

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 2019.1)

DATA: ____/____/____

INÍCIO / TÉRMINO: 8:00 h / 12:00 h

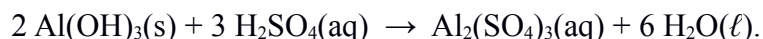
CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

João Pessoa – PB
Novembro / 2018

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

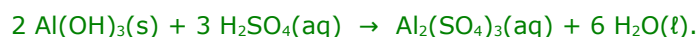
1ª QUESTÃO [1,5]:

O hidróxido de alumínio reage com ácido sulfúrico como a seguir:

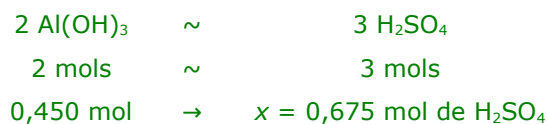


- (a) Qual é o reagente limitante quando 0,450 mol de Al(OH)_3 reage com 0,550 mol de H_2SO_4 ?
(b) Qual quantidade de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ é formada?
(c) Qual quantidade do reagente em excesso sobra após a reação se completar?

(a) Determinação do reagente limitante: a partir da equação química balanceada química balanceada:

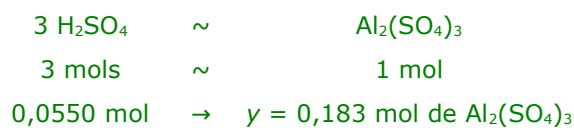


pode-se estabelecer a relação estequiométrica entre os reagentes:

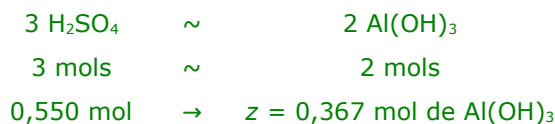


Como está presente na reação apenas 0,550 mol de H_2SO_4 , conclui-se que este é o reagente limitante.

(b) Da relação estequiométrica:



(c) De acordo com o item (a), o reagente em excesso será o Al(OH)_3 , de modo que:



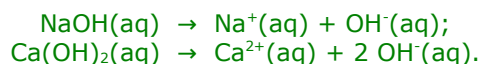
Portanto, restará: $n_{\text{Al(OH)}_3} = (0,450 - 0,367) \text{ mol} = 0,083 \text{ mol de Al(OH)}_3$.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

2ª QUESTÃO [1,5]:

Os hidróxidos dos metais alcalinos e dos metais alcalinos terrosos são bases fortes e em água podem ser consideradas como totalmente dissociadas. Considerando o enunciado, há diferença entre o pH de uma solução aquosa contendo 0,028 mol/L de NaOH e uma solução de Ca(OH)₂ na mesma concentração? Justifique sua resposta.

(a) O NaOH se dissocia em H₂O fornecendo um íon OH⁻, enquanto o Ca(OH)₂ se dissocia fornecendo 2 íons OH⁻ por unidade de base (ou seja, neste caso a concentração de íons OH⁻ será o dobro da concentração da base).



De acordo com isto, os cálculos de pH das duas soluções fornece:

* Para o NaOH: $[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = 0,028 \text{ mol/L} \rightarrow \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0,028) = 1,55$
 $\text{pH} + \text{pOH} = 14 \rightarrow \text{pH} = 14 - 1,55 \rightarrow \text{pH} = 12,45.$

* Para o Ca(OH)₂: $[\text{Ca(OH)}_2] = \frac{1}{2}[\text{OH}^-] \rightarrow [\text{OH}^-] = 2 \times 0,028 \text{ mol/L} \rightarrow \text{pOH} = -\log(0,056) = 1,25$
 $\text{pH} + \text{pOH} = 14 \rightarrow \text{pH} = 14 - 1,25 \rightarrow \text{pH} = 12,75.$

De acordo com os cálculos, há uma pequena diferença nos valores de pH.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

3ª QUESTÃO [1,5]:

Certos elementos químicos emitem luz de cor específica quando queimados. Os químicos podem utilizar tal informação para determinar se certos elementos estão presentes em uma amostra. Algumas frequências características para alguns elementos são:

Elemento	Frequência (Hz)	Elemento	Frequência (Hz)
Ag	$9,14 \times 10^{14}$	Fe	$8,06 \times 10^{14}$
Au	$1,12 \times 10^{15}$	K	$7,41 \times 10^{14}$
Ba	$6,59 \times 10^{14}$	Mg	$1,05 \times 10^{15}$
Ca	$7,10 \times 10^{14}$	Na	$5,09 \times 10^{14}$
Cu	$9,24 \times 10^{14}$	Ni	$8,78 \times 10^{14}$

(a) Determine quais elementos emitem na região do visível. (b) Qual elemento emite radiação de energia mais alta, e qual emite radiação de energia mais baixa? (c) Ao ser queimada, uma amostra de composição desconhecida emite radiação de comprimento de onda 455 nm. Qual destes elementos está na amostra?

