

**PROVA DE SELEÇÃO PARA INGRESSO NO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA (PERÍODO 2018.1)**

João Pessoa – PB
Novembro/2017

1ª QUESTÃO (1,25 pontos):

Sabe-se que, para átomos hidrogenóides, a energia de um elétron, em um nível n qualquer de um átomo de hidrogênio, pode ser dada pela equação a seguir:

$$E_n = -\frac{R \cdot h \cdot c}{n^2}$$

Onde: E_n = energia total do elétron no enésimo nível,
 h = C^{te} de Plank,

R = C^{te} de Rydberg,
 c = Velocidade da luz.

Sabendo-se ainda que as radiações de espectro visível estão limitadas entre 2 e 3 eV, responda o que se pede:

- a) Os fótons emitidos pelas transições eletrônicas a seguir estariam em que região do espectro eletromagnético?
 - i. $n=6 \rightarrow n=3$
 - ii. $n=5 \rightarrow n=2$
 - iii. $n=4 \rightarrow n=1$
- b) Qual transição emitiria fótons com maior comprimento de onda?
- c) Qual transição emitiria fótons com maior frequência?

Dados: $R = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $c = 2,998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$, $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

2ª QUESTÃO (1,25 pontos):

O trifluoreto de boro (BF_3) é um gás de odor muito forte, tóxico e solúvel em água. Segundo a Teoria de Ligação de Valência (TLV) sua molécula tem geometria trigonal planar. Responda:

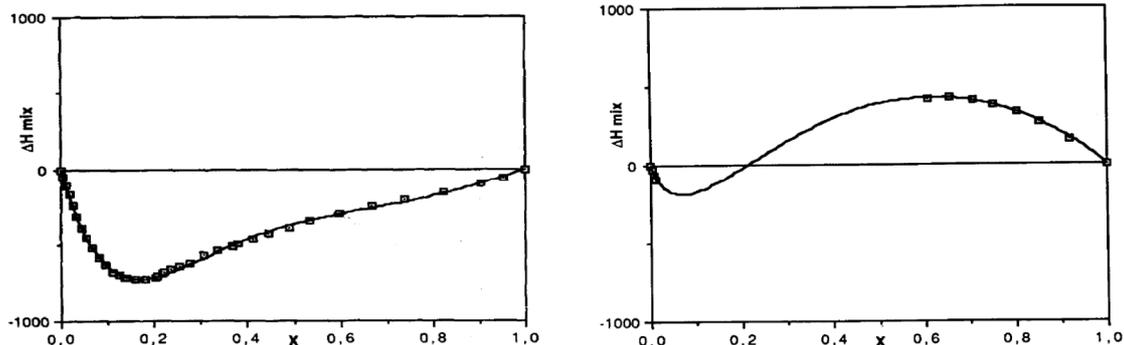
- a) Partindo da distribuição eletrônica do B, desenhe a molécula do BF_3 , descrevendo a formação dos orbitais híbridos e suas orientações espaciais.
- b) O BF_3 é um ácido ou base de Lewis? Explique com base nos orbitais formados.

3ª QUESTÃO (1,25 pontos):

Explique a condutividade elétrica do lítio através da Teoria dos Orbitais Moleculares.

4ª QUESTÃO (1,25 pontos):

Ao se misturar água e etanol observa-se que a mistura sempre libera calor. A partir dos gráficos abaixo que representam as entalpias de solução (ΔH_{mix}) em função da fração molar do soluto em água (X), para os sistemas água/etanol (a) e água/1-butanol (b), responda o que se pede, explicando cada resposta:



(Adaptado de Peeters, D and Huyskens, P.; J. Mol. Struct. 300 (1993) 539-550)

- Classifique termoquimicamente o processo de mistura água e etanol.
- Classifique termoquimicamente o processo de mistura água e 1-butanol.
- Em termos das interações intermoleculares, como você explicaria a diferença de comportamento entre os dois sistemas.

