



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 2022.2)

DATA: 04/10/2022

INÍCIO/TÉRMINO: 8:00 h/12:00 h

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: \_\_\_\_\_

João Pessoa – PB

Outubro/2022

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: \_\_\_\_\_

**1ª QUESTÃO [1,0]:**

Uma amostra bruta de 1,2048 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  é dissolvida e colocada para reagir com uma solução de  $\text{CaCl}_2$ . O carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , resultante após precipitação, filtragem e secagem, pesou 1,0262 g. Assumindo que as impurezas não contribuem no peso do precipitado, calcule a porcentagem de pureza do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Resolução:**

A equação da reação é a seguinte:



Inicialmente deve-se determinar a quantidade de  $\text{CaCO}_3$

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{1,0262 \text{ g CaCO}_3}{100,09 \text{ g CaCO}_3/\text{mol}} = 0,010253 \text{ mol}$$

A partir dos coeficientes da reação balanceada,

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{CaCO}_3) = 0,010253 \text{ mol}$$

Cálculo da massa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  puro na amostra.

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (0,010253 \text{ mol})(105,99 \text{ g Na}_2\text{CO}_3/\text{mol}) = 1,0867 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

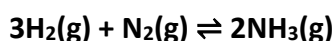
A porcentagem de pureza é obtida dividindo a massa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pela massa da amostra bruta e multiplicando por 100.

$$\% \text{ pureza} = \frac{1,0867 \text{ g}}{1,2048 \text{ g}} (100 \%) = 90,20 \%$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: \_\_\_\_\_

**2ª QUESTÃO [1,5]:**

O processo Haber envolve a produção de amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio gasoso. No laboratório, foi determinado que as concentrações de equilíbrio de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ , e  $\text{N}_2$  são  $0,0030 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , e  $0,090 \text{ mol.L}^{-1}$ , respectivamente. Qual das seguintes afirmações descreve com mais precisão o progresso da reação quando todas as três concentrações estão em  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ? E em  $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ?



Escolha uma resposta e justifique a sua escolha:

- Para  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ , a reação se deslocará para a direita e para  $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , a reação se deslocará para a esquerda.
- Para ambas as concentrações, a reação se deslocará para a direita.
- Para ambas as concentrações, a reação se deslocará para a esquerda.
- Para  $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , a reação se deslocará para a esquerda e para  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ , a reação se deslocará para a direita.

Resposta:

Alternativa correta: item c

Como as concentrações de equilíbrio dos reagentes e produtos são fornecidas, o valor de  $K_{eq}$  pode ser calculado:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(0,003)^2}{(0,09)(0,1)^3} = \frac{9 \times 10^{-6}}{(9 \times 10^{-2})(1 \times 10^{-3})} = 0,1$$

Avaliar quando todas as concentrações são  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  usando o quociente de reação  $Q$ , que tem a mesma fórmula de  $K_{eq}$ :

$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(0,3)^2}{(0,3)(0,3)^3} = \frac{1}{(9 \times 10^{-2})} = 11$$

Avaliar quando todas as concentrações são  $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$  usando o quociente de reação  $Q$ , que tem a mesma fórmula de  $K_{eq}$ :

$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(3)^2}{(3)(3)^3} = \frac{1}{(9)} = 0,11$$

Como  $Q > K_{eq}$ , para ambos, a reação se deslocará para a esquerda.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: \_\_\_\_\_

### 3ª QUESTÃO [1,5]:

Projetos de química verde têm buscado substituir o cloro elementar utilizado no branqueamento da polpa de papel, uma vez que o cloro causa problemas por ser um oxidante muito forte, que reage com compostos orgânicos para formar subprodutos tóxicos, como furano e dioxinas.

(a) Quando um átomo de cloro é excitado por calor ou luz, um de seus elétrons de valência é promovido a um nível mais alto de energia. Escreva a configuração eletrônica mais provável do estado excitado de energia mais baixa do átomo de cloro.

