

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 2017.2)

DATA: ____/____/____

INÍCIO / TÉRMINO: 8:00 h / 12:00 h

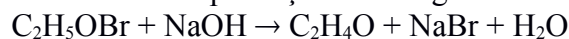
CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____ RG (Nº / Órgão Emissor): _____

João Pessoa – PB
Maio/2017

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

1ª QUESTÃO:

(1,0 ponto) Óxido de etileno, C_2H_4O , um fumegante conhecido, é sintetizado pela reação do 2-bromoetanol, C_2H_5OBr , com hidróxido de sódio. Quantos gramas de 2-bromoetanol seriam consumidos na produção de 383 g de óxido de etileno, com rendimento de 88,1%?



Como o Rendimento Percentual é de 88,1 %, é necessário calcular o rendimento teórico, considerando que o rendimento real será de 383 g de C_2H_4O :

$$Rend. Percentual = \frac{Rend. Real}{Rend. Teórico} \times 100\%$$

$$88,1 = \frac{383}{Rend. Teórico} \times 100\% \Rightarrow Rend. Teórico = 435 \text{ g de } C_2H_4O.$$

Considera-se as massas molares dos compostos:

$M(C_2H_4O) = 44,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $M(C_2H_5OBr) = 125 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Calcula-se:

$$n(C_2H_4O) = \frac{m}{M} = \frac{435 \text{ g}}{44,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 9,86 \text{ mols de } C_2H_4O.$$

Como 1 mol de C_2H_5OBr reage com 1 mol de C_2H_4O , serão consumidos 9,86 mols de C_2H_5OBr .

$$m(C_2H_5OBr) = n \cdot M = 9,86 \text{ mols} \times 125 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 1233 \text{ g}$$

Obs: outras formas de resolução foram consideradas na correção, desde que os conceitos de estequiometria e a avaliação do rendimento tenham sido avaliados.

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

2ª QUESTÃO:

(1,0 ponto) O que está errado na seguinte afirmação: “No modelo mecânico quântico, o elétron é representado como uma partícula em uma órbita ao redor do núcleo, como um planeta está em órbita ao redor do sol”. Explique.

A frase apresentada acima está melhor relacionada com o modelo atômico de Bohr, que só é aplicado a átomos monoelétrônicos.

Considerando o modelo mecânico quântico, o primeiro ponto de falha na afirmação está em definir o elétron simplesmente como uma *partícula*. De acordo com **de Broglie**, toda partícula tem comportamento de onda. Além disso, de acordo com o **Princípio de Incerteza de Heisenberg**, é impossível determinar com precisão a posição e a velocidade de uma partícula subatômica, simultaneamente, o que está em desacordo com a afirmação “*uma partícula em uma órbita ao redor do núcleo, como planeta em órbita ao redor do sol*”.

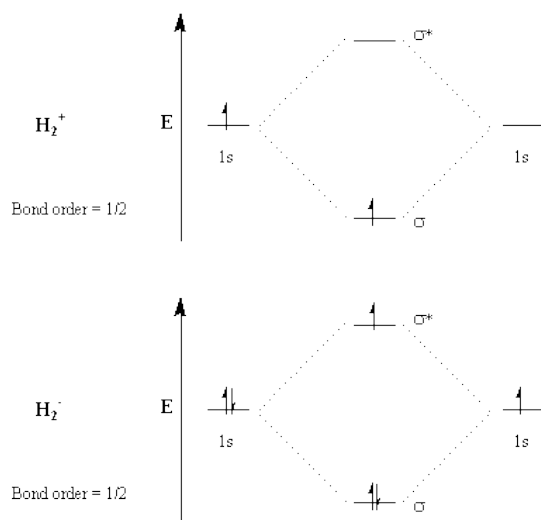
Schrödinger, na elaboração do seu modelo atômico, considerou que o elétron se comporta como onda, sendo esse comportamento modelado matematicamente pela função de onda (ψ), calculada a partir da Equação de Schrödinger, $H\psi = E\psi$. A probabilidade de encontrar o elétron em uma região é proporcional ao valor de ψ^2 . Com isso, a órbita definida em torno do núcleo é substituída pelo conceito de orbital e a eletrosfera pode ser melhor pensada como uma nuvem eletrônica, trazendo uma grande diferenciação do modelo atômico de Bohr.