5ª QUESTÃO (1,25 pontos):

Uma amostra de calcário contendo apenas MgCO_3 e CaCO_3 foi aquecida a 900°C durante duas horas para a completa conversão dos carbonatos nos respectivos óxidos (MgO e CaO), cuja massa total pesada foi de 2,000 g. Os dois óxidos reagiram completa e exatamente com 80 mmol de HCl . Escreva as reações envolvidas em cada processo e determine a massa de cada carbonato na amostra original?

6ª QUESTÃO (1,25 pontos):

Soluções aquosas do íon sulfeto podem ser obtidas a partir do H_2S comercial (saturado) e da tioacetamida ($\text{CH}_3\text{C}_5\text{NH}_2$). O H_2S é um ácido diprótico fraco cujas dissociações apresentam as seguintes constantes de equilíbrio $K_{a1} = 9,6 \times 10^{-8}$ e $K_{a2} = 1,3 \times 10^{-14}$ (a 25°C) e sua solução saturada tem concentração analítica (C_a) de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Com base nesses dados calcule o pH e a concentração de S^{2-} no equilíbrio em uma solução aquosa saturada de H_2S a 25°C e justifique as aproximações feitas nos cálculos.

7ª QUESTÃO (1,25 pontos):

Os compostos orgânicos bromonitrobenzenos podem ser preparados por meio de reações da bromação do nitrobenzeno ou da nitração do bromobenzeno. Estas reações dão o mesmo produto? Se não, como as reações vão diferir?

8ª QUESTÃO (1,25 pontos):

Uma reação $\text{A} \rightarrow \text{Produtos}$ foi estudada experimentalmente e constatou-se que a mesma era de segunda ordem em relação a **A**. A partir destas informações responde o que se pede, explicando cada resposta.

- Como você representaria a lei de velocidade integrada?
- Sendo a meia vida desta reação, igual a 3 minutos e 10 segundos, para uma concentração inicial ($[\text{A}_0]$) de $1,68 \text{ mol L}^{-1}$, calcule o tempo necessário para que a concentração final seja igual a um oitavo da concentração inicial.
- Qual o valor da constante cinética (k) para esta reação, nas condições experimentais estudadas.

1ª Questão:

2) Calculando R.h.c.

$$R.h.c = 1,097 \times 10^7 \times 6,626 \times 10^{-34} \times 2998 \times 10^8$$
$$R.h.c = 21,792 \times 10^{-19} \text{ J}$$

1ª Emissão $n_i = 6 \rightarrow n_f = 3$

$$\Delta E_1 = 21,792 \times 10^{-19} \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{36} \right)$$

$$\Delta E_1 = 1,816 \times 10^{-19} \text{ J} = 1,14 \text{ eV} \rightarrow \text{Infravermelho}$$

2ª Emissão $n_i = 5 \rightarrow n_f = 2$

$$\Delta E_2 = 21,792 \times 10^{-19} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{25} \right)$$

$$\Delta E_2 = 4,58 \times 10^{-19} \text{ J} = 2,86 \text{ eV} \rightarrow \text{Visível}$$

3ª Emissão $n_i = 4 \rightarrow n_f = 1$

$$\Delta E_3 = 21,792 \times 10^{-19} \left(1 - \frac{1}{16} \right)$$

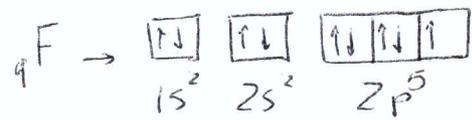
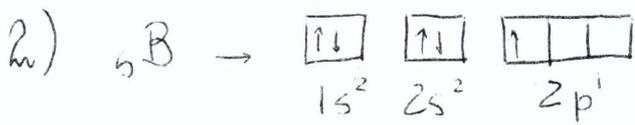
$$\Delta E_3 = 20,43 \times 10^{-19} \text{ J} = 12,8 \text{ eV}$$

b.) A energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda, logo o maior comprimento de onda corresponderá a mais baixa energia.