(b) Estime o comprimento de onda (em nm) da energia que deve ser absorvida para que o elétron atinja o estado excitado da parte (a). Para isso, use a equação que representa a energia de um dado nível de energia  $n$  para átomos não-hidrogenoides:

$$E_n = -\frac{Z_{ef}^2 hR}{n^2}$$

em que  $Z_{ef}$  é a carga nuclear efetiva (considere  $Z_{ef, \text{cloro}} = 6$ ),  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$  (constante de Planck) e  $R = 3,29 \times 10^{15} \text{ Hz}$  (constante de Rydberg).

(a) A configuração eletrônica do átomo de cloro no estado fundamental é  $[\text{Ne}]3s^23p^5$ . No primeiro estado excitado, a configuração mais provável será  $[\text{Ne}]3s^23p^4s^1$ .

(b) Na letra (a), o elétron faz uma transição de um nível com  $n = 3$  para um com  $n = 4$ . A energia necessária para esta transição é  $\Delta E = E_4 - E_3$ . Usando a equação dada:

$$\Delta E = E_4 - E_3 = -Z_{ef}^2 hR \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

$$\Delta E = -6^2 (6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}) (3,29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}) \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 3,81 \times 10^{-18} \text{ J}$$

E o comprimento de onda correspondente a esta energia é:

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = h \frac{c}{\Delta E}$$

$$\lambda = (6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}) \frac{(2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1})}{3,81 \times 10^{-18} \text{ J}} = 5,21 \times 10^{-8} \text{ m} \approx 52 \text{ nm}$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: \_\_\_\_\_

#### 4ª QUESTÃO [1,5]:

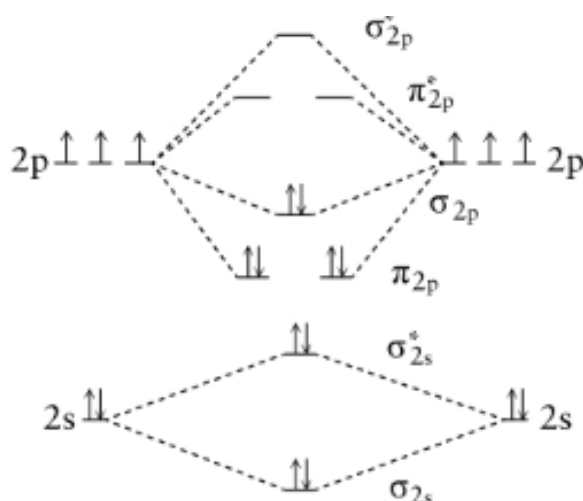
A teoria dos orbitais moleculares (TOM) constitui uma alternativa para se ter uma visão da ligação química. De acordo com este enfoque:

(a) Desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares e determine a ordem de ligação esperada para  $N_2$ .

(b) Que variações na ordem de ligação, comprimento da ligação e propriedade magnética são possíveis no seguinte processo de ionização  $N_2 \rightarrow N_2^+$ .

#### Resposta e explicação:

O diagrama dos níveis de energia do  $N_2$  é:



Na teoria dos orbitais moleculares, a ordem de ligação, é definida como o número líquido de ligações, permitindo o cancelamento dos elétrons em orbitais ligantes pelos antiligantes:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{1}{2} \times (\text{número de elétrons em orbitais ligantes} - \text{número de elétrons em orbitais antiligantes})$$

$$\text{Ordem de ligação para } N_2 = \frac{1}{2} \times (8 - 2) = 3$$

Como a ordem de ligação é 3,  $N_2$  tem efetivamente três ligações entre os átomos de N.

