 - 0,001176 = 0,003277 \text{ mol}$$

$$n^{\circ} \text{ de mols (ClO}_3^{-}) = \frac{1}{6} n^{\circ} \text{ de mols (Fe}^{2+}) \text{ que reagiu} = \frac{0,003277}{6} = 0,0005462 \text{ mol}$$

$$\text{massa de KClO}_3 = 0,0005462 \text{ mol} \times 122,55 \text{ g mol}^{-1} = 0,066934 \text{ g}$$

$$\%(\text{KClO}_3)_{\text{amostra}} = \frac{0,066934}{0,1203} \times 100 = 55,64\%$$