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

3ª QUESTÃO:

Considere os íons H_2^+ e H_2^- . (a) (0,2 pontos) Desenhe seus diagramas de níveis de energia e as suas configurações eletrônicas em termos de seus orbitais moleculares (OM). (b) (0,4 pontos) Suponha que o íon seja excitado pela luz para que um elétron se mova de um OM de baixa energia para um de alta. Você espera que o íon H_2^+ no estado excitado fique estável ou se desintegre? Explique. (c) (0,4 pontos) Você esperaria o mesmo comportamento para o H_2^- ? Explique.

(a)



(b) Ao excitar o elétron do íon H_2^+ do orbital ligante para o orbital antiligante, o íon irá se desintegrar. Isso ocorre porque o elétron deixará de ocupar um nível de menor energia (orbital molecular (OM) ligante) em relação aos átomos e passará a ocupar um nível de maior energia (OM antiligante). Cabe ressaltar que o orbital ligante possui um aumento de densidade eletrônica entre os núcleos, de modo que um elétron nesse orbital é atraído por ambos os núcleos, fortalecendo a ligação. Por sua vez, o orbital antiligante possui um plano nodal entre os núcleos, de modo que um elétron nesse orbital é fortemente excluído da região internuclear.

(c) Para o íon H_2^- , espera-se o mesmo comportamento. Apesar de esse íon apresentar 2 elétrons no orbital ligante, ao excitar um desses elétrons para o orbital antiligante, ocorrerá um enfraquecimento da ligação porque haverá apenas 1 elétron no orbital ligante e 2 elétrons no orbital antiligante.

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

4ª QUESTÃO:

Explique as seguintes afirmações: (a) (0,7 pontos) Compostos iônicos com alto caráter covalente tendem a ser menos solúveis em água que compostos com baixo caráter covalente; (b) (0,8 pontos) Apesar de as ligações covalentes serem, normalmente, mais fortes que as ligações iônicas, compostos iônicos têm, em geral, pontos de ebulição mais elevados e pressões de vapor mais baixas do que compostos covalentes.

(a) A solubilidade de compostos iônicos está relacionada com a solvatação (no caso da água, hidratação) dos íons por moléculas do solvente. No caso da água, envolve a atração entre o dipolo positivo do H_2O (localizado sobre os átomos de H) e os ânions, além da atração entre o dipolo negativo do H_2O (localizado sobre o átomo de O) e os cátions. Desse modo, quanto maior o caráter iônico da ligação, mais fácil será a atração com as moléculas da água e maior será a solubilidade. Além disso, compostos iônicos com alto caráter covalente (caracterizados por uma maior concentração da nuvem eletrônica entre os átomos) possuem uma ligação mais forte e menor polaridade, dificultando a quebra da ligação, em especial pela ação de atração com os dipolos das moléculas de H_2O .

(b) A mudança de estado físico líquido-gás e sólido-gás contempla diferentes aspectos para um composto iônico e para um composto covalente.

Um composto iônico é formado pela ligação iônica entre cátions e ânions, ou seja, pela forte atração eletrostática entre íons de carga oposta. Além disso, esses compostos formam uma rede tridimensional de cátions e ânions, em que ocorre uma maximização dos cátions ao redor dos ânions e vice-versa. A mudança de estado físico envolve a quebra das ligações químicas com a redução da atração eletrostática entre cátions e ânions.