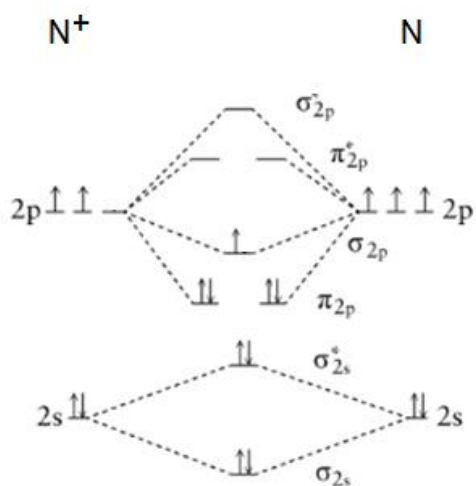
b. A ordem de ligação muda de 3 para 2,5, portanto a ligação fica mais longa.

$$\text{Ordem de ligação para } N_2^+ = \frac{1}{2} \times (7 - 2) = 2,5$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: \_\_\_\_\_

No processo de ionização ocorre mudança nas propriedades magnéticas, de diamagnético (molécula de  $N_2$ , sem elétrons desemparelhados) para paramagnético (íon  $N_2^+$ , um elétron desemparelhado).

O diagrama dos níveis de energia do  $N_2^+$  é:



CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: \_\_\_\_\_

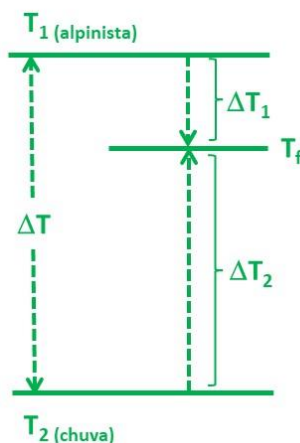
**5ª QUESTÃO [1,5]:**

Uma alpinista se depara com uma tempestade repentina, com chuva a uma temperatura de 6 °C, e, sem poder encontrar um abrigo, fica completamente encharcada com a chuva fria. A alpinista pesa 65,0 kg e suas roupas absorveram 1,20 kg de água da chuva. Suponha que a capacidade calorífica de seu corpo é equivalente à capacidade calorífica da água ( $C_{p,\text{água}} = 4,18 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ) e calcule o calor perdido pelo corpo da alpinista.

Sejam:

$m_1 = 65,0 \text{ kg}$  e  $T_1 = 36,6 \text{ °C} + 273,15 = 309,75 \text{ K}$ , a massa e a temperatura da alpinista  
 $m_2 = 1,20 \text{ kg}$  e  $T_2 = 6 \text{ °C} + 273,15 = 279,15 \text{ K}$ , a massa e a temperatura das suas roupas

Uma vez que suas roupas estão encharcadas, a alpinista e a chuva entram em contato e o calor flui da alpinista para as roupas encharcadas de chuva. A alpinista perde calor e fica mais fria enquanto as roupas encharcadas de chuva ganham calor e ficam mais quentes. A alpinista, em  $T_1 = 309,75 \text{ K}$  antes da chuva, perderá calor e diminuirá a temperatura para  $T_f$ , a temperatura final. A chuva na roupa, inicialmente em  $T_2 = 279,15 \text{ K}$ , ficará mais quente e atingirá a mesma temperatura final,  $T_f$ . Os dois corpos – a alpinista e as roupas encharcadas de chuva – estão agora em equilíbrio térmico, como ilustra a figura.



O calor que flui do corpo quente,  $q_1$ , é igual ao calor absorvido pelas roupas,  $q_2$ :

$$q_1 = q_2$$

$$m_1 C_{p,1} \Delta T_1 = m_2 C_{p,2} \Delta T_2$$

O enunciado estabelece que  $C_{p,1}$  é igual a  $C_{p,\text{água}}$ . Como a maior parte da massa das roupas corresponde a água (1,2 kg), podemos assumir que  $C_{p,2}$  também seja igual a  $C_{p,\text{água}}$ . Assim, essas variáveis se cancelam e temos:

$$m_1 \Delta T_1 = m_2 \Delta T_2 \quad (*)$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: \_\_\_\_\_

