

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 2020.1)

DATA: ____/____/____

INÍCIO / TÉRMINO: 8:00 h / 12:00 h

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

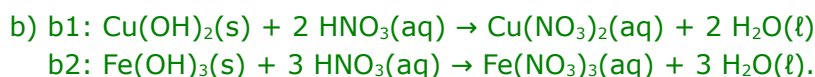
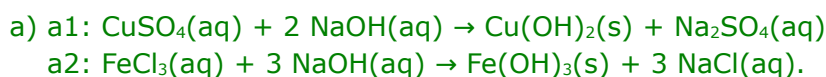
João Pessoa – PB
Outubro / 2019

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

1ª QUESTÃO [1,5]:

Uma mistura de CuSO_4 anidro e FeCl_3 com massa de 48,45 g é dissolvida em água e tratada com uma solução de NaOH em excesso. O precipitado formado (considere rendimento 100%) é separado por filtração e, a seguir, é tratado com ácido nítrico a $126 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. São necessários 400 cm^3 deste ácido para dissolver todo o precipitado.

- Escreva a(s) equação(ões) química(s) balanceada(s) que representa(m) as reações envolvidas no tratamento com NaOH .
- Escreva a(s) equação(ões) química(s) balanceada(s) que representa(m) a dissolução do precipitado com ácido nítrico.
- Determine as massas (em g) de CuSO_4 anidro e de FeCl_3 presentes na mistura.



c) Massa de ácido nítrico usada para dissolver os precipitados:

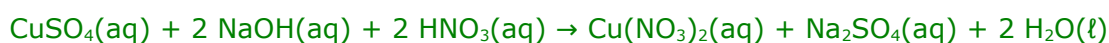
$$c_{\text{HNO}_3} = \frac{m}{V} = 126 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} = \frac{m}{0,400 \text{ L}} \Rightarrow m = 50,4 \text{ g}$$

$$M_{\text{CuSO}_4} = 159,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M_{\text{FeCl}_3} = 162,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M_{\text{HNO}_3} = 63,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

$$48,4 \text{ g} = m_{\text{CuSO}_4} + m_{\text{FeCl}_3}; x = m_{\text{FeCl}_3}$$

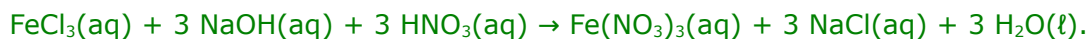
$$50,4 \text{ g} = m_{\text{HNO}_3} \text{ (que dissolve Cu(OH)}_2) + m_{\text{HNO}_3} \text{ (que dissolve FeCl}_3); y = m_{\text{HNO}_3}$$

Somando as equações a1 e b1, tem-se:



1 mol CuSO_4 159,6 g	2 mols HNO_3 $2 \times 63,0 \text{ g}$
(48,45 - x)g	(50,4 - y)g

Somando as equações a2 e b2, tem-se:



1 mol FeCl_3 162,5 g	3 mols HNO_3 $3 \times 63,0 \text{ g}$
x	$y \rightarrow y = 1,16 x$

Da substituição desta última equação na anterior:

$$48,45 - x = 50,4 - (1,16 x) \therefore x = m_{\text{FeCl}_3} = 32,8 \text{ g} \rightarrow m_{\text{CuSO}_4} = 15,7 \text{ g}$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

2ª QUESTÃO [1,5]:

Dadas as constantes de dissociação ácida (K_a) ou básica (K_b) das seguintes substâncias, sob 25 °C: Fenol (C_6H_5OH), $K_a = 1 \times 10^{-10}$, e Anilina ($C_6H_5NH_2$), $K_b = 7 \times 10^{-10}$, teça considerações através de cálculos sobre o pH de soluções aquosas destas duas substâncias na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

		H_2O			
	C_6H_5OH	\rightleftharpoons	$C_6H_5O^-$	+	H^+
Início:	10^{-4} M		0		0
Varição:	-x		+x		+x
Equilíbrio:	$(10^{-4} - x)M$ $\approx 10^{-4} \text{ M}$		x		x

$$K_a = \frac{[C_6H_5O^-][H^+]}{[C_6H_5OH]} \approx \frac{x^2}{10^{-4}} = 1 \times 10^{-10} \Rightarrow x \approx 10^{-7} \text{ M} .$$

$$pH = -\log[H^+] \Rightarrow pH \approx 7,00 \quad (\text{um pouco menor que } 7).$$

		H_2O			
	$C_6H_5NH_2$	\rightleftharpoons	$C_6H_5NH_3^+$	+	OH^-
Início:	10^{-4} M		0		0
Varição:	-x		+x		+x
Equilíbrio:	$(10^{-4} - x)M$ $\approx 10^{-4} \text{ M}$		x		x

$$K_b = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]} \approx \frac{x^2}{10^{-4}} = 7 \times 10^{-10} \Rightarrow x \approx \sqrt{7} \times 10^{-7} \text{ M} .$$

$$pOH = -\log[OH^-] \Rightarrow pOH \approx 6,57 \Rightarrow pH + pOH = 14 \Rightarrow pH \approx 7,43 .$$

