

Universidade Federal da Paraíba

Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-graduação em Química

PROVA DE SELEÇÃO PARA INGRESSO NO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA (PERÍODO 2018.2)

DATA: ____/____/____

INÍCIO / TÉRMINO: 8:00 h / 12:00 h

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____ RG (Nº / Órgão Emissor): _____

João Pessoa – PB
Julho / 2018

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____ RG (Nº / Órgão Emissor): _____

1ª QUESTÃO [1,5]: Estequiometria e Reações Químicas

O Alka-Seltzer, um antiácido usado nas indisposições estomacais, quando dissolvido em água produz uma efervescência atribuída a reação entre o bicarbonato de sódio (NaHCO_3 , $M = 84 \text{ g/mol}$) e o ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $M = 192 \text{ g/mol}$), conforme reação (não balanceada) a seguir:



Para uma reação usando 1,0 g de bicarbonato de sódio e 1,0 g de ácido cítrico, responda:

- (a) Qual é o reagente limitante?
- (b) Quantos gramas de dióxido de carbono são formados?
- (c) Quantos gramas do reagente em excesso sobram depois que o reagente limitante é consumido completamente?

A partir da reação balanceada:



tem-se:



NaHCO_3	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
$3 \times 84 \text{ g} = 252 \text{ g}$	192 g
1,0 g	$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 0,762 \text{ g}$
$m(\text{NaHCO}_3) = 1,3 \text{ g}$	1,0 g

Reagente limitante: NaHCO_3 .



NaHCO_3	CO_2
$3 \times 84 \text{ g} = 252 \text{ g}$	$3 \times 44 \text{ g} = 132 \text{ g}$
1,0 g	$m(\text{CO}_2) = 0,524 \text{ g}$

Massa de CO_2 formada: 0,524 g \approx 0,5 g.



$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ inicial	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ consumido
1,0 g	0,762 g

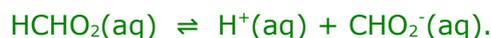
Massa de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ em excesso: $1,0 \text{ g} - 0,762 \text{ g} = 0,238 \text{ g} \approx 0,2 \text{ g}$.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____ RG (Nº / Órgão Emissor): _____

2ª QUESTÃO [1,5]: Equilíbrio Químico

Um químico preparou uma solução de $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido fórmico (HCHO_2) e, ao medir o pH da solução sob 25°C , encontrou o valor de 2,38. Calcule (a) o percentual de ácido ionizado nesta solução e (b) o valor de K_a para o ácido fórmico nesta temperatura.

Equilíbrio de ionização do ácido fórmico:



(a) A partir do valor do pH :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]_{\text{eq}} \Rightarrow [\text{H}^+]_{\text{eq}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,38} \approx 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\% \text{ Ionização} = 100 \times \left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCHO}_2]_{\text{inicial}}} \right) \approx 100 \times \left(\frac{4,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} \right) \approx 4,2\% .$$

(b) A partir da tabela de equilíbrio:

	$[\text{HCHO}_2]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{H}^+]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{CHO}_2^-]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Início	0,10	0,00	0,00
Variação	$-4,2 \times 10^{-3}$	$+4,2 \times 10^{-3}$	$+4,2 \times 10^{-3}$
Equilíbrio	$0,10 - 4,2 \times 10^{-3} \approx 0,10$	$4,2 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CHO}_2^-]}{[\text{HCHO}_2]} \approx \frac{(4,2 \times 10^{-3})(4,2 \times 10^{-3})}{(0,10)} \Rightarrow K_a \approx 1,8 \times 10^{-4} .$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____ RG (Nº / Órgão Emissor): _____

3ª QUESTÃO [1,5]: Estrutura Atômica

No espectro do hidrogênio atômico muitas linhas são geralmente classificadas juntas como pertencendo a uma série (ex.: série de Paschen [infravermelho], série de Balmer [visível], série de Lyman [ultravioleta]). Considere a equação de Rydberg:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad R_H = 1,096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}, \quad n_i > n_f.$$

Nesta equação empírica os valores (inteiros) de n_i e n_f são considerados parâmetros de ajuste. Por exemplo, todas as linhas de emissão na região do visível ($400 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$) observadas por Balmer envolviam $n_f = 2$ e $n_i > 2$. (a) Mostre que todas as linhas da região visível são previstas pela equação de Rydberg com $n_f = 2$ e (b) identifique o n_f para as linhas de Paschen e de Lyman (considere os valores $n_f = 1$ e $n_f = 3$). (c) O modelo quântico do átomo para o hidrogênio possibilita prever uma expressão para os comprimentos de onda dos fótons emitidos nas transições eletrônicas que possui a mesma forma da equação de Rydberg e fornece um significado físico para os parâmetros n_i e n_f . Com base nisto, como interpretar os resultados dos itens anteriores?