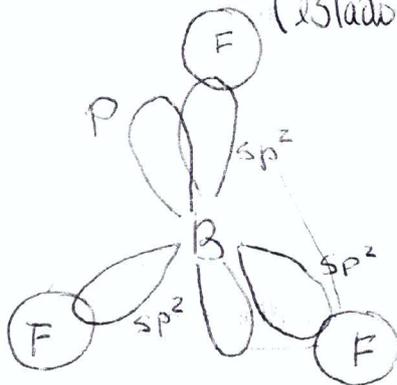
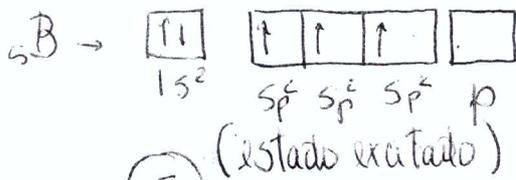
↳ 1ª Emissão $n = 6 \rightarrow n = 3$

c.) A energia é diretamente proporcional à frequência, logo a maior frequência corresponderá a maior energia

↳ 3ª Emissão $n = 4 \rightarrow n = 1$



Para formar a molécula BF_3 , os orbitais $2s$ e $2p$ se hibridizam (de acordo com a TLV) dando origem a três orbitais híbridos sp^2 e um orbital p puro:



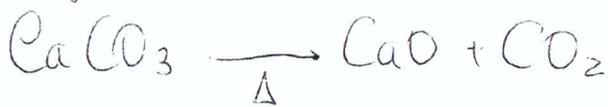
Os orbitais sp^2 são preenchidos do B se sobrepõem aos orbitais p são preenchidos de cada átomo de flúor, formando três ligações covalentes; sobrando apenas um orbital p vazio, perpendicular ao plano da molécula.

A molécula BF_3 é um ácido de Lewis, uma vez que o orbital p vazio pode receber um par de e^- para formar uma ligação coordenada.

3) O lítio tem configuração eletrônica ${}_{3}\text{Li} \cdot 1s^2 2s^1$.
Para a formação das ligações entre os átomos de lítio, os orbitais $1s^2$ não participam, ou seja, as camadas internas podem ser ignoradas e os subníveis $2s$ sempre preenchidos se combinam para formar orbitais 2σ e $2\sigma^*$. Quando muitos átomos de lítio formam ligações entre si, formam-se também muitos orbitais moleculares 2σ e $2\sigma^*$ com energias muito próximas entre si, formando bandas eletrônicas (condução e valência), praticamente contínuas. Assim, quando um campo elétrico é aplicado no retículo cristalino do metal, ocorre a promoção de elétrons para a banda de condução, os quais se orientam conforme o campo aplicado e surge uma corrente elétrica.

4^a Questão:

- a) A mistura etanol/água é exotérmica para toda a faixa de mistura, independentemente de fração molar de etanol (x)
- b) A mistura 1-butanol/água é exotérmica até valores de fração molar de 1-butanol (x) de aproximadamente 0,2. A partir deste valor de x a mistura passa a ser endotérmica.
- c) Embora em ambas as misturas sejam observadas ligações de hidrogênio entre água e álcool, a maior cadeia do 1-butanol fará com que comece a haver necessidade de absorção de energia para frações molares de 1-butanol (x) acima de 0,2.



Reações

Resolução:



$$\Rightarrow \frac{2m_{\text{MgO}}}{MM_{\text{MgO}}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{MM_{\text{HCl}}}$$

$$\text{ou } 2m_{\text{MgO}} = m_{\text{HCl}}$$

O mesmo cálculo se aplica ao

CaO, dando: $2m_{\text{CaO}} = m_{\text{HCl}}$

Como o HCl reage completamente com MgO e CaO, temos

$$2m_{\text{CaO}} + 2m_{\text{MgO}} = m_{\text{HCl}}$$

$$m_{\text{CaO}} + m_{\text{MgO}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{2}, \text{ sabendo que } m_{\text{CaO}} + m_{\text{MgO}} = z,$$