Conclusão: não existem diferenças relevantes entre os pHs das duas soluções.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

3ª QUESTÃO [1,0]:

Os fornos de micro-ondas utilizam radiação eletromagnética para aquecer os alimentos. As micro-ondas são absorvidas pela umidade no alimento, o que provoca o seu aquecimento. Suponha que a radiação tenha comprimento de onda de 11,2 cm. Quantos fótons são necessários para aquecer 200 mL de água de 23 °C para 60 °C?

Dados: $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $c_s(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$.

$$\varepsilon_{\text{fóton}} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})}{(11,2 \times 10^{-2} \text{ m})} = 1,78 \times 10^{-24} \text{ J}$$

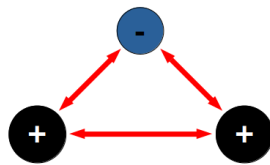
$$q_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} c_s(\text{H}_2\text{O}) \Delta T = \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}} c_s(\text{H}_2\text{O}) \Delta T = (\dots)(\dots)(\dots)(\dots) = 3,09 \times 10^4 \text{ J}$$

$$= N \varepsilon_{\text{fóton}} \Rightarrow N = \frac{q_{\text{H}_2\text{O}}}{\varepsilon_{\text{fóton}}} = 1,74 \times 10^{28} \text{ fótons} = 2,88 \times 10^4 \text{ mol de fótons} .$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

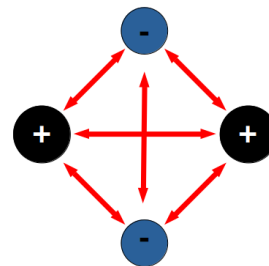
4ª QUESTÃO [1,5]:

A energia total da molécula H_2^+ é a soma da energia cinética média \bar{K}_e do seu único elétron com a energia potencial média \bar{V}_{Ne} devida à atração entre os núcleos e o elétron e a energia potencial média \bar{V}_{NN} devida à repulsão entre os núcleos. Considere a molécula H_2 , a qual contém dois elétrons. (a) Qual(is) termo(s) de energia cinética e/ou potencial médias está(ão) presente(s) no caso da molécula neutra e que não aparece(m) na espécie de carga positiva? (b) Este(s) termo(s) contribui(em) para aumentar ou diminuir a energia do H_2 em relação à do H_2^+ ? Justifique.



$$\begin{aligned}\bar{K}_e &> 0 \\ \bar{V}_{NN} &> 0 \\ \bar{V}_{Ne} &< 0 \text{ (média sobre 1 e}^- \text{)}\end{aligned}$$

$$E_{\text{tot}}^{(1)} = \bar{K}_e + \bar{V}_{NN} + \bar{V}_{Ne} < 0$$



$$\begin{aligned}\bar{K}_e &> 0 \\ \bar{V}_{NN} &> 0 \\ \bar{V}_{Ne} &<< 0 \text{ (média sobre 2 e}^- \text{)} \\ \bar{V}_{ee} &> 0\end{aligned}$$

$$E_{\text{tot}}^{(2)} = \bar{K}_e + \bar{V}_{NN} + \bar{V}_{ee} + \bar{V}_{Ne} < E_{\text{tot}}^{(1)} < 0$$

(a) No caso do H_2 há um termo de energia potencial média \bar{V}_{ee} devida à repulsão elétron-elétron.

Alternativamente: Caso a descrição da interação seja realizada por partícula, pode-se dizer que há dois termos novos: a energia potencial média \bar{V}_{ee} devida à repulsão elétron-elétron e a energia potencial média $\bar{V}_{Ne}^{(2)}$ devida à atração entre os núcleos e o segundo elétron.

(b) A contribuição deste termo de energia potencial é positiva, devido ao produto de duas cargas de mesmo sinal. Por se tratar de um termo repulsivo, esta contribuição, presente na espécie neutra H_2 , contribui para aumentar a energia total.

Alternativamente: Caso a descrição da interação seja realizada por partícula, pode-se dizer que dos dois termos novos, a energia potencial média \bar{V}_{ee} , devida à repulsão elétron-elétron, é positiva (repulsiva), e a energia potencial média $\bar{V}_{Ne}^{(2)}$, devida à atração entre os núcleos e o segundo elétron, é negativa (atrativa).

Nota #1: No entanto, o termo atrativo médio \bar{V}_{Ne} entre os dois elétrons e os núcleos (de contribuição mais negativa para a energia total que a devida a um único elétron) mais do que compensa este termo adicional repulsivo, de modo que, em relação ao H_2^+ , a energia do H_2 é mais negativa.