Por sua vez, compostos covalentes apresentam uma forte ligação química dentro da molécula, ou seja, entre os átomos, sendo essas moléculas unidas umas às outras por forças intermoleculares, que podem ser do tipo dipolo-dipolo, London ou ligações de hidrogênio. Nesses compostos, a mudança de estado físico envolve a quebra da força intermolecular, que possui uma magnitude significativamente menor que uma atração eletrostática. Por esse motivo, em geral, compostos iônicos possuem ponto de ebulição mais elevado e pressão de vapor mais baixa que compostos covalentes.

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

5ª QUESTÃO:

(1,5 pontos) Um assunto muito relevante na sociedade moderna é o uso de biocombustíveis nos automóveis em substituição à tradicional gasolina. Um biocombustível bastante utilizado no Brasil é o etanol ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$) produzido da cana de açúcar. Um dos pontos importante para um combustível é a sua eficiência na geração de calor. Essa eficiência pode ser medida pela quantidade de combustível (em L) que é necessária para se gerar uma determinada quantidade de calor (em kJ). Vamos assumir que a gasolina seja composta exclusivamente por n-octano (C_8H_{18}). Use os dados de densidade do n-octano = $0,703 \text{ g mL}^{-1}$, densidade do etanol = $0,789 \text{ g mL}^{-1}$, entalpia de combustão molar do n-octano = $-5.430 \text{ kJ mol}^{-1}$ e entalpia de combustão molar do etanol = $-1.366 \text{ kJ mol}^{-1}$ para encontrar qual o volume de etanol é necessário para gerar a mesma quantidade de calor que 1L de n-octano e dizer qual dos dois combustíveis é mais eficiente.

$$\begin{aligned} 1000 \text{ mL} (n\text{-octano}) * 0,703 \frac{\text{g}}{\text{mL}} &= 703 \text{ g} \frac{(n\text{-octano}) * 1 \text{ mol}}{114 \text{ g}} \\ &= 6,167 \text{ mol} \frac{(n\text{-octano}) * -5430 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 33.485,0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Em seguida, deseja-se saber qual o volume de etanol que gera essa mesma quantidade de calor quando é queimado.

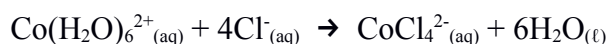
$$\begin{aligned} 33.485,0 \frac{\text{kJ} * 1 \text{ mol}}{1.366,0 \text{ kJ}} &= 24,51 \text{ mol} \frac{(\text{etanol}) * 46 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1.127,61 \frac{\text{g} * 1 \text{ mL}}{0,789 \text{ g}} \\ &= 1.429,16 \text{ mL} = 1,42916 \text{ L} (\text{etanol}) \end{aligned}$$

Assim, 1L (n-octano):1,43L (etanol) geram a mesma quantidade de calor quando queimados. Portanto, a gasolina é um combustível mais eficiente.

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

6ª QUESTÃO:

Cloreto de cobalto, CoCl_2 , quando em solução aquosa apresenta uma coloração rosa pálida, devido à formação do complexo hexa-hidratado $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Quando esse complexo é dissolvido em meio ácido o equilíbrio se estabelece através de um processo endotérmico, e forma o CoCl_4^{2-} , que apresenta uma coloração azul intenso. A equação química de equilíbrio representa o que foi falado.



Pelo fato de o reagente e o produto terem colorações bem diferentes, pode-se inferir qual o componente está presente em maior proporção quando o equilíbrio é estabelecido. Caso o equilíbrio seja estabelecido com iguais proporções de ambos os componentes coloridos, então, observa-se uma cor intermediária, que no caso é o violeta.

(1,0 ponto) Com essas informações, preveja a cor da solução, quando a solução vai sendo continuamente aquecida e deixada atingir o equilíbrio em cada aumento de temperatura. Explique sua resposta.

(0,5 pontos) Considerando que o H_2O é um ligante mais forte que o Cl^- , e as magnitudes relativas de Δ , explique a cor de cada complexo.