Temos: $\frac{m_{\text{CaO}}}{MM_{\text{CaO}}} + \frac{z - m_{\text{CaO}}}{MM_{\text{MgO}}} = 0,08$, substituindo as massas molares, encontramos:

por diferença: $m_{\text{MgO}} = 0,6 \text{ g}$

$$m_{\text{CaO}} = 1,4 \text{ g}$$

$$84 \text{ g MgCO}_3 - 40 \text{ g MgO}$$

$$m_{\text{MgCO}_3} - 0,6 \text{ g MgO}$$

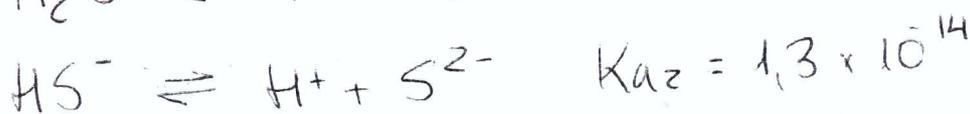
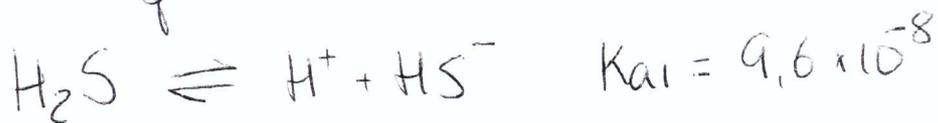
$$\rightarrow m_{\text{MgCO}_3} = 1,26 \text{ g}$$

$$100 \text{ g CaCO}_3 - 56 \text{ g CaO}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} - 1,4 \text{ g CaO}$$

$$\rightarrow m_{\text{CaCO}_3} = 2,5 \text{ g}$$

6) Os equilíbrios envolvidos são:



Como $K_{a1} \gg K_{a2}$, o segundo equilíbrio (dissociação de HS^-) não exerce influência no cálculo de $[\text{H}^+]$, assim

o pH depende apenas do primeiro equilíbrio:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

Como a dissociação de HS^- é desprezível: $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-]$

$C_{\text{H}_2\text{S}} \approx [\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol/L}$,
uma vez que K_{a1} é muito baixo

Assim:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}} = 9,798 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\boxed{\text{pH} = 4,00}$$

No cálculo de $[\text{S}^{2-}]$, os dois equilíbrios devem ser considerados:

$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \therefore [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1} K_{a2} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

Substituindo os valores: $[\text{S}^{2-}] = 1,3 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$

7² Questão:

As reações não dão o mesmo produto.

Na 1^ª reação, partindo-se do nitrobenzeno, a reação de bromação produz preferencialmente o meta-bromonitrobenzeno, uma vez que o grupo nitro (NO_2) é um orientador meta. Na segunda reação, partindo-se do bromobenzeno, a reação de nitração produzirá dois compostos, o orto-bromonitrobenzeno e o para-bromonitrobenzeno, já que o bromo, embora seja desativante do anel, é um orientador orto e para.

8ª Questão:

a) Lei de velocidade integrada de Reação de 2ª Ordem.

$$-\frac{\Delta[A]}{dt} = k[A]^2 \text{ integrando-se entre } t=0 \text{ e } t=t \text{ com } [A] = [A]_0 \text{ e } [A] \text{ chega-se a:}$$

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

b.) $t_{1/2} = 3 \text{ minutos} = 180 \text{ segundos} = 180 \text{ s}$

c.) Sendo $[A]_0 = 1,68 \text{ mol L}^{-1}$
 $t \text{ p/ } [A] = 0,21 \text{ mol L}^{-1}$

P/ Cálculo de k :

$$\frac{1}{0,84} = k \cdot 180 + \frac{1}{1,68} \therefore 1,19 = k \cdot 180 + 0,595$$

$$\therefore k = \frac{1,19 - 0,595}{180} \Rightarrow k = 3,13 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

P/ Cálculo de t :

$$\frac{1}{0,21} = 3,13 \times 10^{-3} \cdot t + \frac{1}{1,68} \therefore 4,76 = 3,13 \times 10^{-3} t + 0,595$$

$$t = 1330,7 \text{ s} \approx 22 \text{ min e } 10 \text{ s}$$