Da figura, podemos perceber que a diferença entre a temperatura do corpo da alpinista e a da chuva antes da troca de calor,  $\Delta T = 309,75K - 279,15 K = 30,6 K$ , é igual à soma de  $\Delta T_1 + \Delta T_2$ .

$$\Delta T_1 + \Delta T_2 = \Delta T$$

Assim, podemos escrever  $\Delta T_2$  em função de  $\Delta T_1$ :

$$\Delta T_2 = 30,6K - \Delta T_1$$

E substituir em (\*) para encontrar  $\Delta T_1$ :

$$m_1 \Delta T_1 = m_2 (30,6K - \Delta T_1)$$

$$m_1 \Delta T_1 + m_2 \Delta T_1 = m_2 \cdot 30,6K$$

$$\Delta T_1 = \frac{m_2 \cdot 30,6K}{(m_1 + m_2)} = \frac{(1,2kg)(30,6K)}{(65,0kg + 1,2kg)} = 0,555K$$

Agora, basta substituir este valor na expressão de  $q_1$ , juntamente com o valor da capacidade calorífica da água:

$$q_1 = m_1 C_{p,1} \Delta T_1 = (65,0kg)(4,18 \times 10^3 kJ K^{-1} kg^{-1})(0,555K) = 150,8 kJ$$



CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: \_\_\_\_\_

**6ª QUESTÃO [1,5]:**

O reagente cloreto de terc-butila, t-BuCl, em solvente aquoso, troca o grupo  $\text{Cl}^-$  por um grupo  $\text{HO}^-$  para dar terc-butanol, t-BuOH, como produto. A velocidade da reação é determinada pela taxa de formação do intermediário carbocátion, t-Bu<sup>+</sup> e é de primeira ordem com relação ao t-BuCl. O desaparecimento do reagente pode ser monitorado pela condutância elétrica ou, de forma aproximada, usando um indicador ácido-base. Se começarmos uma reação misturando t-BuCl ao solvente para obter uma concentração de  $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a uma temperatura de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , depois de  $45 \text{ s}$  observamos que a concentração de t-BuCl é  $8,13 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e após  $2 \text{ min}$  e  $15 \text{ s}$ , ela cai para  $1,31 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Com base nesses dados, **(a)** determine a constante de velocidade da reação de hidrólise de t-BuCl e **(b)** calcule o tempo que leva para que a concentração do reagente seja reduzida à metade do seu valor inicial.

**(a) Uma reação de primeira ordem segue a lei de velocidade integrada**

$$\ln[R]_t = -kt + \ln[R]_0$$

em que  $[R]_t$  é a concentração do reagente no tempo  $t$ ,  $k$  é a constante de velocidade e  $[R]_0$  é a concentração inicial do reagente. Assim, substituir os valores dados na lei de velocidade integrada para encontrar  $k$ :

$$k = \frac{\ln[R]_0 - \ln[R]_t}{t} = \frac{\ln 0,020 - \ln 8,3 \times 10^{-3}}{45 \text{ s}} = 0,02 \text{ s}^{-1}$$

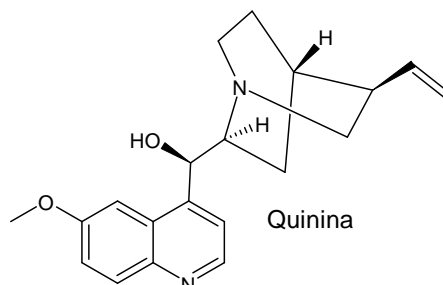
**(b)** Para calcular o tempo que leva para que a concentração caia a metade do seu valor inicial, basta resolver a lei de velocidade integrada para  $t$ , usando o valor de  $k$  encontrado na letra (a), e  $[R]_t$  pela concentração inicial dividida por dois:

$$t = \frac{\ln[R]_0 - \ln[R]_t}{k} = \frac{\ln 0,020 - \ln 0,010}{0,02 \text{ s}^{-1}} = 34,7 \text{ s}$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: \_\_\_\_\_