Dados: $c \approx 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $h \approx 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$. Região visível: entre 400 nm e 750 nm.

(a) Pode-se determinar os limites de frequência da região visível a partir da relação entre o comprimento de onda λ e a frequência ν : $\nu = c/\lambda \leftrightarrow \lambda = c/\nu$. Portanto:

$$\nu_{\min} = \frac{c}{\lambda_{\max}} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{750 \times 10^{-9} \text{ m}} \approx 4,00 \times 10^{14} \text{ Hz} ,$$

$$\nu_{\max} = \frac{c}{\lambda_{\min}} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{400 \times 10^{-9} \text{ m}} \approx 7,50 \times 10^{14} \text{ Hz} \rightarrow \text{Estão nesta faixa: Ba, Ca, K e Na.}$$

Alternativamente, pode-se calcular os comprimentos de onda associados a cada frequência listada na tabela. Por exemplo, para a Ag:

$$\lambda_{\text{Ag}} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{9,14 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 3,28 \times 10^{-7} \text{ m} = 328 \text{ nm} .$$

Analogamente:

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Elemento	Comprimento de onda (nm)
Ag	328	Fe	372
Au	268	K	405
Ba	455	Mg	286
Ca	423	Na	589
Cu	325	Ni	342

Portanto, emitem na região do visível: Ba, Ca, K e Na. (b) A relação entre frequência ν e energia E da radiação (por fóton) é: $E = h\nu$, ou seja, quanto maior a frequência maior a energia. Portanto, o elemento que emite radiação de energia mais alta é o Au (fora da região visível), e o que emite radiação de energia mais baixa é o Na (na região visível). (c) O elemento em questão é o Ba.

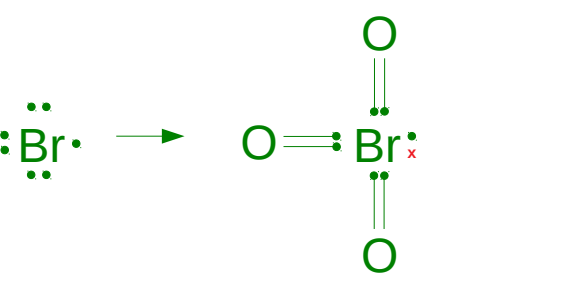
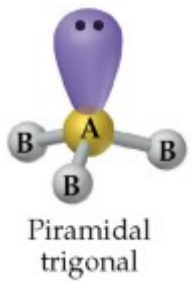
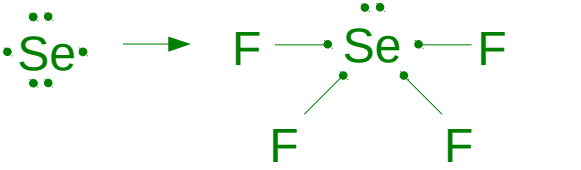
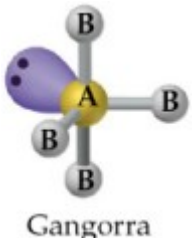
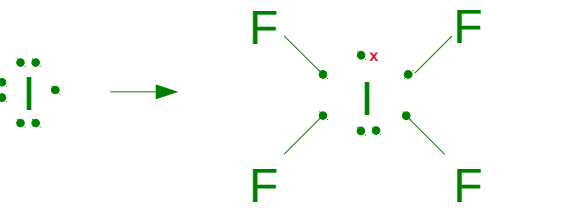
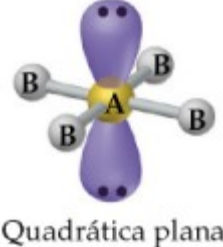
CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

4ª QUESTÃO [1,5]:

Determine (i) o arranjo, (ii) a geometria e (iii) a polaridade das seguintes moléculas: (a) BrO_3^- , (b) SeF_4 e (c) ICl_4^- . Verifique a tabela periódica em anexo para obter os dados necessários.