Da eq. de Rydberg: $\lambda = \left[R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \right]^{-1}$, com $n_i > n_f$.

(a) Quando $n_f = 2$ os valores limites de λ são obtidos fazendo-se $n_i = 3$ e $n_i \rightarrow \infty$:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{3 \rightarrow 2} &= \left[(1,096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}) \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \right]^{-1} = 6,56 \times 10^{-7} \text{ m} = 656 \text{ nm} \\ \lambda_{\infty \rightarrow 2} &= \left[(1,096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}) \left(\frac{1}{2^2} - \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ 0}} \frac{1}{n^2} \right) \right]^{-1} = 3,65 \times 10^{-7} \text{ m} = 365 \text{ nm} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Visível:} \\ \text{Balmer} \end{array}$$

(b) Quando $n_f = 1$:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{2 \rightarrow 1} &= \left[(1,096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}) \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \right]^{-1} = 122 \text{ nm} \\ \lambda_{\infty \rightarrow 1} &= \left[(1,096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}) \left(\frac{1}{1^2} - \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ 0}} \frac{1}{n^2} \right) \right]^{-1} = 91 \text{ nm} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \lambda \text{ curto: ultravioleta} \\ \text{série de Lyman} \end{array}$$

e quando $n_f = 3$:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{4 \rightarrow 3} &= \left[(1,096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}) \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) \right]^{-1} = 1876 \text{ nm} \\ \lambda_{\infty \rightarrow 3} &= \left[(1,096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}) \left(\frac{1}{3^2} - \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ 0}} \frac{1}{n^2} \right) \right]^{-1} = 821 \text{ nm} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \lambda \text{ longo: infravermelho} \\ \text{série de Paschen} \end{array}$$

(b) Embora n_i e n_f fossem considerados parâmetros de ajuste na equação de Rydberg, com o desenvolvimento da mecânica quântica e a resolução do problema referente aos estados de energia do átomo de hidrogênio foi possível associar os valores de n_i e n_f aos níveis atômicos de energias quantizadas. O resultado para as linhas indicam que: as linhas de Balmer (visível) correspondem à todas as transições de níveis superiores de energia para o segundo nível de energia (o limite $n_i \rightarrow \infty$ corresponde ao caso do elétron livre), as de Lyman de todos os níveis superiores para o nível fundamental e as de Paschen de todos os superiores para o terceiro nível de energia.

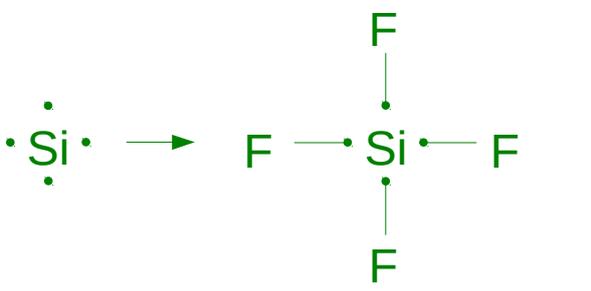
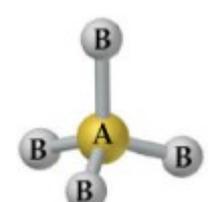
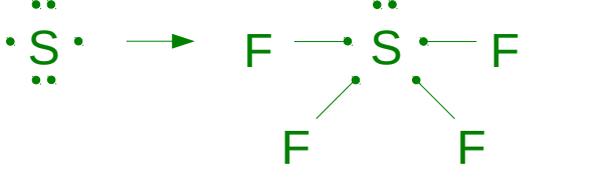
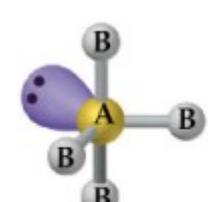
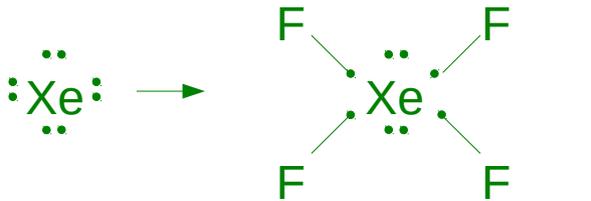
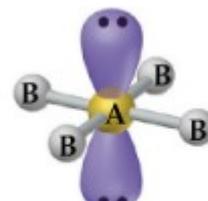
CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____ RG (Nº / Órgão Emissor): _____

4ª QUESTÃO [1,0]: Ligação Química

As moléculas SiF₄, SF₄ e XeF₄ possuem fórmula molecular do tipo AB₄, porém suas geometrias moleculares são diferentes. (a) Determine a forma espacial de cada molécula e as classifique como um dos tipos a seguir: linear, angular, trigonal plana, quadrada plana, piramidal trigonal, tetraédrica, octaédrica, bipiramidal trigonal, bipiramidal quadrada, gangorra ou forma em T. (b) Determine a hibridização do átomo central de cada molécula.