(Primeira parte): Essa questão é sobre equilíbrio químico e como a temperatura afeta a constante de equilíbrio da reação. Como dados é informado que a reação é endotérmica e as cores das substâncias que estão presente nos reagentes e produtos.

É sabido que a temperatura afeta a constante de equilíbrio da reação, assim o candidato deve usar a equação de van't Hoff para encontrar se as novas constantes de equilíbrio serão sempre maiores que 1,0 ou serão sempre menores que 1,0. Vejamos:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H_r}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad \text{equação de van't Hoff}$$

Com a informação que $\Delta H_r > 0,0\text{kJ/mol}$ e que sucessivamente se está aumentando a temperatura da solução ($T_2 > T_1$), o sinal do lado direito da igualdade será sempre positivo. Isso resulta em que $K_2 > K_1$. A expressão geral para a constante de equilíbrio pode ser vista pela equação abaixo:

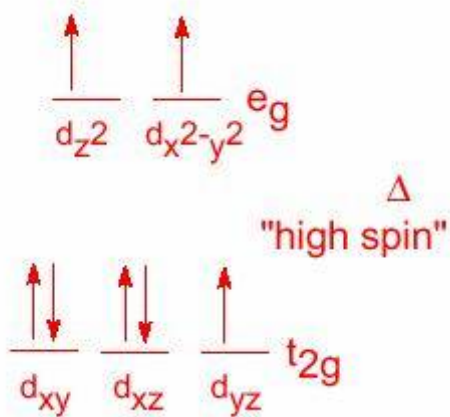
$$K = \frac{[\text{Produtos}]}{[\text{Reagentes}]} = \frac{[\text{CoCl}_4^{2-}]}{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{Cl}^-]^4}$$

Sendo $K_2 > K_1$, implica em que o equilíbrio será estabelecido, quando a temperatura aumenta, produzindo cada vez mais $\text{CoCl}_4^{2-}(\text{aq})$. Então, com o contínuo aumento de temperatura, sempre permitindo o sistema entrar em equilíbrio, a solução se tornará cada vez mais de coloração azul intenso.

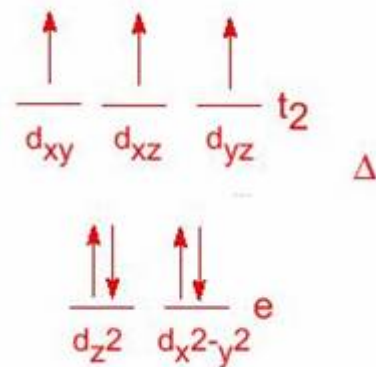
(Segunda parte): A cor desses complexos está relacionada com a transição d-d, na qual o elétron é excitado de um orbital d, para outro orbital d. Essa transição leva à absorção de radiação em uma determinada região do espectro visível, de modo que se observa a cor complementar, ou seja, os comprimentos de onda da radiação não absorvida.

Para o íon livre, os orbitais d são degenerados, ou seja, possuem a mesma energia. Quando esses íons (incluindo o Co^{2+}) são colocados em um campo octaédrico, ocorre um desdobramento do campo ligante, formando os orbitais t_{2g} (de menor energia) e e_g (de maior energia), sendo as energias proporcionais à repulsão gerada pelos ligantes, considerados uma carga pontual negativa. Para o $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, o *splitting* é ainda maior pois o H_2O é um ligante mais forte. Por sua vez, ao ser colocado em um campo tetraédrico, como no caso do CoCl_4^{2-} , o desdobramento ocorre de forma inversa, sendo o orbitais t_2 de maior energia e e , de menor energia. Além disso, o desdobramento será menor porque a repulsão ligante – orbital será menor. Para o caso do Cl^- , deve ser considerado, ainda, que o ligante é mais fraco.