Nota #2: Alternativamente, caso a descrição da interação seja realizada por partícula, a soma dos dois termos atrativos torna a energia do H_2 mais negativa que a do H_2^+ , apesar do termo de repulsão elétron-elétron.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

5ª QUESTÃO [1,5]:

Considere um sistema formado por dois recipientes, separados por uma válvula, e que contém, cada um, 10,0 g de He ($M_{\text{He}} = 4,003 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e 10,0 g de O_2 ($M_{\text{O}_2} = 31,999 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ambos a 1,50 bar e 120 °C. Quando a válvula é aberta os dois gases podem se misturar. (a) Calcule o ΔS total para a mistura resultante. (b) A mistura é espontânea? Justifique.

Dados: 1 bar = 10^5 Pa, $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$, $R = 8,314 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{sis}} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$.

(a) Como os diferentes gases estão nas mesmas condições de temperatura e pressão, ocupam volumes diferentes:

$$V_i^{(\text{He})} = \frac{nRT}{p_i} = \left(\frac{m_{\text{He}}}{M_{\text{He}}}\right) \frac{RT}{p_i} = \left(\frac{10,0\text{g}}{4,003\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\right) \frac{(8,314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1})(273+120)\text{K}}{1,50 \times 10^5\text{Pa}} \left(\frac{10^3\text{L}}{1\text{m}^3}\right) = 54,4\text{L}$$

$$V_i^{(\text{O}_2)} = \frac{nRT}{p_i} = \left(\frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}}\right) \frac{RT}{p_i} = \left(\frac{10,0\text{g}}{31,999\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\right) \frac{(8,314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1})(273+120)\text{K}}{1,50 \times 10^5\text{Pa}} \left(\frac{10^3\text{L}}{1\text{m}^3}\right) = 6,81\text{L}$$

$$V_f = V_i^{(\text{He})} + V_i^{(\text{O}_2)} = 61,2\text{L} .$$

Como não há reação, a temperatura (assim como a pressão total), após a mistura, permanece constante. Portanto, como o processo é isotérmico, tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{tot}} &= \Delta S_{\text{He}} + \Delta S_{\text{O}_2} = n_{\text{He}} R \ln\left(\frac{V_f^{(\text{He})}}{V_i^{(\text{He})}}\right) + n_{\text{O}_2} R \ln\left(\frac{V_f^{(\text{O}_2)}}{V_i^{(\text{O}_2)}}\right) = R \left[n_{\text{He}} \ln\left(\frac{V_f^{(\text{He})}}{V_i^{(\text{He})}}\right) + n_{\text{O}_2} \ln\left(\frac{V_f^{(\text{O}_2)}}{V_i^{(\text{O}_2)}}\right) \right] \\ &= (8,314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \left[\left(\frac{10,0\text{g}}{4,003\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\right) \ln\left(\frac{61,2}{54,4}\right) + \left(\frac{10,0\text{g}}{31,999\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\right) \ln\left(\frac{61,2}{6,81}\right) \right] \\ &= +8,15\text{J}\cdot\text{K}^{-1} . \end{aligned}$$

(b) A mistura é espontânea pois $\Delta S_{\text{tot}} > 0$.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

6ª QUESTÃO [1,5]:

Os seguintes dados foram obtidos para a reação de decomposição do N_2O_5 em CCl_4 , a 45°C ;

t/s	$[\text{N}_2\text{O}_5]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0	2,33
184	2,08
319	1,91
526	1,67
867	1,36

Sabe-se que a reação é de primeira ordem global. Determine o valor da constante de velocidade k .

Neste caso:

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 e^{-kt} \Rightarrow \ln\left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}\right) = -kt \Rightarrow k = -\frac{1}{t} \ln\left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}\right)$$

$$k^{(1)} = -\frac{1}{184\text{s}} \ln\left(\frac{2,08}{2,33}\right) = 6,17 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$$

$$k^{(2)} = -\frac{1}{319\text{s}} \ln\left(\frac{1,91}{2,33}\right) = 6,23 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$$

$$k^{(3)} = -\frac{1}{526\text{s}} \ln\left(\frac{1,67}{2,33}\right) = 6,33 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$$

$$k^{(4)} = -\frac{1}{867\text{s}} \ln\left(\frac{1,36}{2,33}\right) = 6,21 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$$

$$\bar{k} = \frac{k^{(1)} + k^{(2)} + k^{(3)} + k^{(4)}}{4} = 6,24 \times 10^{-4} \text{s}^{-1} .$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

7ª QUESTÃO [1,5]:

O composto orgânico 3,3-Dimetil-1-penteno reage com água em meio ácido e na ausência de peróxidos, levando a mistura de dois produtos A e B. Quando a mistura é oxidada leva a formação de um único produto, C. Mostre as estruturas dos compostos A, B e C.