Dados: Si: [Ne] 3s² 3p²; S: [Ne] 3s² 3p⁴; Xe: [Kr] 5s² 4d¹⁰ 5p⁶.

A partir da configuração eletrônica, obtém-se, dos elétrons mais externos (camada de valência), os símbolos de Lewis, dos quais se pode escrever a estrutura de Lewis das moléculas, derivar a geometria a partir do modelo VSEPR e utilizar a teoria da ligação de valência para derivar a hibridização do átomo central:

<p>(a)</p>  <p>4 domínios → Tetraédrica</p>	<p>(b)</p> <p><i>sp</i>³</p>  <p>Tetraédrica</p>
 <p>5 domínios → Gangorra</p>	<p><i>sp</i>³<i>d</i></p>  <p>Gangorra</p>
 <p>6 domínios → Quadrada Plana</p>	<p><i>sp</i>³<i>d</i>²</p>  <p>Quadrática plana</p>

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____ RG (Nº / Órgão Emissor): _____

5ª QUESTÃO [1,5]: Termodinâmica

O ácido acético pode ser fabricado ao se combinar metanol com monóxido de carbono em uma *reação de carboxilação*: $\text{CH}_3\text{OH}(\ell) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\ell)$. (a) Calcule ΔH_r^0 , ΔS_r^0 e ΔG_r^0 , a 25 °C, a partir dos dados fornecidos abaixo. (b) Calcule a constante de equilíbrio para a reação a 25 °C. (c) Utilize a aproximação de que a entalpia e a entropia desta reação sejam aproximadamente constantes em um intervalo de temperatura considerado para prever a temperatura em que esta reação terá uma constante de equilíbrio igual a 1.

Dados: $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

	$\Delta H_f^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_m^0 / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
CH_3OH	-238,6	126,8
CO	-110,5	197,9
CH_3COOH	-487,0	159,8

(a) Sob $T_1 = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$:

$$\Delta H_r = \Delta H_f(\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_f(\text{CO})$$

$$= [(-487,0) - (-238,6) - (-110,5)] \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -137,9 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad . \text{ (exotérmica)}$$

$$\Delta S_r = S^0(\text{CH}_3\text{COOH}) - S^0(\text{CH}_3\text{OH}) - S^0(\text{CO})$$

$$= [(159,8) - (126,8) - (197,9)] \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = -164,9 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad .$$

$$\Delta G_r^{(1)} = \Delta H_r - T_1 \Delta S_r$$

$$= -137,9 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (298 \text{ K})(-164,9 \times 10^{-3} \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -88,8 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad .$$

(b) Nesta temperatura:

$$K_1(298 \text{ K}) = e^{-\Delta G_r^{(1)}/RT_1} = 3,68 \times 10^{15} \gg 1 \quad . \text{ (reação deslocada para o produto)}$$

(c) Assumindo que ΔH_r e ΔS_r são constantes, a temperatura T_2 na qual $K_2 = 1$ será:

$$e^{-\Delta G_r^{(2)}/RT_2} = 1 \Rightarrow \frac{\Delta G_r^{(2)}}{RT_2} = 0 \Rightarrow \Delta G_r^{(2)} = \Delta H_r - T_2 \Delta S_r = 0 \Rightarrow T_2 = \frac{\Delta H_r}{\Delta S_r}$$

$$\therefore T_2 = \frac{-137,9 \times 10^3 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{-164,9 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} = 836 \text{ K} = 563 \text{ °C} \quad .$$

Nota #1: alternativamente, pode-se resolver o problema a partir da equação de van't Hoff (que assume ΔH_r e ΔS_r independentes da temperatura), determinando-se T_2 para o qual $K_2 = 1$:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H_r}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow T_2 = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_r} \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right)\right]^{-1} = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_r} \ln\left(\frac{1}{K_1}\right)\right]^{-1} = \left[\frac{1}{T_1} + \frac{R}{\Delta H_r} \ln(K_1)\right]^{-1} \quad \text{ou}$$

$$\therefore T_2 = \left[\frac{1}{T_1} + \frac{R}{\Delta H_r} \ln(e^{-\Delta G_r^{(1)}/RT_1})\right]^{-1} = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_r} \frac{\Delta G_r^{(1)}}{RT_1}\right]^{-1} = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{(\Delta H_r - T_1 \Delta S_r)}{\Delta H_r T_1}\right]^{-1} = \left[\frac{\Delta S_r}{\Delta H_r}\right]^{-1} = \frac{\Delta H_r}{\Delta S_r} \quad .$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____ RG (Nº / Órgão Emissor): _____