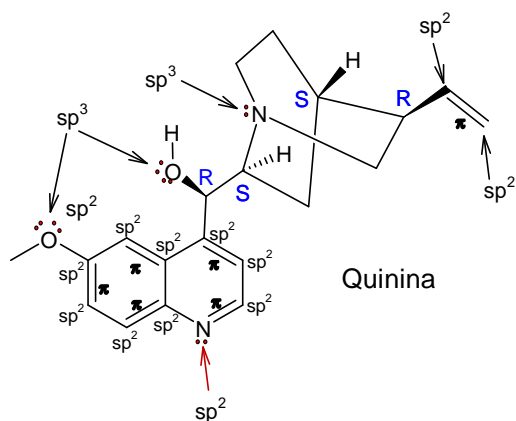
### 7ª QUESTÃO [1,5]:

A quinina é um alcaloide de gosto amargo que tem propriedades anti-inflamatórias, antipiréticas, analgésicas e antimaláricas, além de ser um composto utilizado como flavorizante da água tônica. A partir da sua estrutura molecular, indique quais afirmações são verdadeiras e quais são falsas a respeito das características da estrutura química desta substância.



- I. Há 6 ligações  $\pi$  e 4 pares de elétrons isolados.
- II. Há 4 centros estereogênicos, sendo 2 com a configuração *S* e 2 com a configuração *R*.
- III. A fórmula molecular dessa substância é  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ .
- IV. Todos os átomos de oxigênio estão hibridizados  $sp^3$ .
- V. Existe 1 átomo de nitrogênio e 9 átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ .
- VI. A ligação olefínica apresenta isomeria geométrica *cis-trans*.

### Resposta e explicação:



- I. Falsa. A estrutura da quinina mostra 6 ligações  $\pi$  e 6 pares de elétrons isolados.
- II. Verdadeira.
- III. Verdadeira.
- IV. Verdadeira.
- V. Falsa. Existe 1 átomo de nitrogênio e 11 átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ .
- VI. Falsa. Não apresenta isomeria geométrica *cis-trans* porque o grupo vinílico ( $-CH=CH_2$ ) possui  $Csp^2$  com substituintes iguais.



# TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
H 1,008* HIDROGÊNIO	He 4,0026 HÉLIO	Li 6,94 LÍTI	Be 9,0122 BERILÍO	B 10,81* BORO	C 12,011* CARBONO	N 14,007* NITROGÊNIO	O 15,999* OXIGÊNIO	F 18,998 FLUÓR	Ne 20,180 NEÔNIO	Na 22,990 SÓDIO	Mg 24,305* MAGNÉSIO	Al 26,982 ALUMÍNIO	Si 28,085* SÍLÍCIO	P 30,974 FÓSFORO	S 32,06* ENXOFRE	Cl 35,45* CLORO	Ar 39,95* ARGÔNIO	
K 39,098 POTÁSSIO	Ca 40,078(4) CÁLCIO	Sc 44,956 ESCÂNDIO	Ti 47,887 TÍTÂNIO	V 50,942 VANÁDIO	Cr 51,996 CRÔMIO	Mn 54,938 MANGANÊS	Fe 55,845(2) FERRO	Co 58,933 COBALTO	Ni 58,693 NÍQUEL	Cu 63,546(3) COBRE	Zn 65,38(2) ZINCO	Ga 69,723 GÁLIO	Ge 72,630(8) GERMÂNIO	As 74,922 ARSENÍO	Se 78,971(8) SELÊNIO	Br 79,904* BROMO	Kr 83,798(2) KRÍPTÔNIO	
Rb 85,468 RUBÍDIO	Sr 87,62 ESTRÔNCIO	Y 88,906 ÍTRIO	Zr 91,224(2) ZIRCÔNIO	Nb 92,906(4) NIÓBIO	Mo 95,94 MOLIBDÊNIO	Tc 98,906(2) TECNÉCIO	Ru 101,07(2) RUTÊNIO	Rh 102,91 RÓDIO	Pd 106,42 PALÁDIO	Ag 107,87 PRATA	Cd 112,41 CÁDmio	In 114,82 ÍNDIO	Sn 118,71 ESTANHO	Sb 121,76 ANTIMÔNIO	Te 127,60(3) TELÚRIO	I 126,9054 IODO	Xe 131,29 XENÔNIO	
Cs 132,91 CÉSIO	Ba 137,33 BÁRIO	LANTANÍDIOS 57 - 71		Hf 178,49 HÁFNIO	Ta 180,95 TÂNTALO	W 183,84 TUNGSTÊNIO	Re 186,21 RÊNIO	Os 192,22 ÓSMIO	Pt 195,08 PLATINA	Au 196,97 OURO	Hg 200,59 MERCÚRIO	Tl 204,38* TÁLIO	Pb 207,2* CHUMBO	Bi 208,98 BISMUTO	Po 209 PÓLONIO	At 210 ASTATO	Rn 222 RÁDIONIO	
Fr 223 FRÂNCIO	Ra 226 RÁDIO	87	88	Rf 104 RUTHERFÓRDIO	Db 105 DUBNÍO	Sg 106 SEABÓRGIO	Bh 107 BÓHRIO	Hs 108 HÁSSIO	Mt 109 MEITNÉRIO	Ds 110 DARMSTÁDTIO	Rg 111 ROENTGÊNIO	Cn 112 COPERNÍCIO	Nh 113 NIHÔNIO	Fl 114 FLERÓVIO	Mc 115 MOSCÓVIO	Lv 116 LIVERMÓRIO	Ts 117 TENNESO	Og 118 OGANESSÔNIO
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	
La 138,91 LANTÂNIO	Ce 140,12 CÉRIO	Pr 140,91 PRASEODÍMIO	Nd 144,24 NEODÍMIO	Pm 144,91 PROMÉCIO	Sm 150,36(2) SAMÁRIO	Eu 151,96 EUROPIO	Gd 157,25(3) GADOLÍNIO	Tb 158,93 TÉRBIO	Dy 162,50 DISPRÓDIO	Ho 164,93 HÓLMIO	Er 167,26 ERBÍO	Tm 168,93 TÚLIO	Yb 173,05 ITERBÍO	Lu 174,97 LUTÉCIO	103	104	105	
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	
Ac 227 ACTÍNIO	Th 232,04 TÓRIO	Pa 231,04 PROTÁCTÍNIO	U 238,03 URÂNIO	Np 237,04 NEPTÚNIO	Pu 244,06 PLUTÓNIO	Am 243,06 AMÉRICIO	Cm 247,07 CÚRIO	Bk 247,07 BERKÉLIO	Cf 251,08 CALIFÓRNIO	Es 252,08 EINSTEÍNIO	Fm 257,10 FÉRMIO	Md 288,10 MENDELEVÍO	No 289,10 NOBÉLIO	Lr 260,10 LAURENCÍO	107	108	109	

Número atômico **Z** - **Peso atômico padrão** <sup>#</sup>  
 \* Peso atômico convencional, se com astérisco (mais detalhes: www.iupac.org)  
 † Inexistente, pois o elemento (e.g. Ra e Cf) carece de isótopos com uma distribuição isotópica característica em amostras terrestres naturais  
 Símbolo **S** - **Nome** - **SÍLÍCIO**  
 Zn - sólido Hg - líquido Ne - gás Cf - sintético

Atenção: para saber como obter uma tabela periódica com muitas outras informações adicionais, acesse [www.sbq.org.br/divulgacao](http://www.sbq.org.br/divulgacao)