A partir da configuração eletrônica, obtém-se, dos elétrons mais externos (camada de valência), os *símbolos de Lewis*, dos quais se pode escrever (i) a *estrutura de Lewis* das moléculas, o que possibilita derivar o arranjo de orbitais a partir do modelo VSEPR, (ii) determinar a geometria a partir da distribuição espacial prevista para os átomos e (iii) utilizar as eletronegatividades (qualitativas, em função da posição dos átomos na tabela periódica) para prever a polaridade molecular:

- (a) Arranjo: Tetraédrico → Geometria: Pirâmide Trigonal → Polaridade: Polar.
(b) Arranjo: Bipirâmide Trigonal → Geometria: Gangorra → Polaridade: Polar.
(c) Arranjo: Octaédrico → Geometria: Quadrática Plana → Polaridade: Apolar.

<p>(a)</p>  <p>4 domínios → Arranjo: Tetraédrico</p>	<p>(b)</p>  <p>Piramidal trigonal</p> <p>Polar</p>
 <p>5 domínios → Gangorra</p>	 <p>Gangorra</p> <p>Polar</p>
 <p>6 domínios → Quadrada Plana</p>	 <p>Quadrática plana</p> <p>Apolar</p>

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

5ª QUESTÃO [1,5]:

Considere a seguinte reação: $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$. Determine (a) ΔG_r a 1,0 bar e 298 K. (b) Determine a constante de equilíbrio K a 298 K e (c) estime o seu valor a 308 K (indique a aproximação utilizada nesta estimativa).

Dados: $\Delta H_f^0(\text{SO}_3) = -395,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (1 bar, 298 K)
 $\Delta H_f^0(\text{SO}_2) = -296,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $S^0(\text{SO}_3) = 256,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$;
 $S^0(\text{SO}_2) = 248,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$;
 $S^0(\text{O}_2) = 205,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$;
 $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Sob pressão e temperatura constantes (levando em conta que $\Delta H_f^0(\text{O}_2) = 0$, por definição):

(a)

$$\Delta H_r = \Delta H_f(\text{SO}_3) - \Delta H_f(\text{SO}_2) - \frac{1}{2}\Delta H_f(\text{O}_2)$$
$$= [(-395,7) - (-296,8) - \frac{1}{2}(0)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -98,9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} .$$

$$\Delta S_r = S^0(\text{SO}_3) - S^0(\text{SO}_2) - \frac{1}{2}S^0(\text{O}_2)$$
$$= [(256,8) - (248,1) - \frac{1}{2}(205,0)]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1} = -93,8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1} .$$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r$$
$$= -98,9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (298\text{K})(-93,8 \times 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}) = -70,9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} .$$

(b)

$$K(298\text{K}) = e^{-\Delta G_r/RT} = e^{+70,9 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} / (8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1})(298\text{K})} = 2,68 \times 10^{12} .$$

(c)

$$K_1(298\text{K}) = e^{-\Delta G_r/RT_1} = e^{-(\Delta H_r - T_1 \Delta S_r)/RT_1} = e^{-\Delta H_r/RT_1} e^{+\Delta S_r/R}$$
$$K_2(308\text{K}) = e^{-\Delta G_r/RT_2} = e^{-(\Delta H_r - T_2 \Delta S_r)/RT_2} = e^{-\Delta H_r/RT_2} e^{+\Delta S_r/R} .$$

Se o intervalo de temperatura for pequeno: $\Delta H_r \approx \text{const}$ e $\Delta S_r \approx \text{const}$ (nota: mesmo neste caso $\Delta G_r = \text{variável}$), de modo que:

$$K_1(298\text{K}) = e^{-\Delta H_r/RT_1} e^{+\Delta S_r/R}, \quad K_2(308\text{K}) = e^{-\Delta H_r/RT_2} e^{+\Delta S_r/R}$$

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{e^{-\Delta H_r/RT_2} e^{+\Delta S_r/R}}{e^{-\Delta H_r/RT_1} e^{+\Delta S_r/R}} = e^{-\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow K_2 = K_1 e^{-\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$\therefore K(308\text{K}) = 2,68 \times 10^{12} e^{\frac{98,9 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{308\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right)} \approx 7,33 \times 10^{11} .$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

6ª QUESTÃO [1,0]:

A energia de ativação de determinada reação é de $65,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A reação será quantas vezes mais rápida a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ do que a $0 \text{ }^\circ\text{C}$? Dado: $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A partir da equação de Arrhenius:

$$v = k[A]^n, \quad k = Ae^{-E_a/RT}, \quad \Rightarrow \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)},$$

portanto, com $T_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$ e $T_2 = 50 \text{ }^\circ\text{C} = 323 \text{ K}$, tem-se:

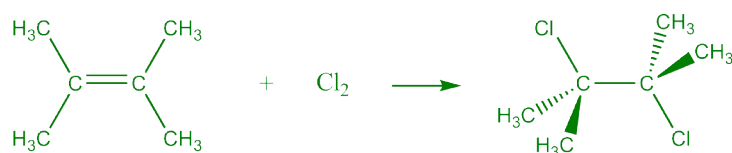
$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{65,7 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{323 \text{ K}} - \frac{1}{273}\right)} \approx 88,3 .$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

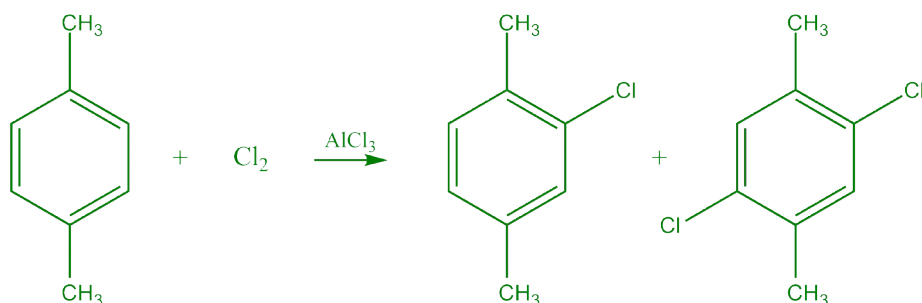
7ª QUESTÃO [1,5]:

Considere a reação de cloração dos compostos orgânicos: 2,3-Dimetil-2-buteno e o *p*-Dimetilbenzeno. Como estes dois compostos se comportam diante desta reação? Na sua resposta ilustre os comentários com as estruturas de todos os compostos envolvidos, incluindo os produtos obtidos, bem como as equações reacionais envolvidas.

Composto 1:



Composto 2:



- Para o primeiro composto ocorre uma reação de adição eletrofílica, halogenação de alcenos, com formação de um único produto dihalogenado.
- Para o segundo composto ocorre uma reação de substituição eletrofílica, halogenação de aromáticos, sendo possível a formação de mais de um produto.

PERIODIC CHART OF THE ELEMENTS

IA IIA IIIA IVB VB VIB VIIB VIII IB IIB IIIA IVA VA VIA VIIA GASES INERT

1	H																	2	He																
	1.00797																		4.0026																
3	Li	4	Be																	10	Ne														
	6.939		9.0122																		20.183														
11	Na	12	Mg																	17	Ar														
	22.9898		24.312																		39.948														
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
	39.102		40.08		44.956		47.90		50.942		51.996		54.9380		55.847		58.9332		58.71		63.54		65.37		69.72		72.59		74.9216		78.96		79.909		83.80
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
	85.47		87.62		88.905		91.22		92.906		95.94		(99)		101.07		102.905		106.4		107.870		112.40		114.82		118.69		121.75		127.60		126.904		131.30
55	Cs	56	Ba	*57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
	132.905		137.34		138.91		178.49		180.948		183.85		186.2		190.2		192.2		195.09		196.967		200.59		204.37		207.19		208.980		(210)		(222)		
87	Fr	88	Ra	†89	Ac	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	?	111	?	112	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	
	(223)		(226)		(227)		(261)		(262)		(265)		(262)		(265)		(266)		(271)		(272)		(277)												

Numbers in parenthesis are mass numbers of most stable or most common isotope.

Atomic weights corrected to conform to the 1963 values of the Commission on Atomic Weights.

The group designations used here are the former Chemical Abstract Service numbers.

* Lanthanide Series

58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
	140.12		140.907		144.24		(147)		150.35		151.96		157.25		158.924		162.50		164.930		167.26		168.934		173.04		174.97

† Actinide Series

90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr
	232.038		(231)		238.03		(237)		(242)		(243)		(247)		(247)		(249)		(254)		(253)		(256)		(256)		(257)