6ª QUESTÃO [1,5]: Cinética Química

A ureia (NH_2CONH_2) é o produto final no metabolismo de proteínas nos animais. A decomposição da ureia em HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ocorre de acordo com a reação:



segundo uma lei de velocidade de primeira ordem global: $v = k[\text{NH}_2\text{CONH}_2]$. A velocidade da reação é de $8,56 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$ (a $61 \text{ }^\circ\text{C}$) quando $[\text{NH}_2\text{CONH}_2] = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. (a) Qual o valor e as unidades da constante de velocidade desta reação? (b) Qual a meia-vida desta reação? (c) Qual deve ser a concentração de ureia na solução após 80 min se a concentração inicial for $[\text{NH}_2\text{CONH}_2]_0 = 0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

(a) A constante de velocidade e a sua unidade são obtidas diretamente a partir de:

$$k = \frac{v}{[\text{NH}_2\text{CONH}_2]} = \frac{8,56 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}}{0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 4,28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} .$$

(b) Em uma reação de primeira ordem o tempo de meia-vida só depende da constante k :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{4,28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \Rightarrow t_{1/2} = 1,62 \times 10^3 \text{ s} = 27,0 \text{ min} .$$

(c) Da expressão da lei de velocidade integrada para uma reação de primeira ordem:

$$\begin{aligned} [\text{NH}_2\text{CONH}_2] &= [\text{NH}_2\text{CONH}_2]_0 e^{-kt} \\ &= (0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) e^{-(4,28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(80 \times 60 \text{ s})} \Rightarrow [\text{NH}_2\text{CONH}_2] = 0,064 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} . \end{aligned}$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____ RG (Nº / Órgão Emissor): _____

7ª QUESTÃO [1,5]: Química Orgânica

Considere as proposições a seguir:

- I. O hidrocarboneto de fórmula C_3H_6 apresenta apenas dois isômeros estruturais.
- II. Existem três isômeros com a fórmula $C_2H_2Cl_2$.
- III. Existem quatro diferentes éteres com a fórmula $C_4H_{10}O$.
- IV. O trimetilbenzeno tem três isômeros estruturais.

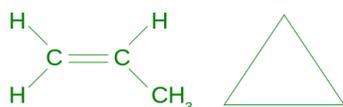
Das proposições acima, estão corretas:

- (a) Todas.
- (b) Apenas I e II.
- (c) Apenas II e III.
- (d) Apenas I e III.
- (e) Apenas I, II e IV.

Justifique a sua resposta.

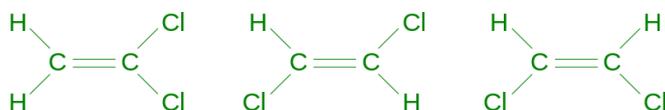
A partir da fórmula geral dos alcanos: C_nH_{2n+2} , obtém-se:

- I. Para o C_3H_6 : $n = 3 \rightarrow IDH = 2 \times 3 + 2 - 6 = 2 \rightarrow \frac{2}{2} = 1$ insaturação.
(1 dupla ou um anel) [IDH: "índice de deficiência de hidrogênio"]



Proposição Verdadeira

- II. Para o $C_2H_2Cl_2$: $n = 2 \rightarrow IDH = 2 \times 2 + 2 - 2H - 2Cl = 2 \rightarrow \frac{2}{2} = 1$ insaturação.
(neste caso só pode ser uma dupla ligação, pois há apenas 2 carbonos)



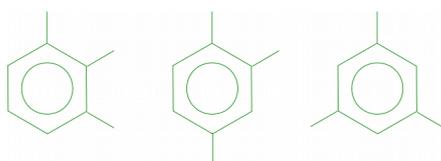
Proposição Verdadeira

- III. Para o $C_4H_{10}O$: $n = 4 \rightarrow IDH = 2 \times 4 + 2 - 10 = 0 \rightarrow \frac{0}{2} = 0$ insaturações.
(sem insaturações)

$H_3C-O-CH_2-CH_2-CH_3$ ou $H_3C-CH_2-O-CH_2-CH_3$ ou $H_3C-O-CH(CH_3)_2$
(apenas 3 éteres são possíveis)

Proposição Falsa

- IV. Para o trimetilbenzeno:



Proposição Verdadeira

→ **Resposta: (e).**