Como o valor de Δ no $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ é maior, a energia absorvida na transição eletrônica é maior (região do azul) e a cor observada é rosa. Por sua vez, o menor valor de Δ no CoCl_4^{2-} gera uma absorção de menor energia (região do laranja) e a cor observada é azul.



Níveis de energia em complexo octaédrico



Níveis de energia em complexo tetraédrico

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

7ª QUESTÃO:

(1,5 pontos) Os óxidos de nitrogênio (NO_x) estão presentes em grande quantidade no ar das cidades porque são gerados pelo escapamento dos milhões de automóveis. Um desafio muito grande é desenvolver automóveis que consigam emitir menos NO_x e como consequência poluir menos o meio ambiente. Para isso é importante entender o comportamento dos NO_x em alta temperatura. A decomposição do óxido nítrico, NO , em N_2 e O_2 é uma reação muito estudada no desenvolvimento de novos catalisadores. Essa reação é de segunda ordem e apresenta constante de velocidade de $0,0796 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 737°C e $0,0815 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 947°C . A partir desses dados, calcule a energia de ativação para essa reação.

Para resolver essa questão o candidato deve usar a equação de Arrhenius para duas temperaturas diferentes:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad \text{Equação de Arrhenius para duas temperaturas}$$

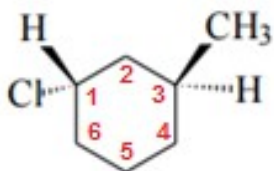
$$\ln\left(\frac{0,0815}{0,0796}\right) = \frac{E_a}{8,3145} \left[\frac{1}{737+273,15} - \frac{1}{947+273,15} \right]$$

$$E_a = \frac{8,3145 * 0,024}{1,704 * 10^{-4}} = 1,171 * 10^3 \text{ J} = 1,171 \text{ kJ}$$

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

8ª QUESTÃO:

(1,0 ponto) Atribua a configuração para os centros de quiralidade (carbonos quirais) e dê o nome correto IUPAC para o composto mostrado abaixo:



O ponto chave para a resolução da questão é determinar a configuração R ou S para cada carbono quiral. A resposta para a configuração para os centros de quiralidade é 1S, 3S. O nome IUPAC para o composto deve incorporar a configuração, portanto, **(1S, 3S)-1-cloro-3-metilciclo-hexano**.

Banco de dados: $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$

PERIODIC CHART OF THE ELEMENTS

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIA GASES	INERT GASES	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 1.00797	He 4.0026																
Li 6.939	Be 9.0122																
Na 22.9898	Mg 24.312																
K 39.102	Ca 40.08	Sc 44.956	Ti 47.90	V 50.942	Cr 51.996	Mn 54.9380	Fe 55.847	Co 58.9332	Ni 58.71	Cu 63.54	Zn 65.37	Ga 69.72	Ge 72.59	As 74.9216	Se 78.96	Br 79.909	Kr 83.80
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.905	Zr 91.22	Nb 92.906	Mo 95.94	Tc (99)	Ru 101.07	Rh 102.905	Pd 106.4	Ag 107.870	Cd 112.40	In 114.82	Sn 118.69	Sb 121.75	Te 127.60	I 126.904	Xe 131.30
Cs 132.905	Ba 137.34	*57 La 138.91	Hf 178.49	Ta 180.948	W 183.85	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.09	Au 196.967	Hg 200.59	Tl 204.37	Pb 207.19	Bi 208.980	Po (210)	At (210)	Rn (222)
Fr (223)	Ra (226)	†89 Ac (227)	Rf (261)	Db (262)	Sg (266)	Bh (262)	Hs (265)	Mt (266)	? (271)	? (272)	? (277)						

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

† Actinide Series													
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99				
Th 232.038	Pa (231)	U 238.03	Np (237)	Pu (242)	Am (243)	Cm (247)	Bk (247)	Cf (249)	Es (254)	Fm (253)	Md (258)	No (256)	Lr (257)

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.